

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
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	435	40
2004.9. ～ 2005.8.	2005	402	44
2005.9. ～ 2006.8.	2006	340	21

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思われる）。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（今回は案分論文数基準に変更）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。なお、最新版ではこれまでのように単純な引用度指数¹⁾ではなく、著者の所属数で案分することで一つの論文を二重、三重に数えないように操作した引用度数（ここでは案分引用度数と呼んで以前のものと区別する）が報告されている。分子科学研究所のような大学共同利用機関では大学の研究者との共同研究が多く、著者所属数で案分されると論文数などの数値が低めに出る傾向があると思われる。なお、今回から岡崎国立共同研究機構単位ではなく分子科学研究所単位で集計されるようになった。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 2007」, 朝日新聞社, pp. 222-229 (2006).

表1 日本の大学等の分野別論文案分引用度指数
分野：化学（2000—2004）²⁾

順位	大学等	案分論文数	案分引用度指数
1	東京大学	2553.0	126.0
2	首都大学東京	360.9	124.9
3	京都大学	3047.8	122.6
	名古屋大学	1249.1	122.6
5	分子科学研究所	437.3	120.8
6	千葉大学	673.8	120.6
7	東北大学	2163.7	118.1
8	大阪市立大学	472.9	116.9
9	北海道大学	1458.0	116.6
10	大阪大学	2465.4	115.5
11	九州大学	1574.8	112.9
12	東京理科大学	774.9	112.5
13	東京工業大学	2494.6	107.1
14	慶應義塾大学	628.0	106.5
15	筑波大学	610.1	106.4

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) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応
- b) 元素の特性を利用した分子設計と反応
- c) ナノサイズ分子の分子理論と量子化学計算

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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として有用である。このために、フラレーンの内部空間に捕獲された金属原子やクラスターの位置と回転運動の制御と機能化、外部修飾による金属内包フラレーンの反応性、フラレーン骨格に空孔を作ることによる分子の貯蔵、IPR 則（Isolated pentagon rule）を満足しない新しい金属内包フラレーン、金属内包フラレーンとクラウンエーテル類とのホストゲスト錯体と応用、金属内包フラレーンと電子供与体の相互作用によるスピン位置交換システム、外部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、有機芳香族化合物とカーボンナノチューブの選択的相互作用に及ぼす分子サイズと配向、化学修飾の度合いによるカーボンナノチューブの電子制御、有機ケイ素化合物とのハイブリッドによるカーボンナノチューブの発光、カーボンナノチューブの内径とサイズ変化による電子特性、ボロンと窒素を骨格にもつナノチューブのフッ素ドーピング、等を理論と計算で明らかにして実験と共同して解明した。
- b) 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の宝庫である。このために、リンやゲルマニウムの超原子価化合物、高高い置換基に保護されたゲルマニウム-ゲルマニウム三重結合化合物のユニークな構造と反応、スズを骨格に含む新しい化合物の芳香族性等を明らかにして、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。
- c) ナノサイズの分子の精度の高い量子化学計算の高速化と汎用化には大きな進展が望まれている。現在、密度汎関数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、非共有結合相互作用を簡便に取り込める分子軌道法の代表である MP2（second-order Møller Plesset perturbation）法のエネルギー計算の高速並列アルゴリズムを昨年度開発したが、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の新しいアルゴリズムの開発とプログラムの作成を行った。また、大きい分子のエネルギー計算に有用なラプラス変換 MP2 法の並列プログラムの作成および極めて高精度なエネルギー計算を可能にする新しい量子モンテカルロ法の開発を開始している。

B-1) 学術論文

- K. ISHIMURA, P. PULAY and S. NAGASE**, “A New Parallel Algorithm of MP2 Energy Calculations,” *J. Comput. Chem.* **27**, 407–413 (2006).
- Y. SUGIYAMA, T. SASAMORI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH**, “Synthesis and Properties of a New Kinetically Stabilized Digermine: New Insights for a Germanium Analogue of an Alkyne,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1023–1031 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE**, “Computational Modelling for the Clustering Degree in the Saturated Steam and the Water-Containing Complexes in the Atmosphere,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **97**, 415–423 (2006).
- 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 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. WAELECHLI, N. MIZOROGI, S. NAGASE and K. M. KADISH**, “Analysis of Lanthanide-Induced NMR Chemical Shifts of the $\text{Ce}@C_{82}$ Anion,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1400–1401 (2006).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Synthesis and Structural Characterization of Endohedral Pyrrolidinodimetallofullene: $\text{La}_2@C_{80}(\text{CH}_2)_2\text{NTrt}$,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1402–1403 (2006).
- Z. SLANINA, Z. CHEN, P. V. R. SCHLEYER, F. UHLIK, X. LU and S. NAGASE**, “ $\text{La}_2@C_{72}$ and $\text{Sc}_2@C_{72}$: Computational Characterizations,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 2231–2234 (2006).
- J. KOBAYASHI, K. GOTO, T. KAWASHIMA, M. W. SCHMIDT and S. NAGASE**, “Reactivity of 1-Hydro-5-Carbaphosphatane Based on Tautomerization between Pentavalent Phosphorane and Trivalent Cyclic Phosphonite,” *Chem. Eur. J.* **12**, 3811–3820 (2006).
- J. LU, D. WANG, S. NAGASE, M. NI, X. ZHANG, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, Y. ZHOU and W. N. MEI**, “Evolution of the Electronic Properties of Metallic Single-Walled Nanotubes with the Degree of CCl_2 Covalent Functionalization,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 5655–5658 (2006).
- Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Stability Computations for $\text{Ba}@C_{74}$ Isomers,” *Chem. Phys. Lett.* **422**, 133–136 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Computations of the Energetics of $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ Isomers,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **14**, 57–65 (2006).
- G. FRENKING, A. KRAPP, S. NAGASE, N. TAKAGI and A. SEKIGUCHI**, “Comment on Disproving a Silicon Analog of an Alkyne with the Aid of Topological Analyses of the Electronic Structure and Ab Initio Molecular Dynamics Calculations,” *ChemPhysChem* **7**, 799–800 (2006).
- J. LU, S. NAGASE, X. ZHANG, D. WANG, M. NI, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Z. GAO, D. YU, H. YE, W. N. MEI and Y. ZHOU**, “Selective Interaction of Larger or Charge-Transfer Aromatic Molecules with Metallic Single-Wall Carbon Nanotubes: Critical Role of the Molecular Size and Orientation,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5114–5118 (2006).
- Z. SLANINA, S. -L. LEE, F. UHLIK, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Excited Electronic States and Relative Stabilities of C_{80} Isomers,” *Int. J. Quantum Chem.* **106**, 2222–2228 (2006).

- Y. MATSUNAGA, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE and K. M. KADISH, "NMR Study of $\text{La}@\text{C}_{82}$ (Ad) Anion," *ITE Lett. Batt. New Tech. Med.* **7**, 43–49 (2006).
- L. FENG, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Q. PIAO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of a Bisadduct of $\text{La}@\text{C}_{82}$," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5990–5991 (2006).
- Y. IIDUKA, T. WAKAHARA, K. NAKAJIMA, T. TSUCHIYA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, " ^{13}C NMR Spectroscopic Study of Scandium Dimetallofullerene, $\text{Sc}_2@\text{C}_{84}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$," *Chem. Commun.* 2057–2059 (2006).
- Z. SLANINA, P. PULAY and S. NAGASE, " H_2 , Ne, and N_2 Energies of Encapsulation into C_{60} Evaluated with the MPWB1K Functional," *J. Chem. Theory Comput.* **2**, 782–785 (2006).
- T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO, N. MIZOROGI, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "Host-Guest Complexation of Endohedral Metallofullerene with Azacrown Ether and Its Application," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6699–6703 (2006).
- M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of Stannaindenyl Anions and a Dianion," *Organometallics* **25**, 2967–2971 (2006).
- L. FENG, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Q. PIAO, Y. MAEDA, Y. LIAN, T. AKASAKA, E. HORN, K. YOZA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "The Bingel Monoadducts of $\text{La}@\text{C}_{82}$: Synthesis, Characterization, and Electrochemistry," *Chem. Eur. J.* **12**, 5578–5586 (2006).
- K. IWANAGA, J. KOBAYASHI, T. KAWASHIMA, N. TAKAGI and S. NAGASE, "Syntheses, Structures, and Reactions of Heptacoordinate Trihalogermanes Bearing a Triarylmethyl-Type Tetradentate Ligand," *Organometallics* **25**, 3388–3393 (2006).
- L. LAI, W. SONG, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE, M. NI, W. N. MEI, J. LIU, D. YU and H. YE, "Structural and Electronic Properties of Fluorinated Boron Nitride Nanotubes," *J. Phys. Chem. B* **110**, 14092–14097 (2006).
- T. WAKAHARA, Y. IIDUKA, O. IKENAGA, T. NAKAHODO, A. SAKURABA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Characterization of the Bis-Silylated Endofullerene $\text{Sc}_3\text{N}@\text{C}_{80}$," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9919–9925 (2006).
- M. SAITO, M. SHIMOSAWA, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Dimetallostannafluorenes," *Chem. Lett.* 940–941 (2006).
- S. -I. IWAMATSU, C. M. STANISKY, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, N. MIZOROGI, S. NAGASE and S. MURATA, "Carbon Monoxide inside an Open-Cage Fullerene," *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 5337–5340 (2006).
- T. TSUCHIYA, H. KURIHARA, K. SATO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. SHIMIZU, N. KAMIGATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Supramolecular Complexes of $\text{La}@\text{C}_{82}$ with Unsaturated Thiocrown Ethers," *Chem. Commun.* 3585–3587 (2006).
- T. ADACHI, S. MATSUKAWA, M. NAKAMOTO, K. KAJIYAMA, S. KOJIMA, Y. YAMAMOTO, K. -Y. AKIBA, S. RE and S. NAGASE, "Experimental Determination of the $n_{\text{N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{P-O}}$ Interaction Energy of O-Equatorial C-Apical Phosphanes Bearing a Primary Amino Group," *Inorg. Chem.* **45**, 7269–7277 (2006).

- Y. MAEDA, Y. SATO, M. KAKO, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, J. LU, S. NAGASE, Y. KOBORI, T. HASEGAWA, K. MOTOMIYA, K. TOHJI, A. KASUYA, D. WANG, D. YU, Z. GAO, R. HAN and H. YE, “Preparation of Single-Walled Carbon Nanotubes—Organosilicon Hybrids and Their Enhanced Field Emission Properties,” *Chem. Mater.* **18**, 4205–4208 (2006).
- Y. MAEDA, M. KANDA, M. HASHIMOTO, T. HASEGAWA, S. KIMURA, Y. LIAN, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. OKAZAKI, Y. HAYAMIZU, K. HATA, J. LU and S. NAGASE, “Dispersion and Separation of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12239–12242 (2006).
- T. SASAMORI, E. MIEDA, N. NAGAHORA, K. SATO, D. SHIOMI, T. TAKUI, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, “One-Electron Reduction of Kinetically Stabilized Dipnictenes: Synthesis of Dipnictene Anion Radicals,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12582–12588 (2006).
- N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Do $\text{Eu}@C_{82}$ and $\text{Gd}@C_{82}$ Have an Anomalous Endohedral Structure?” *Chem. Phys. Lett.* **431**, 110–112 (2006).
- T. WAKAHARA, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, T. NAKAHODO, G. M. A. RAHMAN, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, “ $\text{La}@C_{72}$ Having a Non-IPR Carbon Cage,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14228–14229 (2006).
- T. TSUCHIYA, K. SATO, H. KURIHARA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, T. KATO and S. NAGASE, “Spin-Site Exchange System Constructed from Endohedral Metallofullerenes and Organic Donors,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14418–14419 (2006).
- T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, Y. LIAN, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Selective Extraction and Purification of Endohedral Metallofullerene from Carbon Soot,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 22517–22520 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, “Computed Structures of Two Known $\text{Yb}@C_{74}$ Isomers,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 12860–12863 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- Z. SLANINA, F. UHLIK and S. NAGASE, “Computations on $\text{Ba}@_{74}$ and $\text{Yb}@C_{74}$,” *NANOTECH 2006—Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA*, pp. 657–660 (2006).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, “Fullerenic Systems for Nanoscience: Computational Screening Illustrated on $\text{X}@C_{74}$ Metallofullerenes,” *EUROPEAN NANO SYSTEMS 2006—Proceedings of the ENS 2006 Conference, Paris*, pp. 450–455 (2006).

B-3) 総説、著書

- 若原考次、赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの化学修飾」, *現代化学* **5**, 51–56 (2006).
- 赤坂 健、永瀬 茂, 「金属内包フラーレンの構造」, *日本結晶学会誌* **48**, 230–235 (2006).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Interesting Bonding and Structures in Large Molecules,” XIIth International Congress of Quantum Chemistry (ICQC), Kyoto (Japan), May 2006.

S. NAGASE and N. TAKAGI, “Effects of Bulky Groups on the Triple Bonding in RE≡ER (E = Si, Ge, Sn) and the Short Ga–Ga Distance in Na₂[RGaGaR],” Core-to-Core Symposium on Main Group Element Chemistry, Tokyo (Japan), August 2006.

永瀬 茂, 「分子理論と計算化学の展開」, 次世代スーパーコンピューティングシンポジウム2006, 東京, 2006年9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.

The First Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 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.

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.

Theochem, Editorial Board.

B-8) 他大学での講義、客員

大阪大学大学院, 講義「ナノ分子系の量子化学計算」, 2006年6月16日.

城西大学大学院理学研究科, 集中講義「有機物質設計特論」, 2006年7月18-20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

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).

特定領域研究(A),「ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能」,永瀬 茂(2006年-2009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。

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～2006 年 3 月 31 日）＊）

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：非断熱遷移状態理論を構築し，Zhu-Nakamura (ZN) 公式を組み込んだ。これを電子移動に応用し，Marcus の公式を改良する新公式を作ることに成功した。また，ZN 公式を活用して，古典的に許されない遷移も取り扱え，しかも，現実の大次元系に適用出来るように古典軌道ホップ法を一般化した。
- b) 化学動力学のレーザー制御：半古典的最適制御理論を構築し，多次元系の制御を可能ならしめた。また，フォトリズム系の解析を行い，2 次チャープによる励起過程の高効率化と円錐交差での遷移の高効率化を行うレーザー制御法を提唱した。
- c) 多次元トンネルの理論の構築と応用：我々が構築した理論をビニルラディカルに適用し，実験との良い一致を得て，理論の正しさを確認した。
- d) 分子機能の開発を目指して：上述のフォトリズム機能の制御に加えて，非断熱トンネル現象を利用して，炭素 5 員環に水素を透過させる可能性を解明した。

B-1) 学術論文

H. YAMADA, K. YOKOYAMA, Y. TERANISHI, A. SUGITA, T. SHIRAI, M. AOYAMA, Y. AKAHANE, N. INOUE, H. UEDA, K. YAMAKAWA, A. YOKOYAMA, M. KAWASAKI and H. NAKAMURA, "Selective Transition to the Closely-Lying States Cs ($7D_{3/2}$) and Cs ($7D_{5/2}$) by Femtosecond Laser Pulses," *Phys.Rev. A* **72**, 063404 (5 pages) (2005).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Ab Initio Nonadiabatic Quantum Dynamics of Cyclohexadiene/Hexatriene Ultrafast Photoisomerization," *J. Chem. Phys.* **124**, 084313 (13 pages) (2006).

P. OLOYEDE, G. V. MIL'NIKOV and H. NAKAMURA, "Generalized Trajectory Surface Hopping (TSH) Method Based on the Zhu-Nakamura Theory," *J. Chem. Phys.* **124**, 144110 (2006).

G. V. MIL'NIKOV, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Tunneling Splitting of Energy Level and Rotational Constants in the Vinyl Radical C_2H_3 ," *J. Phys. Chem. A* **110**, 5430–5435 (2006).

S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Atomic Hydrogen Transmission through Five-Membered Carbon Ring by the Mechanism of Nonadiabatic Tunneling," *Chem. Phys.* **324**, 721–732 (2006).

H. TAMURA, S. NANBU, T. ISHIDA and H. NAKAMURA, "Laser Control of Reactions of Photo-Switching Functional Molecules," *J. Chem. Phys.* **125**, 034307 (10 pages) (2006).

Y. ZHAO, W. LIANG and H. NAKAMURA, “Semiclassical Treatment of Thermally Activated Electron Transfer in the Intermediate to Strong Electronic Coupling Regime Under the Fast Dielectric Relaxation,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 8204–8212 (2006).

Y. ZHAO and H. NAKAMURA, “Electron Transfer Rate Uniformly Valid from Nonadiabatic to Adiabatic Regime Based on the Zhu-Nakamura Theory,” *J. Theor. Comput. Chem.* **5**, 1 (2006).

H. ZHANG, S. C. SMITH, S. NANBU and H. NAKAMURA, “HOCl Ro-Vibrational Bound-State Calculations for Nonzero Total Angular Momentum,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 5468–5474 (2006).

A. ISHKHANYAN and H. NAKAMURA, “Strong-Coupling Limit in Cold-Molecule Formation via Photoassociation or Feshbach Resonance through Nikitin Exponential Resonance Crossing,” *Phys. Rev. A* **74**, 063414 (9 pages) (2006).

A. ISHKHANYAN, J. JAVANAINEN and H. NAKAMURA, “Landau-Zener Transition in Photoassociation of Cold Atoms: Strong Interaction Limit,” *J. Phys. A* **39**, 14887 (2006).

H. NAKAMURA, “Dynamics of Nonadiabatic Chemical Reactions,” *J. Phys. Chem. A* **110**, 10929–10946 (2006).

B-4) 招待講演

H. NAKAMURA, “Nonadiabatic Molecular Dynamics and Molecular Functions,” 2nd Int. Conf. on Current Developments in Atomic, Molecular and Optical Physics with Applications, Delhi (India), March 2006.

H. NAKAMURA, 「非断熱遷移とトンネルの理論——古典的分子動力学の改善へ」, NAREGI ナノサイエンス実証研究 第4回公開シンポジウム(基調講演), 岡崎, 2006年4月.

H. NAKAMURA, 「化学動力学の理論的研究——反応の制御と機能の開発」, 原子衝突研究協会 第31回研究会(特別講演), 岡崎, 2006年8月.

H. NAKAMURA, “Comprehension and Control of Chemical Dynamics,” Inter. Conf. Quantum Chemistry, Kyoto, May 2006.

H. NAKAMURA, “WKB Theory of Tunneling Splitting in Polyatomic Molecules,” Int. Conf. Low Temp. Chem., Chernogolovka, August-September 2006.

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

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

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

ICPEAC (第21回)準備委員会委員, 運営委員会委員 (1999).

AISAMP (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).

Organizing Committee Member of 12-th ICPEAC (2006).

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 (1986.10-).

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

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

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

Journal of Physical Chemistry, Member of Advisory Board (2007-).

Chemical Physics Letters, Member of Advisory Editorial Board (2007-).

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 分子研総括責任者 (2002-2003).

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-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).

※) 2004年4月1日分子科学研究所長

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、反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 非平衡・非定常状態における分子の量子多体系ダイナミクス
- 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) 実在する分子系は通常、有限温度において周りの環境と相互作用していることが多く、必然的に分子系と周りの環境の間では熱的エネルギーの出入り（熱的揺らぎ）や電子のやり取り（電子数の揺らぎ）が起こり得る。我々のグループでは特に電子数の揺らぎを持つ分子、すなわち電子溜めと相互作用している分子系において引き起こされる量子多体系ダイナミクスの理論的解明を目標として研究を進めている。振動エネルギーや回転エネルギーの緩和過程に関しては多くの優れた研究例があるが、電子エネルギーの散逸に関する研究は、理論的にも実験的にもあまり行われていないのが現状である。例えば多電子系の場合、電子相関や可干渉性等の量子多体系特有の問題が露骨に現れること、また一般的に電子が関わる現象は非常に短い時間スケールで起こることが、散逸を含む多電子系ダイナミクスの研究を難しくしている大きな要因である。この研究課題には電子的揺らぎを取り込む問題と量子多体系ダイナミクスを記述する問題の2つが存在する。そこで我々は、各々の問題点に焦点を絞った課題を設定し研究を進めている。電子的揺らぎの研究においては、表面吸着分子系や電極反応を電子レベルで記述するための非平衡定常状態理論の開発とその方法論の適用を行っている。最近、表面吸着原子系を記述するための新しい方法論を開発した。この方法論では表面吸着原子系を有限サイズのクラスターで近似しているが、クラスターの端において適切な境界条件を課すことで半無限系であるはずの表面を正しく記述することに成功した。一方、量子多体系ダイナミクスの研究においては、レーザーパルス光により引き起こされる電子ダイナミクスの詳細な解明を時間依存密度汎関数理論に基づいて行った。最近の成果としては、リング状分子に円偏光レーザーパルスを照射することにより、効率的にリング内に電流を誘起し、同時に磁気モーメントを発生できることを示した。
- 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、裸の金属クラスターとは異なる化学的・物理的性質（例えば、線形・非線形光学応答、伝導性、磁性、触媒作用、化学反応性など）を示すことから基礎理学・応用科学両方の観点から盛んに研究されている。本研究では、チオラート分子によって保護された様々な金クラスターを対象として、その電子構造と光学的性質の解明を行った。特筆すべき成果としては、従来チオラート分子は金クラスターの表面を覆うような形で結合すると思われてきたが、我々の研究によると金原子と硫黄原子が1対1で結合した強固な Au-S ネットワークを形成し、このネットワーク構造が金チオラートクラスターの安定化の大きな要因であることを明らかにしたことである。

B-4) 招待講演

信定克幸, 「分子科学における量子多体系ダイナミクス」, 第13回理論化学シンポジウム, 神奈川, 2006年9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 (2005-2006).

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 (2005-2006).

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-2005年3月.

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2004年8月-2006年3月.

筑波大学計算科学研究センター共同研究員, 2006年6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-).

特定領域研究, 「エネルギー散逸を伴う電子ダイナミクスの理論と材料物性」, 信定克幸 (2006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回理学未来潮流グラント, 「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について明確な答えを出すことは現状では難しい。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、理論解析・数値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、最近、周りの環境と相互作用している分子系、特に電子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にも着手した。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) 溶液中の集团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) 蛋白質が選択的に結合したイオンを 3 次元 RISM 理論で検出：蛋白質によるリガンドの認識はその機能発現機構の中で極めて本質的プロセスである。本研究では人リゾチームの野生型と各種変異型による Na^+ , K^+ , Ca^{++} の選択的結合を 3 次元 RISM 理論によって「検出」した結果を報告した。

人リゾチームの野生型および Q86D 置換体はどのような正イオンも結合しないことが Kuroki-Yutani の X 線回折実験からすでに知られている。彼らは、同時に、A92D 置換体は Na^+ を結合するが Ca^{++} は結合せず、Q86D/A92D 置換体は Ca^{++} を結合するという報告を行っている。本研究では 3 次元 RISM 理論により電解質中の人リゾチームの野生型及び数種類の置換体の水和構造、イオン分布を計算した。その結果、野生型及び Q86D 置換体はイオンを結合せず、A92D と Q86D/A92D はイオンを結合することを再現した。これらイオン結合性のある置換体のもつ Na^+ 及び Ca^{++} の選択性についても定性的に実験結果を再現した。

本研究で報告した方法は水溶液中の溶質の分子種を変えるだけで、イオンチャネル、酵素反応、ドラッグデザインなど、分子認識に関わる多くの生理過程に容易に拡張することができる。本研究はその突破口を切開くものである。

[*J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12042 (2006) に既報]

- b) 不均一分子性液体の統計力学における新理論の提案：液体統計力学の確立された理論は密度相関関数に関する Ornstein-Zernike (OZ) 積分方程式の形式で与えられる。1960 年代初頭に一応の完成を見たこの理論は液体の物理的側面に主眼を置いたものであり、分子の個性やその変化を問題とする「化学現象」に対してはほとんど無力と言っても過言ではない。OZ 方程式を化学現象をも含む形式に定式化するにはふたつの拡張が必要であった。ひとつは分子の構造や電荷分布をあらわに取り入れること、他は液液や固液さらには蛋白質表面などの界面を考慮することである。この前者に関しては、1972 年に D. Chandler と H. Andersen が提案した RISM 理論によって、分子の幾何形状が考慮できるようになり、さらに 1981 年に F. Hirata と P. Rossky によって分子内の電荷分布が取り入れられたことによりほとんどすべての溶液内化学過程に適用できるようになった。しかしながら、この理論は本質的には液体の密度や濃度が均一であることを前提としており、例えば、液液界面のように密度や濃度の勾配があるような不均一系に適用することはできない。

本研究の目的は分子性液体の統計力学理論である RISM 理論を不均一系に一般化し、様々な界面での分子性液体に適用できる理論を構築することである。本研究では、まず、不均一系に一般化した RISM 方程式（不均一 RISM 方程式）の定式化を行った。次に「イオンの水和」を例にとり、不均一 RISM 理論の有効性を検証した。イオンの

水和に関しては、1957年にロシアのSamoilovが「正・負水和」モデルを、同時に米国のFrankおよびWenが「構造形成・破壊」モデルを提案しているが、これらは物理的にはほぼ同一のモデルである。本研究ではその構造的実態について検討を行った。

B-1) 学術論文

- R. ISHIZUKA and F. HIRATA, “Conformational Equilibria in Liquids Consisting of Small Chain Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **420**, 135–139 (2006).
- N. YOSHIDA and F. HIRATA, “A New Method to Determine Electrostatic Potential Around a Macromolecule in Solution from Molecular Wave Function,” *J. Comput. Chem.* **27**, 453–462 (2006).
- N. YOSHIDA, R. ISHIZUKA, H. SATO and F. HIRATA, “Ab Initio Theoretical Study of Temperature and Density Dependence of Molecular and Thermodynamic Properties of Water in the Entire Fluid Region: Autoionization Processes,” *J. Phys. Chem.* **110**, 8451–8458 (2006).
- A. E. KOBRYN, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Study of Anomalous Mobility of Polar Molecular Solutions by Means of the Site-Site Memory Equation Formalism,” *J. Mol. Liq.* **125**, 14–21 (2006).
- T. IMAI, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Hydration Structure and Thermodynamics of Protein Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Mol. Simulation* **32**, 817–824 (2006).
- T. IMAI, H. ISOGAI, T. SETO, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “Theoretical Study of Volume Changes Accompanying Xenon-Lysozyme Binding: Implication for Molecular Mechanism of Pressure Reversal of Anesthesia,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 12149–12154 (2006).
- T. IMAI, Y. HARANO, M. KINOSHITA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “A Theoretical Analysis on Hydration Thermodynamics of Proteins,” *J. Chem. Phys.* **125**, 024911 (7 pages) (2006).
- J. Y. LEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Conformational Equilibrium of 1,2-Dichloroethane in Water: Comparison of PCM and RISM-MP2 Methods,” *J. Phys. Chem.* **110**, 16018–16025 (2006).
- N. YOSHIDA, S. PHONGPHANPHANEE, Y. MARUYAMA, T. IMAI and F. HIRATA, “Selective Ion-Binding by Protein Probed with the 3D-RISM Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (communication)* **128**, 12042–12043 (2006).

B-4) 招待講演

- F. HIRATA, “Water Molecules Confined in a Cavity of Protein Detected by the 3D-RISM Theory,” JSPS Core-to-Core Program Seminar, “Pressure, hydration, and dynamics toward a new dynamic view of protein,” Okinawa, January 2006.
- F. HIRATA, “Relaxation and Dynamics in Liquids,” Sokendai Asian Winter School, Okazaki, February 2006.
- 平田文男, 「生体内化学過程を追求するための新しい理論的方法論の構築」, 「巨大計算手法の開発と分子・物質シミュレーション中核拠点の形成」第2回連携研究会, 岡崎, 2006年3月.
- 平田文男, 「分子性液体の統計力学が切り拓く『水と生体分子が織りなす生命現象の化学』」, 生物物理若手の会近畿支部セミナー「水と生命」, 姫路, 2006年3月.
- 平田文男, 「3D-RISM 理論が蛋白質研究にもたらした最近のブレークスルー」, 第4回ナノ学会シンポジウム「液体研究はナノテクノロジーのbreakthroughになり得るか」, 京都, 2006年5月.

F. HIRATA, "Recognition of Substrates by Protein in Solution: The First Step toward Enzymatic Reactions," ICQC2006 Satellite Symposium "Reactions in Solution and Biological Systems," Kyoto, May 2006.

平田文男, 『『生命』と『物質』の謎を解く鍵、『分子認識』』, 自然科学研究機構連携プロジェクト「自然科学における階層と全体」第3回シンポジウム, 箱根, 2006年7月.

平田文男, 「理論とシミュレーションで探る複雑・多体クーロン系」, 未来エネルギー研究会主催「若手のためのサマースクール」, 琵琶湖, 2006年8月.

平田文男, 「水溶液中のダイナミクス理論」, 日本物理学会シンポジウム「THz 関連領域のダイナミクスと光散乱」, 千葉大学, 2006年9月.

N. YOSHIDA, S. PHONPHANPNANEE and F. HIRATA, "Selective ion binding by human lysozyme studied by the statistical mechanical integral equation theory," International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE) 2006, Chania (Greece), October-November 2006.

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ら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。もし、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) 1次元 1/4 フィルド有機塩の光誘起電荷秩序融解ダイナミクス
- b) 二量化した1次元モット絶縁体の光誘起逆スピン・パイエルス転移過程
- c) 2次元 1/4 フィルド α 型および θ 型有機塩の電荷秩序に対する格子効果の違い
- d) 中性イオン性転移近傍の量子フォノンと結合した1次元電子状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1次元 1/4 フィリング系の有機塩 (EDO-TTF)₂PF₆ は低温で (0110) 型の電荷秩序をもつことが知られ、サイト・エネルギー変調型とトランスファー変調型の電子フォノン相互作用が効いている。光学伝導度の主な2つのピークは (0200) および (1010) への電荷移動励起によるもので、対応する励起状態の断熱ポテンシャルの形状は大きく異なり、光誘起融解ダイナミクスも異なる。古典的なフォノンと結合した厳密な多電子波動関数の発展を、時間依存シュレディンガー方程式を解くことで求めた。(0200) 励起ではトランスファーを変調する変位をまず小さくし、融解効率は2種類のフォノンの周波数比に大きく依存する。一方、(1010) 励起では両変位を同時に小さくし、融解効率はむしろ励起エネルギーに依存する。電荷秩序の光誘起融解にどちらの励起が効率的かはこれらの条件による。
- b) 1次元 1/2 フィリング系の有機錯体 K-TCNQ は室温でスピン・パイエルス相にあって、非磁性で二量化している。ダイマー内とダイマー間の電荷移動励起について、二量化ハバード模型を使って厳密対角化による数値計算と二量化の強い極限からの摂動計算を行った。ダイマー間励起で電子と正孔が離れるときにスピン交替が著しく減少し、断熱ポテンシャルは二量化を解くほうに下がり、光誘起融解を引き起こす。光照射でダイマー間電荷移動励起をした直後の光学伝導度に、荷電ダイマー内の励起によるギャップ内準位が存在する。これは格子緩和を必要としないので光照射後瞬時に現れ、実験結果と矛盾しない。
- c) 2次元 1/4 フィリング系の α 型および θ 型の BEDT-TTF 塩は低温で水平ストライプ型の電荷秩序をもつことが知られ、長距離クーロン斥力が主な起源とされている。しかしクーロン斥力だけでは異なる型の電荷秩序をもつこと、実際には電荷秩序転移に結晶構造の変化が伴うことなどから、電子格子相互作用の重要性を指摘してきた。しかし α 型と θ 型では格子との結合が同程度でも格子変位は大きく異なり、後者のほうがずっと大きい。異方的三角格子上の拡張ハバード模型にトランスファー変調型の相互作用を取り入れ、厳密対角化による少数系の数値計算、強結合極限からの摂動計算、無限系の有限温度を含めた平均場計算でこれを説明した。 α 型の結晶構造は高温でも対称性が低いために既に電荷不均化があるので、低温の電荷秩序に対する格子変位の寄与は小さい。
- d) 中性イオン性転移を示す交互積層型電荷移動錯体の中で、化学圧力効果などで相転移を零度付近に抑えたものでは、量子相転移が起こることと近傍で量子常誘電相が現れることを、量子スピン1の模型で説明してきた。しかし電子系としての誘電応答を議論するため、量子スピンで表現した量子フォノンと結合した1次元イオン性拡張ハバード模型の多体波動関数を数値的に厳密に求めた。フォノンの量子性を大きくすると、相転移が不連続から連続に変わり、イオン性相が抑制されることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and K. NASU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 011008 (8 pages) (2006).

K. YONEMITSU, “Interchain Coupling Effects on Photoinduced Phase Transitions between Neutral and Ionic Phases in an Extended Hubbard Model with Alternating Potentials and an Electron-Lattice Coupling,” *Phys. Rev. B* **73**, 155120 (7 pages) (2006).

N. MAESHIMA, K. OKUNISHI, K. OKAMOTO, T. SAKAI and K. YONEMITSU, “Possibility of Field-Induced Incommensurate Order in a Quasi-One-Dimensional Frustrated Spin System,” *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4819–4826 (2006).

N. MAESHIMA and K. YONEMITSU, “Dynamics of Photoexcited States in One-Dimensional Dimerized Mott Insulators,” *Phys. Rev. B* **74**, 155105 (11 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

B. HÜLSEN, F. X. BRONOLD, H. FEHSKE and K. YONEMITSU, “Phase Diagram of the Excitonic Insulator,” *Physica B* **378-380**, 267–268 (2006).

K. YONEMITSU, “Interchain-Coupling Effects on Photoinduced Neutral-Ionic Transition Dynamics in Mixed-Stack Charge-Transfer Complexes,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 499–502 (2006).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「分子性半導体／金属界面のキャリア輸送(理論)」, 日本物理学会第61回年次大会領域7シンポジウム「分子性半導体素子の新展開」, 松山大学, 2006年3月.

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Correlated Charge Transport through Mott-Insulator-Metal Interfaces,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2006), Dublin (Ireland), July 2006.

米満賢治, 「有機半導体における電子相関に依存した光誘起相転移ダイナミクス」, 日本物理学会2006年秋季大会領域5領域7合同シンポジウム「強相関電子系における光誘起相転移の超高速ダイナミクス」, 千葉大学, 2006年9月.

K. YONEMITSU, “Photoinduced Phase Transition Dynamics Depending on Correlations in Quasi-One-Dimensional Organic Systems,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU, “Quantum Paraelectricity near the Neutral-Ionic Critical Point,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

S. MIYASHITA and K. YONEMITSU, “Cooperative Effects of Electron Correlations and Lattice Distortions on Charge Ordering in 1/4-Filled-Band Organic Salt, θ -(BEDT-TTF)₂RbZn(SCN)₄,” Universite de Rennes 1, Rennes (France), October 2006.

米満賢治, 「光による秩序融解の理論：電荷移動／振動過程に依存するダイナミクス」, ナノ光制御による巨視的秩序形成と物性発現に関する研究会, 名古屋大学, 2006年12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7 (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).

Journal of the Physical Society of Japan, 編集委員 (2006-).

B-10) 外部獲得資金

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-2005年).

産学連携等研究費 (ナノ統合拠点ナノ電子系), 「光誘起集団電荷移動と伝導の制御」, 米満賢治 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

分子性物質を意図的に非平衡の環境下においたときの電子物性の変化や機能を理論的に研究している。そのなかで光誘起相転移とダイナミクスについて調べてきたが、光励起のしかたによって異なるダイナミクスがかなり明らかになってきた。特に、励起された荷電体の振舞いや、関わっている振動モードの周波数比に依存して、光誘起状態変化が巨視的なものになるかどうか、最終状態が大きく異なってくることが計算でみえてきた。また、電子間相互作用が優勢であっても格子との弱い結合が状況によっては電子状態に大きな影響を及ぼすこと、それは非平衡ダイナミクスで顕著になることもわかってきた。これはかつて平衡状態の電子物性で理解が進んできた、競合する相互作用のもたらす現象の非平衡への展開のなかで初めてみえてきたことである。相互作用の直接的な帰結である多電子と互いに結合したフォノンの協働性が量子統計力学の中でどう発現するかが問題となる。この協調的な運動が顕著になるコヒーレンスが量子の世界でどう振舞うかを追求する。

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：分子分光学、物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 先端的な近接場分光法の開発
- 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
- 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・分子集合体におけるナノ構造の観察と、特徴的な光学的性質、励起状態の（超）高速ダイナミクス等を探るための、近接場時間分解分光装置の開発を行い、並行して試料の測定を行っている。基本的な測定システムは既に3年程度前に完成し、光学像の横方向分解能は50 nm程度、時間分解能は100 fs以上を同時に実現している。現在は、更に短いレーザーパルスと空間位相変調による分散補償を導入した装置を開発中で、これにより金微粒子のプラズモンの緩和を、近接場領域で実時間で観測すること等が可能になると予測している。
- b) 所内外との共同研究として、鎖状ポルフィリン化合物や、LB膜を生成するポリジアセチレン系化合物、糖鎖とカーボンナノチューブの複合体等に関して、近接場分光法に基づいた研究を進行中である。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。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や近接場光照射による構造変化を分光学的に検討中である。糖鎖とカーボンナノチューブの複合体では、ナノチューブ単体では見られない特徴的な光学的性質を解析中である。
- 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。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見いだしていたが、これを更に確立し、またその理論的解釈について、所外との共同研究を行っている。金ナノロッドの超高速測定では特徴的な過渡吸収イメージが見られたが、これは励起光による電子温度の上昇によるものとして理論的に解釈することができた。
- 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。微粒子凝集体では、微粒子間の空隙に強い光電場増強があり、それが単分子レベルの表面増強ラマン散乱にかかわると言われていた。我々は近接場イメージングによって、初めて実験的にこれを実証することに成功した。また微粒子の形状・サイズと凝集状態による電場増強の違い、周囲のクロモフォア分子との相互作用に関しても研究している。近接場イメージングにより、微粒子の形状を一つ一つ特定した上で光電場の増強とその周囲の分子への効果を検討し、形状と電場増強の間の相関を見いだした。

B-1) 学術論文

K. IMURA, H. OKAMOTO, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Near-Field Imaging of Surface Enhanced Raman Active Sites in Aggregated Gold Nanoparticles,” *Chem. Lett.* **35**, 78–79 (2006).

K. IMURA, T. NAGAHARA and H. OKAMOTO, “Photoluminescence from Gold Nanoparticles Induced by Near-Field Two-Photon Absorption,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 023104 (3 pages) (2006).

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Reciprocity in Scanning Near-Field Optical Microscopy: Illumination and Collection Modes of Transmission Measurements,” *Opt. Lett.* **31**, 1474–1476 (2006).

K. IMURA, H. OKAMOTO, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Visualization of Localized Intense Optical Fields in Single Gold-Nanoparticle Assemblies and Ultrasensitive Raman Active Sites,” *Nano Lett.* **6**, 2173–2176 (2006).

B-3) 総説、著書

岡本裕巳、井村考平, 「動的近接場分光法による金ナノ微粒子のプラズモンのイメージング」, *レーザー研究* **34**, 224–229 (2006).

井村考平、岡本裕巳, 「貴金属微粒子の波動関数イメージングと動的近接場分光」, *分光研究* **55**, 161–172 (2006).

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-field imaging of optical field and plasmon wavefunctions in metal nanoparticles,” *J. Mater. Chem.* **16**, 3920–3928 (2006).

岡本裕巳, 「金属ナノ構造におけるプラズモン波動関数の近接場イメージング」, *プラズモンナノ材料の設計と応用技術*, 山田 淳 監修, シーエムシー出版, pp. 128–140 (2006).

B-4) 招待講演

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Ultrafast space-time resolved near-field microscopy of single gold nanorods,” The 4th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Hong-Kong (China), January 2006.

井村考平、岡本裕巳, 「金ナノロッド・ナノプレートのプラズモンモードイメージング」, レーザー学会学術講演会第26回年次大会, 大宮, 2006年2月.

岡本裕巳, 「プラズモンモードの光学的可視化とコヒーレンス」, 分子研研究会「凝縮系のコヒーレンス制御と超高速ダイナミクス」, 岡崎, 2006年3月.

岡本裕巳, 「ナノの世界まで光で見えてしまう近接場光学」, 自然科学研究機構+立花隆シンポジウム「見えてきた! 宇宙の謎。生命の謎。能の謎。科学者が語る科学最前線」, 東京, 2006年3月.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Ultrafast Near-Field Spectroscopy on Spatiotemporal Coherence of Elementary Excitations in Nanostructures,” KAKENHI International Symposium on “Molecular Nano Dynamics,” Osaka (Japan), June 2006.

岡本裕巳、井村考平, 「金属ナノ微粒子系のプラズモン波動関数と局在光電場のイメージング」, ナノオプティクス研究グループ第15回研究討論会, 浜松, 2006年7月.

H. OKAMOTO, K. IMURA, M. K. HOSSAIN and M. KITAJIMA, “Near-Field Imaging of SERS-Active Hot Spots on Metal-Nanoparticle Aggregates,” 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-field two-photon-induced photoluminescence and Raman scattering from single gold nanoparticles assemblies,” SERS-2006 (The 1st International Symposium on Surface-enhanced Raman scattering), Nishinomiya (Japan), August 2006.

岡本裕巳,「動的近接場分光法と波動関数イメージング」,2ICOE 研究集会「各種顕微鏡と極微細加工、操作で拓く新しい化学、工学、生物学」,京都,2006年9月.

岡本裕巳、井村考平,「金属微粒子系の光励起と近接場イメージング」,光化学討論会,仙台,2006年9月.

井村考平,「静的および動的近接場分光法による貴金属微粒子の波動関数イメージング」,分子構造総合討論会,静岡,2006年9月.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Dynamic near-field spectroscopy and imaging of plasmon-mode wavefunctions,” Indo-Japan Joint Workshop on New Frontiers of Molecular Spectroscopy, Kobe (Japan), September 2006.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Imaging of plasmon-mode wavefunctions and electric field distribution by near-field microscopy,” Annual Meeting of Korean Chemical Society, Kwangju (Korea), October 2006.

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, ナノオプティクス賞 (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 (2004-2006).

分子科学会 運営委員 (2006-).

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).

The Twentieth International Conference on Raman Spectroscopy (Yokohama), Local Organizing Committee (2006).

International Workshop on Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena (Okazaki), Local Organizing Committee (2006).

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-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-2005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-2005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-).

基盤研究(A),「ナノ微粒子系の波動関数と励起状態の動的挙動」,岡本裕巳(2006年-).

若手研究(A),「励起と検出の時空間を制御した時間分解近接場分光手法の構築」,井村考平(2006年-).

C) 研究活動の課題と展望

研究室の立ち上げがある程度の段階に達した2~3年前から,静的・動的近接場分光装置を用いた,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ている。有機分子系では所内外との共同研究も数件行い,他の方法では得難い情報が引き出せており,今後もこのような方向を一つの軸として行く。また金属微粒子に関しては波動関数や光電場の空間分布をイメージし,時間変化を追跡すると言う独自の研究領域を拓く事ができ,現在これを次のフェーズに発展させる段階に入っている。これが今後の研究の今一つの軸と考えている。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への展開を検討する。また時間分解近接場分光の時間分解能を格段に向上させ,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。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(特に光電場増強に基づく特性)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積極的に進める。近接場下での熱的分光法についても実験方法の開発を進める必要があると考えている。それらを実現するための,マンパワーの不足を解決する事も継続して努力しなければならない。

西 村 勝 之（助教授）（2006 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴、構造生物学

A-2) 研究課題：

- a) 分子配向を決定する新規固体 NMR 測定法の開発
- b) 固体高分解能 NMR 装置周辺機器の開発
- c) 生体脂質膜と相互作用するペプチドの構造物性解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 配向試料で試料発熱に敏感な試料に適切な ^1H 核、観測核の双方に低出力ラジオ波を用いた新規感度増強法、および分子配向決定法の開発を行った。本研究はこれまでに開発した原理を拡張、発展させたもので、観測核および試料発熱に敏感な ^1H 核でのラジオ波強度を有効に減少させながらも、必要性能を維持するものである。開発した感度増強法は既存の測定法と比較して必要なラジオ波出力を任意に減少させながらも最高で 1.6 倍の感度増強に成功した（学術論文投稿中）。分子配向決定法は ^1H -観測核間の磁気双極子相互作用と化学シフト異方性を軸とした 2 次元双極子磁場分離法として分類される方法であり、同様に低出力ラジオ波で十分な性能を達成した（*Chem. Phys. Lett.* **419**, 120–124 (2006) に既報）。本年度はこれらの量子力学的な考察を重点的に行い、平均ハミルトニアン理論に基づいて得た磁気双極子相互作用の解析解と数値解析シミュレーション結果の比較を行い、通常使用の実験変数内では完全な一致を示し、平均ハミルトニアン項から簡便にスケーリング因子を求められることを確認した（学術論文投稿準備中）。
- b) 当研究グループでの研究手段の中心的機器である固体 NMR 分光器は一般に極めて高価である。当研究グループではバリアン社製中古溶液 NMR 装置（9.4 T）を購入し、純正品とは全く異なる形での独自周辺機器を実装し固体高分解能 NMR 測定を可能にした。また上述の溶液 NMR 用のナローボアマグネットで使用可能な完全独自設計の固体 NMR 静止試料用 H-X 二重共鳴プローブ試作品を製作した。今後用途別の複数プローブ作成を考慮し製作単価抑制のため、高価な NMR メーカー製専用補修部品等を一切用いず、市販の規格品の非磁性金属材料を用いた製作を前提にプローブシェルの最適化設計した。温度調節用の圧縮空気をプローブ内に導入するガラスデュアーから完全に独自設計し、ヒーターの駆動電圧、抵抗値、熱電対の抵抗値の変更で日本電子社製、バリアン社製温度調節器の双方で使用可能な仕様とした。JMT 社製ワイドボア、Oxford 社製ナローボアマグネットで設置が可能なガイドも設計した。現在これらの設計を終了し、仮組みを行っている。また製作したプローブは市販の約 1/10 の製作単価で製造が可能であり、かつ実験目的に応じて検出コイル形状、内径、観測核側の共鳴周波数を任意に変更可能である。
- c) 脂質二重膜表面への結合したホルモンペプチド副腎皮質刺激ホルモン（ACTH）は脂質二重膜中の中性、酸性脂質のモル比に依存して、その立体構造および脂質膜への結合定数を変化させ、生体の中性、酸性脂質組成に近い組成比で結合定数の極大値を生じ、最も安定した単一構造をとることが、固体 NMR による二次構造解析、QCM 測定から判明した（学術論文投稿準備中）。上述のように中性、酸性脂質の混合比に応じてホルモンペプチドはその二次構造を変化させ、脂質への結合親和性の変化が生じると考えられる。全く異なる活性を持つ複数のペプチドホルモン、ACTH、色素胞刺激ホルモン（MSH）、 β -エンドルフィン、成長ホルモン抑制因子（ソマトスタチン 14）を

QCM 法を用いて系統的に変化させた中性／酸性脂質組成に対する結合定数を測定した。その結果、環状ペプチドホルモンのソマトスタチンを除き、各々のペプチドは、二次構造、および正味の側鎖電荷とは関係なく、結合定数の絶対値は異なるがどれもほぼ同様な中性／酸性脂質組成依存性を示し、特に中性、酸性脂質モル比 3:1 付近で結合定数が極大値を示すことが判明した（学術論文投稿準備中）。

B-1) 学術論文

K. NISHIMURA and A. NAITO, “Remarkable Reduction of RF Power by ATANSEMA and DATANSEMA Separated Local Field in Solid-State NMR Spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.* **419**, 120–124 (2006).

J. HU, R. FU, K. NISHIMURA, L. ZHANG, H. ZHOU, D. D. BUSATH, V. VIJAYYERGIYA and T. A. CROSS, “Histidines, Heart of the Hydrogen Ion Channel from Influenza A Virus: Toward an Understanding of Conductance and Proton Selectivity,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 6865–6870 (2006).

M. UMEYAMA, A. KIRA, K. NISHIMURA and A. NAITO, “Interactions of Bovine Lactoferricin with Acidic Phospholipid Bilayers and Its Antimicrobial Activity as Studied by Solid-State NMR,” *Biochim. Biophys. Acta* **1758**, 1523–1528 (2006).

B-3) 総説、著書

K. NISHIMURA and A. NAITO, “REDOR in Multiple SpinSystem,” in *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, Kluwer Academic (2006).

A. NAITO, S. TORAYA and K. NISHIMURA, “Nuclear Magnetic Resonance of Oriented Bilayer Systems,” in *Handbook of Modern Magnetic Resonance*, Kluwer Academic (2006).

B-5) 特許出願

特願 2006-294368, 「膜タンパク質レセプタ、リガンド相互作用の解析方法およびその検出素子」, 吉良 敦史、西村 勝之((株)アルバック), 2006年.

B-6) 受賞、表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会 若手ポスター賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本生物物理学会 分野別専門委員 (2004-).

日本核磁気共鳴学会 選挙管理委員 (2005).

学会誌編集委員

日本生物物理学会欧文誌 *Biophysics*, Advisory board (2005-).

B-10) 外部獲得資金

若手研究 (B), 「固体高分解能 NMR 新規手法の開発と生理活性ペプチドの膜結合構造の決定への適用」, 西村勝之 (2002年-2003年).

若手研究(B),「脂質膜結合生理活性ペプチド立体構造解析のための低発熱型固体NMR 測定法開発と適用」,西村勝之(2004年-2005年).

財団法人新世代研究所 研究助成,「生体含水試料のための低発熱型新規固体NMR ナノ構造解析法開発」,西村勝之(2005年).

C) 研究活動の課題と展望

2006年4月に着任し,ようやく1人での研究室立ち上げを終了した。生体分子や機能性材料を対象とした新規固体高分解能NMR 測定法を開発し,それらを用いた分子の構造,運動性の解析を行うことを研究グループの主テーマとしている。

2007年1月からの助手の着任,来年度のIMS フェロー着任で研究体制を確立し,研究が加速されることを期待している。

生体分子では特に膜タンパク質を対象とした構造解析手法の開発を中心に進行。本グループで開発する測定法は既存の固体NMRによる解析と異なり,膜タンパク質がその機能を発現する生理条件に近い完全水和条件下の脂質二重膜に結合,または貫通状態での動的立体構造の解析を目標としている。今後,特定の膜タンパク質の構造解析を通して,必要な測定法を随時開発し,固体NMRを用いた新しい生体分子の動的立体構造解析手法を開拓したい。

またさらに固体NMRの新しいアプリケーションを創出するための新規プローブの開発を含めて,周辺機器の開発を伴う固体NMR 測定法の開発も行っていく。今年度行った溶液NMRから固体NMR分光器への高機能化,および静止試料用プローブの開発はその礎となる。

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：表面磁性、X線分光学、磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性・磁気光学 Kerr 効果などの分光学的手法を用いた磁性薄膜・ナノロッドの表面磁性
- b) 超高速時間分解を視野に入れた紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発

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）、表面界面の磁性を効果的に測定できる磁気的第二高調波発生法（MSHG）などの分光学的手法を用いて、様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行ってきた。また、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。今年度のハイライトは、Cu(110)-(2×3)N 表面に自己組織化的に成長する数原子厚の Co ナノロッドの磁気特性評価である。これまで1原子ロッドや数 10nm 厚のロッドは研究されているが、1 nm 程度の太さのロッドは研究例がなかった。本研究により、Cu(110)-(2×3)N 上の 1.5 nm 厚の Co ロッドの磁気異方性は形状異方に反してロッドに垂直で、この理由は異方的なスピン軌道相互作用であることがわかった。また、磁化の温度変化測定により臨界挙動が緩慢で、低次元特性を示さず、この理由はロッドの長さが有限であることを突き止めた。
- b) 紫外光による磁気円二色性はX線に比べ感度が桁違いに悪く、磁気ナノ構造を観測するための光電子顕微鏡には応用できないとされてきたが、本研究において、光エネルギーを仕事関数しきい値付近に合わせると、紫外磁気円二色性がX線と同程度に高感度となり、しきい値から外れると急激に減衰する現象を発見した。この発見に基づき、HeCd レーザーを用いた紫外磁気円二色性光電子顕微鏡像を世界で初めて観測することに成功した。

B-1) 学術論文

- D. MAMTUMURA, K. AMEMIYA, S. KITAGAWA, T. SHIMADA, H. ABE, T. OHTA, H. WATANABE and T. YOKOYAMA, "Chemisorption-Driven Spin Reorientation Transition of Co/Pd(111): The Effect of the CO Adsorption Site," *Phys. Rev. B* **73**, 174423 (9 pages) (2006).
- H. ABE, K. AMEMIYA, D. MATSUMURA, S. KITAGAWA, H. WATANABE, T. YOKOYAMA and T. OHTA, "Spin Reorientation Transitions of Fe/Ni/Cu(001) Studied by Using the Depth-Resolved X-Ray Magnetic Circular Dichroism Technique," *J. Magn. Magn. Mater.* **302**, 86–95 (2006).
- T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Magnetic Circular Dichroism near the Fermi Level," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 237402 (4 pages) (2006).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. M. MATSUSHITA, K. MARUYAMA, T. SUGAWARA, T. YOKOYAMA and T. TSUKUDA, "X-Ray Magnetic Circular Dichroism of Size-Selected, Thiolated Gold Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12034 (2006).

X. -D. MA, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Effect of Surface Chemisorption on the Spin Reorientation Transition in Magnetic Ultrathin Fe Film on Ag(001)," *Surf. Sci.* **600**, 4605–4612 (2006).

T. NAKAGAWA, H. WATANABE and T. YOKOYAMA, "Adatom-Induced Spin Reorientation Transitions and Spin Canting in Co Films on a Stepped Cu(001) Surface," *Phys. Rev. B* **74**, 134422 (6 pages) (2006).

T. NAKAGAWA, H. W. YEOM, E. ROTENBERG, B. KRENZER, S. D. KEVAN, H. OKUYAMA, M. NISHIJIMA and T. ARUGA, "A Long-Period Surface Structure Stabilized by Fermi Surface Nesting: Cu(001)-($\sqrt{20} \times \sqrt{20}$) R26.6°-In," *Phys. Rev. B* **73**, 075407 (5 pages) (2006).

B-3) 総説、著書

中川剛志、横山利彦, 「X線磁気円二色性、磁気光学 Kerr 効果による磁性超薄膜のスピン再配列相転移」, *表面科学* **27**, 272–277 (2006).

B-4) 招待講演

T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Magnetic circular dichroism for ferromagnetic ultra thin films using laser photoemission," The University of Tokyo International Symposium and The 10th ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces, Kashiwa, October 2006.

T. YOKOYAMA, "Possibility of Magnetic Imaging Using Photoelectron Emission Microscopy with Ultraviolet Lights," 6th Symposium on Molecular Spins (International), Nagoya, March 2006.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

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

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004.1-2005.12).

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-), 同化学材料分科会委員長 (2005.1-).

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).

日本放射光学会編集幹事 (2005.1-2006.12).

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, 2006).

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, 2004.1-2006.12).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005.1-2006.12).

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

(財)高輝度光科学研究センター (JASRI/Spring-8), 外来研究員, 2006年4月-.

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.

大阪市立大学大学院理学研究科, 「分子化学物理特別講義2」, 2006年4月-2006年9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).

科学研究費補助金若手研究(B), 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡の開発」, 中川剛志 (2003年-2006年).

住友財団基礎科学研究費, 「レーザー誘起磁気円二色性光電子放出を利用した磁気走査トンネル顕微鏡」, 中川剛志 (2005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・ナノワイヤ・ナノドットの磁気的性質, および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指している。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利用し, またX線磁気円二色性法システムの電磁石を現在の常伝導から超伝導に大改造中である。さらに, 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, 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発した。現在放射光を利用したX線磁気円二色性光電子顕微鏡の時間分解能は70 psが世界最高であるが, このたび開発した装置を用いて紫外パルスレーザー利用フェムト秒超高速時間分解紫外光電子顕微鏡測定に成功することがさしあたっての目標である。これにより, 磁区毎の超高速スピンドYNAMICS追跡が可能となる。

一方, 新規磁性薄膜の創成に関しては, 化学修飾した基板表面上に特徴的な自己組織化的ナノ磁性体を構築すること, 無機・有機ハイブリッドスピン素子開発などを視野に入れて検討を行う計画である。

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) タンパク質オルガネラ移行の低侵襲的動態解析法の開発
- b) 細胞内小分子の可視化検出法に関する研究
- c) ミトコンドリア mRNA の可視化検出法に関する研究

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、細胞や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、ミトコンドリアから Smac タンパク質が放出される時、発光タンパク質の一つ renilla luciferase (Rluc) が再構成される機能性発光タンパク質プローブを開発した。開発したプローブを用いて、細胞死に伴う Smac タンパク質のミトコンドリアからの放出が、生きたマウス個体で低侵襲的に時空間解析できることを実証した。開発したプローブは、タンパク質の細胞内動態を生きた動物個体内で検出できる一般性を有する。
- b) 生体内で機能する cyclic adenosine monophosphate (cAMP) と cyclic guanosine monophosphate (cGMP) は、細胞内情報伝達過程に重要な細胞内小分子である。cAMP と cGMP の時間的、空間的な情報伝達過程を、生きた生物個体内で可視化することはこれまで困難であった。我々は、生きた動物と植物個体内で機能する cAMP と cGMP の検出を目的として、cAMP および cGMP に選択的な発光タンパク質プローブを開発した。細胞外刺激に伴う生きた細胞内の cAMP および cGMP の濃度上昇を、高感度かつ高選択的に時空間解析できることを実証した。
- c) 塩基配列特異的に mRNA を認識検出する蛍光タンパク質プローブを分子設計し、生きた細胞内 mRNA の動態をイメージングする方法を開発した。標的とする mRNA は、ミトコンドリアゲノムから合成される NADH dehydrogenase subunit 6 (ND6) mRNA とした。RNA 結合タンパク質の核酸認識アミノ酸を置換し、ND6 mRNA を特異的に認識する RNA 結合タンパク質を作製した。このタンパク質を用いて、生きた細胞内におけるミトコンドリア内 ND6 mRNA の局在とその動態を明らかにした。細胞内在性の mRNA を可視化できる新たな原理に基づくプローブであり、細胞内 RNA の機能解析の進展が期待できる。

B-1) 学術論文

- A. KANNO, T. OZAWA and Y. UMEZAWA, “Genetically Encoded Optical Probe for Detecting Release of Proteins from Mitochondria toward Cytosol in Living Cells and Mammals,” *Anal. Chem.* **78**, 8076–8081 (2006).
- S. B. KIM, Y. NATORI, T. OZAWA, Y. UMEZAWA and H. TAO, “A Method for Determining the Activities of Cytokines Based on the Nuclear Transport of Nuclear Factor- κ B,” *Anal. Biochem.* **359**, 147–149 (2006).

A. KANNO, T. OZAWA and Y. UMEZAWA, "Intein-Mediated Reporter Gene Assay for Detecting Protein-Protein Interactions in Living Mammalian Cells," *Anal. Chem.* **78**, 556–560 (2006).

T. OZAWA, "Designing Split Reporter Proteins for Analytical Tools," *Anal. Chim. Acta* **556**, 58–68 (2006).

B-3) 総説、著書

M. TAKEUCHI and T. OZAWA, "Frontiers in Bioimaging," *ACS Chem. Biol.* **1**, 333–334 (2006).

小澤岳昌, 「マウス個体におけるタンパク質動態イメージング」, *細胞工学* **25**, 1019–1022 (2006).

小澤岳昌, 「細胞内情報を視覚化するタンパク質試薬」, *高分子* **55**, 343 (2006).

小澤岳昌、梅澤喜夫, 「新しい蛍光タンパク質とその応用」, *ゲノム医学* **6**, 277–280 (2006).

小澤岳昌, 「タンパク質の局在を知る——プロテインスプライシングを利用したイメージング技術の開発」, *バイオニクス* **3**, 52–57 (2006).

小澤岳昌, 「スプリットルシフェラーゼを用いた細胞内シグナル解析法」, *バイオテクノロジージャーナル* **6**, 225–228 (2006).

小澤岳昌, 「バイオテクノロジーにおける生物発光」, *バイオ・ケミルミネセンスハンドブック*, 今井一洋、近江谷克裕編, 丸善株式会社, 44–58 (2006).

小澤岳昌, 「フローサイトメーター、基本原理と装置開発の方向性について」, *ぶんせき* **384**, 640–641 (2006).

B-4) 招待講演

T. OZAWA, "Methods for identifying organelle-targeting proteins," The second NIBB-EMBL Symposium, Aichi, 2006年3月.

小澤岳昌, 「発光プローブが拓くタンパク質の局在解析法」, 特定領域研究2領域合同公開シンポジウム, 大阪, 2006年6月.

小澤岳昌, 「光タンパク質の新たなデザインと生体機能の可視化」, 生物発光化学発光研究会第24回学術講演会, 東京, 2006年7月.

小澤岳昌, 「生体分子イメージングが拓く新たな化学物質スクリーニング法」, 東京コンファレンス 2006, 千葉, 2006年9月.

小澤岳昌, 「光タンパク質を用いた生体分子の局在解析法」, 第12回生化学会テクニカルセミナー, 大阪, 2006年9月.

T. OZAWA, "Design of split reporter proteins for biomolecular imaging," Korean Society of Medical Biochemistry and Molecular Biology, Seoul, Korea, 2006年10月.

小澤岳昌, 「光プローブ分子による生体分子機能解析」, 第33回日本低温医学会総会, 東京, 2006年11月.

小澤岳昌, 「光プローブの新たなデザインと生体機能の可視化」, JAXA 第2回学際領域における分子イメージングフォーラム, 東京, 2006年11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-7) 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 (2004-2005).

基礎生物学研究所バイオイメーjingアアドバイザー委員 (2006-).

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),「プロテインス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がけ研究,「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).

基盤研究(B),「生体内情報伝達分子の可視化検出法に関する研究」, 小澤岳昌 (2006年-2008年).

特定領域研究,「タンパク質立体構造情報に基づく生物発光プローブの開発」, 小澤岳昌 (2006-2007年).

新エネルギー・産業技術総合開発機構・産業技術研究助成事業,「低侵襲的生体分子イメージングに向けた生物発光プローブの開発」, 小澤岳昌 (2006年-2008年).

山田科学振興財団,「動物個体内の生体分子を可視化する機能性発光タンパク質の開発」, 小澤岳昌 (2006年-2007年).

上原記念生命科学財団,「ミトコンドリアRNAの可視化解析」, 小澤岳昌 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

蛍光タンパク質(GFP)や発光タンパク質(luciferase)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、我々が世界に先駆けて創出した方法であり、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。本年度までに開発した、細胞内小分子検出プローブおよびタンパク質間相互作用検出プローブを用いて、今後は動植物個体で機能する生体分子を低侵襲的にイメージングできることを実証する。また多種多様な生体分子を可視化するためには、新たな独創的原理に基づくプローブ開発が必要不可欠である。これまで可視化することが困難であった動物個体内のRNA動態など、標的分子を可視化するための要素技術を創案し、新たな顕微鏡システム開発を含めた生物個体内の分子イメージングを可能にする基盤技術の展開を目指す。

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とその機能発現（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、金属ナノシートを作り機能を発現）
- b) 炭素－金属結合を持つ有機エチニル金属クラスター巨大分子の結晶ナノワイヤー・ナノリボン
- 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

- a) 昨年までに、三重結合を持つ炭素分子陰イオン (C_2^{2-}) の両端に Cu^+ イオンを 1 個ずつ入れた銅アセチリドが径が 5 ～ 8 nm 程度のナノワイヤー結晶となり、このワイヤーを弱く 100°C 程度で加熱すると中心に銅が 8 個程度並んだワイヤーとその周りを被覆する炭素チューブ ($Cu@C$) の形成が観測された。今年は、AFM を使って、1 本のナノワイヤーの径方向の伝導度を測定した。得られた I-V 曲線は、 Cu_2C_2 については、 n 型半導体としての性質を示し、バンドギャップは 0.5-1.5 eV で、理論計算の結果とほぼ一致した。また、これは、薄膜状に作成した Cu_2C_2 の結果と一致するものであった。このワイヤーやケーブルのバンドルとなった固体試料をタブレット状にして電気伝導度を測定したところ、アセチリドのディスクは水に対して、 $Cu@C$ では酸素分子の物理吸着が起こると大きな伝導度の増加が見られた。この過程は可逆過程であり、酸素分子の接触電荷移動によるホールの注入が起こるものと考えられる。このような常温で酸素に可逆的に電気伝導度応答する物質は、知られていない。現在、詳細にこの過程を調べている。
- b) 金属陽イオンにアセチレンのエチニル基の一方にベンゼン環などを入れて、例えば、 $(Ag-C\equiv C-C_6H_5)_n$ とすると、4 個のユニットが四角いブロックとなり、銀の四角形が折りたたみかかったアコーディオン状につらなった四角い柱状の巨大分子となる。2 個の銀イオンの間にフェニルエチニル基が配置し、外に角を突き出している。この時、ベンゼン環がスタックした 4 本のカラムが出来る。我々は、この分子を幅が 20-100 nm、長さが 1- 数 10 μm のワイヤー状単結晶として取り出すことに成功した。幅は、合成に用いるアルコールの炭化水素鎖の長さによって制御できた。これらの単結晶を構成するのは、結晶の端から端までの長さを持つ 1 次元超長ファイバー状分子である。 $(Cu-C\equiv C-C_6H_5)_n$ は、光を照射すると電気伝導度が 3 桁近く上昇した。
- c) のテーマでは、昨年に引き続きジアル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。
- 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、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、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

近は金属イオンの水和構造の決定を行っている。

- 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

J. NISHIJO, C. OKABE, O. OISHI and N. NISHI, “Synthesis, Structures and Magnetic Properties of Carbon-Encapsulated Nanoparticles via Thermal Decomposition of Metal Acetylide,” *Carbon* **44**, 2943–2949 (2006).

K. JUDAI, J. NISHIJO and N. NISHI, “Self-Assembly of Copper Acetylide Molecules into Extremely Thin Nanowires and Nanocables,” *Adv. Mater.* **18**, 2842–2846 (2006).

J. NISHIJO and N. NISHI, “Synthesis, Structure and Magnetic Properties of a New Low-Spin Iron(III) Complex $[\text{FeL}_3]$ $\{\text{L} = [\text{HNC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})]\}$,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 3022–3027 (2006).

K. WATANABE, A. KOKALI, H. HORINO, I. I. RZEZNICKA, K. TAKAHASHI, N. NISHI and T. MATSUSHIMA, “Scanning-Tunneling Microscopy, Near-Edge X-Ray-Absorption Fine Structure, and Density-Functional Theory Studies of N_2O Orientation on Pd(110),” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2290–2294 (2006).

T. IINO, K. OHASHI, Y. MUNE, Y. INOKUCHI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectra and Solvation Structures of $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-4$),” *Chem. Phys. Lett.* **427**, 24–28 (2006).

Y. MUNE, K. OHASHI, T. IINO, Y. INOKUCHI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of $[\text{Al}(\text{NH}_3)_n]^+$ ($n = 1-5$): Solvation Structures and Insertion Reactions of Al^+ into NH_3 ,” *Chem. Phys. Lett.* **419**, 201–206 (2006).

K. HINO, H. NAKANO, N. ITO, M. MATSUSHITA, H. TAKAGI and N. NISHI, “Preparation and Characterization of Gold Nanoparticles with Reactive Thiocarbonyls: A Proposal for Active Size Control of Nanoparticles,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 525–528 (2006).

B-4) 招待講演

西 信之, 「クラスターから炭素／金属ハイブリッドナノ構造体の構築へ」, 九州大学先導化学研究所・分光学会九州支部講演会, 福岡, 2006年8月.

西 信之, 「物質の混合と分離の特性を利用したナノサイエンス・ナノ物質創成」, 核融合科学研究所連携研究推進センター講演会・研究活動成果報告会冒頭招待講演, 土岐, 2006年9月.

西 信之, 「光で原子を集合させ、金属ナノシートを描画する——金属と炭素や有機物のナノ構造が生み出す新現象・新機能」, 文部科学省科学研究費補助金研究成果公開発表「物理と化学が生み出す未来物質」講演会, 東京朝日ホール, 2006年11月.

B-5) 特許出願

特願 2006-041173, 「金属含有構造体の形成方法、及び金属含有積層体の形成方法」, 西 信之、西條純一、大石修, 2006年. (米国出願手続き中)

B-6) 受賞、表彰

西 信之, 井上学術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).

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

九州大学理学部運営諮問委員 (2005.7-2007.3).

核融合科学研究所連携推進センター評価専門委員.

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2004-2005).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2006).

学会誌編集委員

Chemical Physics Letters, member of Advisory Board (2005-2009).

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

九州大学総合理工学部, 客員教授, 2006年7月1日-9月30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

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。昨年は, 長年培ってきた励起3重項の長寿命性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。銅原子24個を含むクラスター分子の薄膜を用いると電子顕微鏡の中に, 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。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。このような炭素-金属新物質が, まずは酸素センサーとして機能することを今年は見出したが, この機構の解明が重要な課題である。有機金属クラスター超長分子のモルフォロジー制御と機能発現の研究は, これまでには無かった新しい物質系を提供できると期待される。未知の所が多く, 地道な作業が要求されているが, 多くの可能性を秘めており今後の発展に挑みたい。

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：超高速コヒーレント光科学

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、物質の波動関数の位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。コヒーレント制御を実現するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルス照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器（APM）を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。
- b) APM を用いて、分子内の 2 個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉を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、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを検出する事に成功した。
- c) 光子場の振幅情報を分子の振動固有状態の量子振幅として転写する量子メモリーの開発を行なった。ここでは、フェムト秒光パルス対によって分子内に生成した 2 個の波束間の量子位相差をアト秒精度で操作し、これらの干渉の結果生成した第 3 の波束を構成する各振動固有状態のポピュレーションを観測することによって、光子場の振幅情報が高精度で分子内に転写されていることを証明することができた。また、フェムト秒光パルス対の時間間隔をアト秒精度で変化させることによって波束内の固有状態のポピュレーションの比率を操作できることを実証した。
- 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、c) で行ったポピュレーション測定だけでなく、位相の測定を行う必要がある。そこで我々は、c) の第 3 の波束の時間発展を別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測した。これによって、ポピュレーション情報と位相情報の両方を分子に書き込んで保存し、読み出すことが可能であることを実証した。振動固有状態の組を量子ビットとして用いる量子コンピュータ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非線形電離過程に応用した。
- f) アト秒精度のコヒーレント制御法を開発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。今後、多原子分子の光解離過程への応用を計画している。

B-1) 学術論文

H. KATSUKI, H. CHIBA, B. GIRARD, C. MEIER and K. OHMORI, “Visualizing Picometric Quantum Ripples of Ultrafast Wave-Packet Interference,” *Science* **311**, 1589–1592 (2006).

K. OHMORI, H. KATSUKI, H. CHIBA, M. HONDA, Y. HAGIHARA, K. FUJIWARA, Y. SATO and K. UEDA, “Real-Time Observation of Phase-Controlled Molecular Wave-Packet Interference,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 093002 (4 pages) (2006).

Y. TERANISHI, Y. OHTSUKI, K. HOSAKA, H. CHIBA, H. KATSUKI and K. OHMORI, “Implementation of Quantum Gate Operations in Molecules with Weak Laser Fields,” *J. Chem. Phys.* **124**, 114110 (9 pages) (2006).

B-4) 招待講演

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」, 分子研研究会「凝縮系のコヒーレンス制御と超高速ダイナミクス」, 岡崎, 2006年3月.

大森賢治, 「アト秒コヒーレント制御法の開発と応用」, 第13回原子衝突セミナー, 東京, 2006年4月.

K. OHMORI, “Observation and Control of Picometric Quantum Ripples in a Molecule,” 5th International Symposium for Ultrafast Surface Dynamics, Abashiri (Japan), May 2006.

K. OHMORI, “Visualizing and Controlling Picometric Quantum Ripples in Molecules,” The 1st Canada-Japan SRO-COAST Symposium on Ultrafast Intense Laser Science, Tokyo (Japan), July 2006.

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」, 分子分光学夏期セミナー, 九重, 2006年7月.

K. OHMORI, “Visualizing and Controlling Picometric Quantum Ripples in Molecules,” 66th Okazaki Conference “Soft X-Ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena,” Okazaki (Japan), August 2006.

大森賢治, 「量子のさざ波を光で制御する」, 立花隆+自然科学研究機構シンポジウム 爆発する光科学の世界——量子から生命体まで——, 東京, 2006年9月.

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」, ATI 生命機構プレ研究会, 東京, 2006年11月.

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」, 第17回光物性研究会, 大阪, 2006年12月.

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」, 原子衝突研究協会設立30周年記念式典, 東京, 2006年12月.

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).

大森賢治, 日本学術振興会賞 (2006).

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 (2002-2006).

分子科学会設立検討委員 (2005-2006).

分子科学会運営委員 (2006-).

原子衝突研究協会運営委員 (2006-).

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-).

APS March meeting; Focus Topic Synposium “Ultrafast and ultrahighfield chemistry” 組織委員 (2006).

APS March meeting satellite “Ultrafast chemistry and physics 2006” 組織委員 (2006).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

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-8) 他大学での講義、客員

東京工業大学応用セラミックス研究所, 「分子の量子コヒーレンス制御」, 2006年2月16日.

東京大学大学院工学系研究科, 「超高速量子動力学～量子光学の基礎からアト秒コヒーレント制御まで～」, 2006年7月3日-4日.

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B), 「遺伝アルゴリズムを用いたデコヒーレンスの検証と制御法の開発」, 大森賢治 (2006年-2007年).

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量子制御」, 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原子分子集団や凝縮相に適用することによって、「アト秒量子エンジニアリング」と呼ばれる新しい領域の開拓を目指している。当面は以下の4テーマの実現に向けて研究を進めている。

- ① デコヒーレンスの検証と抑制：デコヒーレンスは、物質の波としての性質が失われて行く過程である。量子論における観測問題と関連し得る基礎的に重要なテーマであるとともに、テクノロジーの観点からは、反応制御や量子情報処理のエラーを引き起こす主要な要因である。その本質に迫り、制御法を探索する。
- ② 量子散逸系でのコヒーレント制御の実現：①で得られる知見をもとにデコヒーレンスの激しい凝縮系でのコヒーレント制御法を探索する。
- ③ 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振動固有状態を用いるユニタリ変換とそれに基づく量子情報処理の実現を目指す。
- ④ レーザー冷却された原子集団のコヒーレント制御：レーザー冷却された原子集団への振幅位相情報の書き込みと空間的に隔たった別の原子集団への転送法の実現を目指す。

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発展を促すだろう。我々が考えている「アト秒量子エンジニアリング」とは、量子論の検証とそのテクノロジー応用の両方を含む概念である。

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) 非調和性の高い大振幅な振動のうち、単結合軸周りのねじれ運動はコンフォーマー間の異性化や電荷移動反応と緊密に関連している。この数年、ねじれ運動のプロトタイプとしてメチル基の内部回転を取り上げ、振動量子波束の実時間観測に取り組んでいる。本年度は、2次の非線形光学過程を利用する TRFD (Time-Resolved Fluorescence Depletion) 法によって、各種のトルエン置換体における内部回転波束の観測を行った。この一連の系統的な研究から、電子励起状態・基底状態における波束生成の効率が、励起波長によって大きく変化すること、そのため、電子基底状態のみに選択的に波束を生成させることが可能なこと、また、特定の波長では、両状態ともに波束の生成が抑制されること、が明らかになった。さらに、内部回転の波動関数の対称性によって、波束の緩和時間が顕著に異なることも明らかとなった。この結果は、内部回転と分子全体の回転とのカップリングに起因すると考えられ、波束ダイナミックスに対する振動・回転相互作用の重要性を示したものである。
- b) 昨年度より、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。既に、最も基本的な系である2原子分子のNOを対象として、非断熱回転励起の観測に成功している。本年度は、極短パルス光強度に対する回転状態分布の依存性を詳しく検討した。最低準位 ($J = 0.5$) のみに制限された初期回転分布から、現時点で、最高で $J = 8.5$ まで分布を移動することが可能になっている。非断熱励起後の分布は非 Boltzman 的であり、特に、 $J = 2.5, 4.5, 6.5$ が相対的に大きい。この傾向性は、NO のように縮重した電子基底状態を有する分子に特有のものであることを、時間依存 Schrödinger 方程式の数値解法によるモデル計算によって確認した。さらに詳細な検証を行うために、適当な遅延時間をつけた2つの極短パルスを用いた実験も行った。各回転状態の分布は遅延時間に対して特徴的なビートを示し、そのビート強度の解析から、初期状態から高励起回転状態への分布移動の経路を実験的に特定できることを明らかにした。
- 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。特に、電子基底状態における分子間振動準位構造について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の適用を計画している。本年度は、そのために不可欠なフーリエ限界ナノ秒パルス光源の開発を進めた。1 MHz 程度の分解能を持つ連続発振のリングチタンサファイアレーザーをシード光源として、その光をパルス的に増幅するシステムを導入した。この装置により、発振波長は 800 nm、 ~ 5 ns の時間幅、 ~ 200 MHz の周波数幅のパルス出力が得られ、必要とされるコヒーレンスは十分実現されている。現在、ベンゼンの電子遷移に適合するための3倍波発生用セットアップを完了したところである。

B-1) 学術論文

Y. SUMIYOSHI, I. FUNAHARA, K. SATO, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “Three-Dimensional Potential Energy Surface of the Ar-OH($^2\Pi_i$) Complex,” *J. Chem. Phys.* **125**, 124307 (13 pages) (2006).

H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Decoding the State Distribution in a Nonadiabatic Rotational Excitation by a Nonresonant Intense Laser Field,” *Phys. Rev. A* **74**, 061401 (4 pages) (Rapid Communication) (2006).

K. FURUSAWA, T. OKINO, T. SHIMIZU, H. HASEGAWA, Y. NABEKAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Photoelectron Spectroscopy of Two-Photon Ionization of Rare-Gas Atoms by Multiple High Order Harmonics,” *Appl. Phys. B* **83**, 203 (9 pages) (2006).

Y. NABEKAWA, T. SHIMIZU, T. OKINO, K. FURUSAWA, H. HASEGAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Conclusive Evidence of an Attosecond Pulse Train Observed with the Mode-Resolved Autocorrelation Technique,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 083901 (4 pages) (2006).

Y. NABEKAWA, T. SHIMIZU, T. OKINO, K. FURUSAWA, H. HASEGAWA, K. YAMANOUCHI and K. MIDORIKAWA, “Interferometric Autocorrelation of an Attosecond Pulse Train in the Single-Cycle Regime,” *Phys. Rev. Lett.* **97**, 153904 (4 pages) (2006).

B-4) 招待講演

Y. OHSHIMA, “Quantum-state manipulation of molecular motions,” Symposium on Recent Topics in Molecular Spectroscopy and Dynamics, Kyoto (Japan), March 2006.

Y. OHSHIMA, “Nonadiabatic rotational excitation by intense fs laser pulses,” Photo Molecular Science Forum, Okazaki (Japan), May 2006.

Y. OHSHIMA, “Quantum-state manipulation of molecular motions,” Sendai International Symposium on Molecular Cluster Spectroscopy, Sendai (Japan), May 2006.

大島康裕, 「クールな原子・分子の科学(ディスカッションリーダー)」, 分子科学研究会シンポジウム, 岡崎, 2006年6月.

大島康裕, 「高強度コヒーレント光による分子運動の量子制御」, エクストリームフォトニクス研究会(第4回), 蒲郡, 2006年11月.

長谷川宗良, 「短パルスレーザーによる非断熱回転分布移動: 励起過程の解明および状態分布制御」, 先端的レーザー分光の若手シンポジウム, 横浜, 2006年12月.

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 (2004-2006).

分子構造総合討論会運営委員 (2004-2006).

分子科学会運営委員 (2006-).

日本分光学会先端レーザー分光部会幹事 (2006-).

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).

その他

総研大アジア冬の学校実行委員 (2006-).

B-10)外部獲得資金

一般研究 (B), 「溶媒と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).

基盤研究 (A), 「高輝度コヒーレント光によるコンフォメーションダイナミックスの観測と制御」, 大島康裕 (2006年-2009年).

三菱財団自然科学研究助成, 「量子準位分布制御を利用した分子間相互作用の精密決定」, 大島康裕 (2006年-2007年).

若手研究 (B), 「気相分子の回転固有状態の波動関数イメージング」, 長谷川宗良 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

極短パルス光を用いる a), b) の研究については, 方法論の開発や原理検証はほぼ終了したと考えている。今後は, ターゲットとする運動状態のさらなる効率的な生成を目指して, 利用する光パルスの最適化を行う。そのために, フェムト秒レーザーシステムのより高出力・短パルス化, さらに, 波形整形技術の導入を進める予定である。その上での展開として, a) では, より多様な大振幅振動への適応を図り, 振動波束の制御から分子内異性化反応の誘起へと繋げる方向を模索したい。b) では, 様々な分子への非断熱回転分布移動の適用により, 回転量子数・方位量子数が特定の値に制限された(非等方な)分子集団を用いた, 光解離などの化学反応ダイナミックス研究を行う。c) に関しては, 利用するレーザー光源の開発が終了したので, 至急にクラスターの分光学的研究に着手する。それと平行して, 実験データを再現するモデルポテンシャルの構築を目指して, 国内外の理論研究者との共同研究の道を探る。

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。電荷秩序相をもつ物質の中には強誘電性の物質があり、電荷秩序相と隣接する超伝導性は電荷ゆらぎを媒介とする超伝導機構が提案されている。

我々はこのような電荷秩序状態の配列様式と不均化率を振動分光法を用いて研究してきた。本年度は θ 型 BEDT-TTF 塩の相転移温度以上の高温相を電荷に敏感な振動モードを用いて研究した。この高温相は便宜的に金属相とよばれているが、金属とは大きく異なる電子状態であり、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。つまり、金属と電荷秩序相の中間に位置する状態である。平行して、 β'' 型 BEDT-TTF 塩の電子状態の研究を行った。 β'' -(BEDT-TTF)₃(HSO₄) と β'' -(BEDT-TTF)₃(ClO₄)₂ は同型の物質で金属絶縁体転移を示す。低温相は電荷秩序状態で、電荷配列は最も近い位置にある BEDT-TTF 分子同士に電荷が集まることを避けるように配列するという単純な考え方で説明できる。この物質の高温相も θ 型 BEDT-TTF 塩程ではないが、局在状態に近い電子状態をとっている。最後に、 β'' -(BEDT-TTF)(TCNQ) においてこれまでと異なる電荷秩序相転移を発見した。この物質は高温相が電荷秩序状態で、170 K 付近で相転移して、 θ 型 BEDT-TTF 塩の高温相に相当する電子状態へ移行する。この相転移は秩序化した電荷の格子が温度を下げることによって融解する量子力学的現象である。さらに温度を降下させると金属性が強くなり、約 20 K 以下でフェルミ液体として振舞うようになる。

- b) イオン結晶であるビフェロセン-(F₄TCNQ)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。昨年度は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。今年度は何故相分離状態が発生するのかについて考察し、低温相が熱励起状態であるとの模型を提唱した。低温相が容易に熱励起されるのは高温相とのエネルギー障壁が低いからで、この低い障壁は分子間距離に鈍感なクーロン力がこの相転移を支配しているからである。

B-1) 学術論文

- T. KUBO, A. SHIMIZU, M. SAKAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. HIOMI, K. SATO, TAKUI, Y. MORITA and K. NAKASUJI**, “Synthesis, Intermolecular Interaction, and Semiconductive Behavior of a Delocalized Singlet Biradical Hydrocarbon,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 6564–6568 (2005).
- A. KOWALSKA, R. WOJCIECHOWSKI, J. ULANSKI, M. MAS-TORRENT, E. LAUKHINA, C. ROVIRA and K. YAKUSHI**, “Evaluation of Charge Transfer Degree in the Bis(ethylenethio) Tetrathiafulvalene Salts by Raman Spectroscopy,” *Synth. Met.* **156**, 75–80 (2006).
- T. YAMAMOTO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Charge Ordering State of β ”-(ET)₃(HSO₄) and β ”-(ET)₃(ClO₄)₂ by Temperature-Dependent Infrared and Raman Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **73**, 125116 (12 pages) (2006).
- T. TAKAHASHI, K. YAKUSHI and Y. NOGAMI**, “Charge Ordering in Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051008 (17 pages) (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO**, “Infrared and Raman Study of the Charge-Ordering Phase Transition at ~170 K in a Quarter-Filled Narrow-Band System, β ”-(ET)(TCNQ),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 074720 (10 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Vibrational Spectra of β ”-(ET)₃X₂ (X = HSO₄, ClO₄) Salts,” *Synth. Met.* **155**, 628–630 (2005).
- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI and K. YAKUSHI**, “Shear Stress Effect on the Absorption Spectra of Organic Thin Films under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 73–77 (2006).
- K. YABUUCHI, D. KAWAMURA, M. INOKUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Raman Spectroscopic Study of Bis(diphenylglyoximate)metal Complexes under High Pressure,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 81–85 (2006).
- M. INOKUCHI, Y. SAKKA, K. YABUUCHI, I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. YAKUSHI, H. KAWAMURA and H. INOKUCHI**, “Shear Stress Effect on Thin Films of Molecular Crystals,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 211–214 (2006).
- A. KAWAMOTO, Y. HONMA, K. KUMAGAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Incoherent-Coherent Crossover Behavior of Electron on κ -(BEDT-TTF)₂X System, Probed by ¹³C-NMR and Optical Studies,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 519–522 (2006).
- M. URUICHI, K. YAKUSHI and T. MOCHIDA**, “Phase Separation in the Monovalent-to-Divalent Phase Transition of Biferrocenium-(F₁TCNQ)₃,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 655–658 (2006).
- K. YAKUSHI, K. SUZUKI, K. YAMAMOTO, T. YAMAMOTO and A. KAWAMOTO**, “Unusual Electronic State of Layered θ -(ET)₂X Studied by Raman Spectroscopy,” *J. Low Temp. Phys.* **143**, 659–662 (2006).

B-4) 招待講演

- K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman studies of charge ordering in organic conductors,” The 20th international conference on Raman spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

B-7) 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 (2002-2006).

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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (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」, 葉師久弥 (2003年-2007年).

特別研究員奨励費, 「電荷秩序する分子導体における光非線形現象の研究」, 葉師久弥 (2006年-2008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塩の金属相と電荷秩序相の中間的な状態で、電荷のゆらぎが観測されているが、この電荷は短距離秩序をもつクラスターあるいは分域を形成している可能性がある。このゆらぎのサイズや時間スケールは高温相の電子状態を理解する上で重要な情報である。電荷ゆらぎは可視領域の屈折率のゆらぎも引き起こすと考えられるので、光散乱の実験を開始し、最適の条件を探している。

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。今年度は大きな不均化率をもつ β -(DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ の研究に着手し、高圧下超伝導転移前後の状態をラマン分光法で研究しつつあるので、来年度はこの研究を完結させ、電荷秩序と超伝導が隣接している電子系の電子相図を完成させる。

電荷秩序系における強誘電的性質についての研究はまだ始まったばかりである。(TMTTF) $_2$ Xにおける誘電率の発散が電荷秩序系における強誘電性の有名な例であるが、この実験では電荷秩序相において巨視的な分極が形成されているという直接的な証拠は得られていない。昨年度、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の電荷秩序相において、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。本年度は吸収スペクトルを測定して二次非線形感受率 $\chi^{(2)}$ を決定したところ、 β -BaB $_2$ O $_4$ (BBO)の40倍に相当する高い値が得られた。この様な大きな $\chi^{(2)}$ はこの物質の電荷秩序相で巨視的な分極が発生していることを強く示唆する。来年度はこの巨視的な分極の分域構造の観測を計画している。巨視的なサイズに分域構造が観測されれば、巨視的な分極が発生していることを証明できる。さらに、 α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶を高分子膜中で成長させる方法が報告されているので、この高分子膜を用いた第二高調波発生の実験を計画している。室温で電荷秩序相をとる物質も知られているので、室温で第二高調波を発生する高分子膜の作成を目指す。

これまでに報告されている電荷秩序系物質の中で、 β ''-(BEDT-TTF)(TCNQ)は冷却によって電荷秩序相が融解する唯一の物質である。融解温度付近の詳細な赤外・ラマン分光の実験と融解後温度の降下と共に金属へ近づいて過程の赤外・遠赤外分光の実験はバンド充填率1/4の金属的電子状態を理解する上で極めて重要であると考えており、より詳細な実験を進めている。

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 による TMTTF 系競合電子相の電子状態理解
- b) パルス ESR による $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の相転移近傍スピンダイナミクス
- c) ESR および NMR 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
- d) $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ の局所電荷密度：放射光 X 線 MEM 解析
- e) 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) 1/4-filled 一次元電子系 TMTTF 塩は、同一の結晶構造を持ちながら近接した温度・圧力領域に種々の電子相が競合しており、非常に興味が持たれている。我々はこの系の電荷秩序転移が、カウンターイオンのサイズや対称性によらず、普遍で固有な性質であることを見いだした。一方で、中間常磁性相における電荷秩序相の安定性と低温基底状態との関連が新たな問題点として浮かび、一次元電子系一般化相図の再考察・修正が余儀なくされている。我々はこれらの問題を解決すべく、反強磁性揺らぎの次元性ならびに電荷分離秩序パラメータの定量的理解を行うために、 ^{13}C NMR 吸収線の温度依存性・異方性ならびにスピン格子緩和率 T_1^{-1} を測定すると共に、スピンスピン緩和機構の詳細な解析を行っている。
- b) 上記の問題に関連し、基底状態相転移点近傍での電荷・スピン再配列問題に関する知見を得るため、パルス ESR 法によるスピンスピン緩和時間測定を行っている。PF₆ 塩に対する温度依存性測定から、スピンパイエルス相転移直下では通常のスピンギャップ生成では説明できない異常なスピンスピン緩和が観測され、十分低温においてスピンギャップ状態へと系が移行していることがわかった。中間常磁性相における電荷秩序配列そのままではスピンギャップ生成は不安定と考えられるので、スピンパイエルス相転移近傍で電荷秩序再配列が起こり、低温で通常のスピン一重項に転移しているものと考えている。
- c) 東大工・ERATO-SORST の相田グループからヨウ素酸化により電気伝導性を示すヘキサベンゾコロネン（HBC）ナノチューブが開発された。我々は、HBC ナノチューブの電子状態を磁気共鳴測定法を用いて調べている。ヨウ素をドーピングすると大きな ESR 信号が観測され、スピンを持ったキャリアが生成していることが分かる。ESR 線幅から室温近傍で HBC ナノチューブが高い伝導性を持っていることが分かる。 ^1H NMR スピン格子緩和率 T_1^{-1} は、150 K 以下の広い温度範囲では $T^{0.5}$ に従う特徴的な振る舞いを示す。これは一次元系のスピン拡散に特有な緩和と考えられ、スピン系がヘリカルなチューブを一次的に伝搬していることを示唆している。
- d) TMTTF 塩の電荷秩序問題は磁気共鳴測定等により理解が進んでいる、その一方で直接的観測は為されていない。そこで、 $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ 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 線測定を行い構造解析を行い、マキシマムエントロピー法 (MEM) による局所電荷分布解析を行った。その結果、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ 塩の電荷秩序相において電荷分離状態の直接観測し、それまで ESR の結果から提案された電荷配列モデルが適当であることを見いだした。
- e) 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YNAMICS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。今後さらに、当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り、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

- F. NAD, P. MONCEAU, M. NAGASAWA and T. NAKAMURA, “ $4K_F$ CDW Induced by Long Range Coulomb Interactions,” *J. Phys. IV France* **131**, 15–19 (2005).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA, “ ^{13}C NMR Spectral Study of Q1D Organic Conductor $(TMTTF)_2AsF_6$,” *J. Phys. IV France* **131**, 33–37 (2005).
- Y. NOGAMI, T. ITO, K. YAMAMOTO, N. IRIE, S. HORITA, T. KAMBE, N. NAGAO, K. OSHIMA, N. IKEDA and T. NAKAMURA, “X-Ray Structural Study of Charge and Anion Orderings of TMTTF Salts,” *J. Phys. IV France* **131**, 39–42 (2005).
- K. NOMURA, K. ISHIMURA, K. FUJIMOTO, N. MATSUNAGA, T. NAKAMURA, T. TAKAHASHI and G. SAITO, “Depinning of the Spin-Density Wave in $(TMTTF)_2Br$ under Pressure,” *J. Phys. IV France* **131**, 111–114 (2005).
- T. NAKAMURA, K. FURUKAWA and T. HARA, “ ^{13}C NMR Analyses of Successive Charge-Ordering in $(TMTTF)_2ReO_4$,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 013707 (4 pages) (2006).
- S. FUJIYAMA and T. NAKAMURA, “Redistribution of Electronic Charges in the Spin-Peierls State in $(TMTTF)_2AsF_6$ Observed by ^{13}C NMR,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 014705 (7 pages) (2006).
- P. MONCEAU, F. NAD, J. M. FABRE and T. NAKAMURA, “Charge and Anion Ordering in $(TMTTF)_2X$ Quasi-One-Dimensional Conductors,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 367–372 (2006).
- M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, R. KATO, T. KATO, T. NAKAMURA, K. FURUKAWA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, T. YAMAMOTO and H. TAJIMA, “Electron Spin Dynamics in $(DMe-DCNQI)_2M$ ($M = Li_{1-x}Cu_x$ ($x < 0.14$), Ag),” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 617–620 (2006).
- S. KONNO, S. KAZAMA, M. HIRAOKA, H. SAKAMOTO, K. MIZOGUCHI, H. TANIGUCHI, T. NAKAMURA and K. FURUKAWA, “EPR Study of the Electronic States of β' -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 621–624 (2006).
- T. NAKAMURA, T. HARA and K. FURUKAWA, “Redistribution of Electronic Charge in $(TMTTF)_2ReO_4$: ^{13}C NMR Investigation,” *J. Low Temp. Phys.* **142**, 629–632 (2006).

B-4) 招待講演

- T. NAKAMURA, K. FURUKAWA, T. HARA, Y. YAMAMOTO, W. JIN, T. FUKUSHIMA and T. AIDA, “Pulsed and Multi-frequency Magnetic Resonance Investigation for Organic Conductors and Conducting HBC Nanotube,” ASIA-PACIFIC EPR/ESR SYMPOSIUM 2006 (APES '06), Novosibirsk (Russia), August 2006.

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-).

電子スピンスサイエンス学会 担当理事 (2004-2006).

電子スピンスサイエンス学会 運営理事 (2006-).

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

学会誌編集委員

電子スピンスサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスサイエンス学会編集委員長 (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。有機導体に対して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、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うと同時に、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。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) 新規な分子伝導体の開発と物性
- b) ポーラス分子空間を利用した誘電体の開発
- c) 超高压下の有機分子性結晶の電気抵抗

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。20 世紀半ばの有機結晶の半導体性の発見以来半世紀余の間に、一次元有機分子性金属、有機超伝導体、磁性有機超伝導体、単一分子性金属等が次々に開発され、分子や分子性結晶のイメージは大きく変革された。本年度もこれまで同様、磁性有機超伝導体の新しい物性の発見、単一分子性金属の研究の推進、ポーラス分子性結晶と有極性ゲスト分子による強誘電体の開発などに務めたが、特に本年は、有機分子性結晶の高圧下での金属化の条件を突き止める事を目標に、超高压下の有機単結晶の電気抵抗測定を試みを行った。

- 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。私達は過去十余年磁性アニオンを含む BETS 伝導体の研究を通して、初めての磁場誘起超伝導体 λ -BETS₂FeCl₄ や、初めての反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄ を報告してきた。本年度は共同研究者により λ -BETS₂FeCl₄ で、超伝導のオーダーパラメーターが空間依する FFLO 超伝導状態の発見が報告された。また同様に、反強磁性有機超伝導体 κ -BETS₂FeBr₄ では磁場誘起超伝導に伴う比熱の異常を初めて観測した。磁場が伝導面に垂直な時には比熱の磁気量子振動が観測された。また昨年見出した、有機超伝導体 (λ -BETS₂GaCl₄) と磁場誘起超伝導体 (λ -BETS₂FeCl₄) の合金、 λ -BETS₂Fe_{1-x}Ga_xCl₄ での磁場と温度に依存しない「抵抗一定現象」を報告した。本実験は海外の研究者によって追試が開始されており、今後磁性イオンを含む二次元超伝導体の新たな磁束の状態が明らかにされることを期待している。
- b) 昨年、初めての単一分子性金属結晶、Ni(tmdt)₂ と同型構造を持つ Au(tmdt)₂ が、分子性伝導体としては桁違いに高い磁気転移温度を持ち、110 K で常磁性金属から反強磁性金属に転移する事が見出された。従来の分子性伝導体と比べ異常に高い転移温度の起源には興味を持たれる。また、Ni(tmdt)₂ と Au(tmdt)₂ の合金系の結晶成長と物性測定を行った。ごく僅かな超伝導領域を含むと思われる合金の存在も示唆されたが、残念ながら超伝導部分の比率を制御することは殆ど不可能であると思われる。また、共同研究者と共に Au(tmdt)₂ について 10 万気圧までの構造解析を行った。
- c) ポーラスフェリ磁性体 Mn₃(HCOO)₆ と C₂H₅OH ゲスト分子を用いて初めてのポーラス強誘電体を見出した。低温ではフェリ磁性と強誘電秩序が共存しているとおもわれ、所謂マルチフェロイック結晶を開発する新しい方法を示している。更に、最近極めて大きな誘電率を持つポーラス分子性結晶を見いだした。
- d) 我々は分子が集合して金属となる条件を追求し、最近、極めて小さな HOMO-LUMO gap をもち通常の分子性伝導体と同様な大きさの分子間相互作用を持ちうる平面分子を設計・開発することにより、単一種の分子だけで構成された金属結晶を初めて実現した。しかし、一般には絶縁体の有機分子の結晶を金属化させる最も単純な方法は超高

圧による加圧であると考えられているものと思われる。しかし充満した HOMO band と空の LUMO band をバンド幅を加圧によって増大させ、金属化させるためには、恐らく一般的には分子間の原子間相互作用を分子内の原子間相互作用に匹敵できる程度にまで大きくせねばならず、従ってこのような状態の下では、分子の最大の特徴である「分子の独立性」が失われているものと予想している。分子性を保ったままで金属状態が実現している「単一分子性金属」と「超高压による金属化」には、大きな差があるのではないかと予想している。本年度私達は有機単結晶の電気抵抗を 30 万気圧まで測定する事によって、この点を明らかにすることに務めた。

B-1) 学術論文

A. KOBAYASHI, B. ZHOU and H. KOBAYASHI, “Development of Metallic Crystals Composed of Single-Component Molecules,” *J. Mater. Chem.* **15**, 3449–3451 (2005).

T. KONOIKE, S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, S. YASUZUKA, K. ENOMOTO, H. FUJIWARA, E. FUJIWARA, B. ZHANG and H. KOBAYASHI, “Fermi Surface Reconstruction in the Magnetic-Field-Induced Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄,” *Phys. Rev. B* **72**, 184505 (5 pages) (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).

S. UJI, S. YASUZUKA, M. TOKUMOTO, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, B. ZHANG, H. KOBAYASHI, E. S. CHOI, D. GRAF and J. S. BROOKS, “Magnetic-Field-Induced Superconductivity and Phase Diagrams of λ -(BETS)₂FeCl_{4-x}Br_x,” *Phys. Rev. B* **72**, 184505 (5 pages) (2005).

S. FUJIYAMA, M. TAKIGAWA, J. KIKUCHI, H. B. CUI, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “Compensation of Effective Field in the Field-Induced Superconductor κ -(BETS)₂FeBr₄ Observed by ⁷⁷Se NMR,” *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217001 (4 pages) (2006).

Y. J. JO, H. KANG, W. KANG, S. UJI, T. TERASHIMA, T. TANAKA, M. TOKUMOTO, A. KOBAYASHI and H. KOBAYASHI, “Field- and Angular-Dependent Resistance of λ -(BETS)₂FeCl₄ under Pressure,” *Phys. Rev. B* **73**, 214532 (2006).

A. KOBAYASHI, Y. OKANO and H. KOBAYASHI, “Molecular Design and Physical Properties of Single-Component Molecular Metals,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 051002 (12 pages) (2006).

T. KUSAMOTO, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, H. CUI, T. OTSUKA, Y. OKANO, H. FUJIWARA and H. KOBAYASHI, “BDT-TTP-Based π Conductors Containing Divalent Magnetic and Non-Magnetic Inorganic Anions, [M^{II}Cl₄]²⁻ (M = Co, Mn, Zn),” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 527–536 (2006).

K. TAKAHASHI, H. B. CUI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI, Y. EINAGA and O. SATO, “Electrical Conductivity Modulation Coupled to a High-Spin-Low-Spin Conversion in the Molecular System [Fe^{III}(qsal)₂][Ni(dmit)₂]₃·CH₃CN·H₂O,” *Inorg. Chem.* **45**, 5739–5741 (2006).

B. ZHANG, Z. M. WANG, Y. ZHANG, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. B. CUI, H. KOBAYASHI, K. INOUE, M. KURMOO, F. L. PRATT and D. B. ZHU, “Hybrid Organic-Inorganic Conductor with a Magnetic Chain Anion: κ -BETS₂[Fe^{III}(C₂O₄)C₁₂] [BETS = bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalene],” *Inorg. Chem.* **45**, 3275–3280 (2006).

B. ZHOU, M. SHIMAMURA, E. FUJIWARA, A. KOBAYASHI, T. HIGASHI, E. NISHIBORI, M. SAKATA, H. B. CUI, K. TAKAHASHI and H. KOBAYASHI, “Magnetic Transitions of Single-Component Molecular Metal [Au(tmdt)₂] and Its Alloy Systems,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3872–3873 (2006).

S. UJI, T. TERASHIMA, M. NISHIMURA, Y. TAKAHIDE, K. ENOMOTO, T. KONOIKE, M. NISHIMURA, H. CUI, H. KOBAYASHI, A. KOBAYASHI, H. TANAKA, M. TOKUMOTO, D. GRAF and J. S. BROOKS, "Vortex Dynamics and Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov State in a Magnetic-Field-Induced Organic Superconductor," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157001 (2006).

H. CUI, Z. WANG, K. TAKAHASHI, Y. OKANO, H. KOBAYASHI and A. KOBAYASHI, "Ferroelectric Porous Molecular Crystal, $[\text{Mn}_3(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$, Exhibiting Ferrimagnetic Transition," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15074–15075 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. FUJIYAMA, M. TAKIGAWA, J. KIKUCHI, K. KODAMA, T. NAKAMURA, E. FUJIWARA, H. FUJIWARA, H. B. CUI and H. KOBAYASHI, "Nuclear Spin-Lattice Relaxation in $\kappa\text{-(BETS)}_2\text{FeBr}_4$," *Synth. Met.* **154**, 253–256 (2005).

Y. OSHIMA, E. JOBILONG, J. S. BROOKS, S. A. ZVYAGIN, J. KRZYSZEK, H. TANAKA, A. KOBAYASHI, H. CUI and H. KOBAYASHI, "EMR Measurements of Field-Induced Superconductor $\lambda\text{-(BETS)}_2\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Cl}_4$," *Synth. Met.* **153**, 365–368 (2005).

B-4) 招待講演

H. KOBAYASHI, "Development and Characterization of Magnetic Molecular Conductors," Yamada Conference LX on Research in High Magnetic Fields (RHMF2006), Sendai (Japan), August 2006.

小林速男, 「電子物性に注目した分子物質の設計と開発」, 理研シンポジウム, 「局所電子構造の理解に基づく物質科学の新展開」, 理化学研究所, 2006年11月.

K. TAKAHASHI, "The Coupling between Magnetic Transition and Conducting Properties in a Spin-Crossover Molecular Conductor," International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, Dublin (Ireland), July 2006.

B-6) 受賞、表彰

日本化学会学術賞 (1997).

日本化学会賞 (2006).

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(B)(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は過去半世紀を超える研究によって大きな発展を遂げて来た。特に長期にわたり分子性金属の開発を研究してきた立場から言えば、単一種の分子が自己集積するだけで金属結晶を実現出来る事を示し得たことは、「分子性」を深く考える上で大きな前進となったのではないかとと思われる。言うまでもなく、単一分子で出来た絶縁性分子性結晶も超高压で圧縮することにより金属化すると考えられている。本年度、私達は分子性結晶が高圧下で金属化する状況を明らかにする事を目標に、有機分子性結晶の超高压下の電気抵抗測定を試みた。今後一層の分析が必要であるが、多くの場合、超高压により分子性結晶が金属化する条件は分子が「分子性を失う条件」にほぼ一致するのではないかと考えられ、分子性を保ったまま金属化する事を実現させた単一分子性金属の場合とは大きな違いがあるものと予想している。

我が国は分子性伝導体の研究の長い歴史を持ち、分子物質の導電性は分子科学における重要な研究課題であった。最近の我が国の分子性伝導体の物性科学の成果は欧米諸国の成果を大きく超えているように思われる。逆にそのために、現在では世界的な規模で分野の活性を維持するためには、流行に左右されない我が国独自の真に優れた研究が継続的に生み出されていく事が必要となっている。このためには物性物理や物理有機化学との一層緊密な連携が不可欠である。

過去10年、分子機能の可能性への期待が大きな高まりを見せた。しかし、基礎的な量子科学・構造化学に立脚する分子科学から見れば、分子機能に関する多くの流行的な話題は、絵と現実の狭間が明確になっていないものが極めて多い様にも感ぜられる。この様な状況は短期的な「成果」を追求することに急で長期的な展望が失われているように見える事と同根である様に思われる。今後、分子の特性を十分極める事により、分子ナノサイエンスを含む新しい分子機能の物理科学が展開されていくことが期待される。

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、空間形態が明確な樹木状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、ならびにこのような手法でスピン活性ナノ物質群を創出し、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している。本年度では、次元・サイズ・形態の異なるナノ金属集積体の構築、具体的に、①単一ナノ分子であるデンドリマーを用いた三次元金属集積体の構築、②拡張 π 共役系を用いた二次元金属集積体の構築、および、③新規配位高分子を用いた一次元金属集積体の構築を中心に検討した。その結果、様々なデンドリマーのコア、ビルディング・ブロック、表面組織、およびデンドロンの合成に成功した。また、自己組織化可能な拡張型 π 共役系金属集積体を構築した。さらに、一次元ロッド状金属集積体を合成し、室温付近において急峻なスピン転移を有することを見いだした。従来のスピン転移物質は溶けないばかりか分解してしまう。これに対して、水溶性樹状組織で包み込むことにより水溶性を持たせるだけでなく、温度変化によりスピンを制御できることを見いだした。さらに、これを鋳型として用いることで一次元チャンネルに内包した金属集積体を構築し、ナノ空間に孤立化された一本鎖のスピン挙動について検討を行っている。
- 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。本年度では拡張型 π 電子系を有する新規金属錯体の合成を行い、複数機能を有するモジュールの高度集積化により、外部刺激に応答可能な多重機能性ナノ構造体の構築を行っている。

B-1) 学術論文

W. -S. LI, K. S. KIM, D. -L. JIANG, H. TANAKA, T. KAWAI, J. H. KWON, D. KIM and T. AIDA, "Construction of Segregated Arrays of Multiple Donor and Acceptor Units Using a Dendritic Scaffold: Remarkable Dendrimer Effects on Photoinduced Charge Separation," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10527–10532 (2006).

S. CHO, W. -S. LI, M. -C. YOON, T. K. AHN, D. -L. JIANG, J. KIM, T. AIDA and D. KIM, "Relationship between Incoherent Excitation Energy Migration Processes and Molecular Structures in Zinc(II) Porphyrin Dendrimers," *Chem. Eur. J.* **12**, 7576–7584 (2006).

B-3) 総説、著書

江 東林,「デンドリマーを用いたドラッグデリバリーキャリアの構築」,バイオニクス 8, 50-55 (2006).

B-4) 招待講演

江 東林,「樹状形態を有する高分子の合成と機能」,第55高分子学会年次大会(Wily 賞受賞講演),富山,2006年9月.

D. -L. JIANG, “Bioinspired Design of Dendritic Macromolecules for Functional Nanomaterials,” The 14th POLYCHAR World Forum on Advanced Materials, Nara (Japan), April 2006.

D. -L. JIANG, “Macromolecular and Supramolecular Approaches to Functional Nanomaterials,” The 4th East Asia Polymer Conference, Tianjin (China), May 2006.

D. -L. JIANG, “Dendritic Approaches to Photo- and Spin-Functional Nanomaterials,” International Symposium on Polymer Physics (PP2006), Suzhou (China), June 2006.

D. -L. JIANG, “Molecular Design of Dendritic Macromolecules for Functional Nanomaterials,” International Symposium on Polymer Chemistry (PC2006), Dalian (China), June 2006.

B-6) 受賞、表彰

平成18年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2006).

平成18年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).

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

日本学術振興会特別研究員奨励費,「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).

奨励研究(A),「デンドリマーの光捕集アンテナ機能:赤外線をエネルギー源とする人工光合成系の開拓」,江 東林 (1999年-2000年).

特定領域研究(A),「光捕集デンドリマーで被覆した共役ポリマーの合成と機能」,江 東林 (1999-2000年).

科学技術振興機構戦略的基礎推進事業(さきがけタイプ)・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

昨年ひとりだった研究室はスタッフや学生が増え、やっと研究体制が整えつつあると実感している。合成を基本とする我々の研究室は新しい物質の誕生を目指して、物質科学の未踏領域の開拓を狙っている。

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線内殻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。内殻分光では内殻励起した原子のサイトで局所的に射影した電子構造（電子構造そのものが局在しているわけではない）がわかる。最近の分光技術では 100 eV を越える軟X線領域でも 1 meV 精度の高分解能実験が可能になり、注目した原子サイトに影響を及ぼしている弱い相互作用を抜き出して明らかにできる。例えば、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。分子イオンの電荷分布が電子状態により違うこともわかる。さらに、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）から分子間の配向までわかる。
- 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。これら全く新しいスピン禁制光電子放出、スピン禁制価電子励起は軟X線を利用することで初めて可能となる 2 次光学過程に基づく。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、分子振動が分離できるレベルであるエネルギー分解能 5000 を越え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）の利用者によって簡単な分子から高分子などの大きな分子まで 10 年以上前から活用されてきた。ところが、ここ 10 年ほどの間に放射光源の性能向上によって内殻励起の実験研究が大きく進み、多電子励起、スピン軌道相互作用、円偏光度などの新たな観測データに対して理論支援が要求されるようになった。そのため、実験家のための使いやすい内殻励起計算用量子化学 CI コード GSCF4 を開発・整備している。

B-1) 学術論文

M. HIYAMA and N. KOSUGI, “Application of R Matrix/MQDT Method to Valence and Core Excitations in NO,” *J. Phys. B* **39**, 1797–1811 (2006).

I. L. BRADEANU, R. FLESCHE, N. KOSUGI and E. RÜHL, “C 1s- π^* Excitation in Variable Size Benzene Clusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1906–1913 (2006).

N. KOSUGI, “Orbital Picture in Molecular Inner-Shell Excited States of Rydberg-Valence Mixed Character,” *Brazilian J. Phys.* **35**, 957–960 (2005).

B-3) 総説、著書

加藤浩之、古川雅士、初井宇記、谷口正輝、川合知二、小杉信博、川合真紀, 「電子構造計測から探るDNA 分子内の電荷移動機構」, *表面科学* **27**, 469–474 (2006).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Soft X-ray spectroscopy for molecular systems,” Taiwan-Japan Workshop on Scientific Opportunities with Taiwan Photon Source (NSRRC), Hsinchu (Taiwan), April 2006.

T. HATSUI, T. HORIGOME and N. KOSUGI, “Development and Performance of a Transmission-Grating Spectrometer for Soft X-ray Emission Studies,” The 9th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation SRI2006, Daegu (Korea), May-June 2006.

N. KOSUGI, “Molecular Spectroscopy and Electronic Structure Theory,” Sokendai Asian Winter School on Frontiers in Molecular Science: Electronic and Structural Properties of Molecules and Nano Materials, Okazaki (Japan), November 2006.

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).

初井宇記, 日本放射光学会奨励賞 (2006).

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の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

VUV 真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004-2012).

ICESS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006-).

X線及び内殻過程の国際会議国際諮問委員 (2006-).

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, 2006).

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, 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 (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 (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).

SRSM-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, 2000-2006).

ISSP-6 放射光分光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)(2005-2007).

文部科学省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).

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戦略WG委員 (2006-).

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).

科学技術振興機構戦略創造事業さきがけ, 「価電子をその場観測する顕微軟X線発光分光法の開発」, 初井宇記 (2006年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

今年度は方法論の開発に集中したため成果発表の機会があまりなかったが, その一方で, 多くの国際会議の運営に関わり研究分野の国際交流に貢献した。我々はこれまで孤立分子系や弱い相互作用系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の研究で貢献してきた。特に最近では脱励起過程の研究に重点をシフトし, 基底状態からの直接過程では見ることでできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を展開すべく実験装置と理論計算コードの開発に着手した。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。そこで, 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の開発に取り組んだ。今後, これらの装置を利用して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) 極短パルス光による強レーザー場中分子ダイナミクスの解明
- b) クーロン爆発イメージングによる超高速反応追跡
- c) 高次高調波による極短パルス軟X線の発生と応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子内のクーロン場に匹敵するほどの極めて強いレーザー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。強レーザー場における分子ダイナミクスが分子座標系におけるレーザー偏光方向に対してどのように依存するかを明らかにするために、10 フェムト秒領域の極めて短いパルス幅をもつ高強度レーザー光源を構築し、これを集光して得られた極短パルス強レーザー場 ($0.2 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$, 12 fs) と H_2S との相互作用によって生成した解離イオンをコインシデンス運動量画像法を用いて検出した。分子座標系は3体クーロン爆発過程, $\text{H}_2\text{S}^{3+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{S}^+ + \text{H}^+$, によって生成した H^+ の運動量を用いて定義した。その結果、レーザー偏光方向が分子平面に対して平行な場合、 H_2S は偏光方向に対して伸張した構造をとることが見いだされた。一方、偏光方向が分子平面に対して垂直である場合は、顕著な構造変形が起こらないことが明らかとなった。すなわち、分子座標系において「電子をどの方向に揺さぶるか」によって分子ダイナミクスのコントロールが可能であることが初めて示された。
- b) 反応過程における分子構造の変化を実時間で可視化するために、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を行った。AOPDF 波形成型器をレーザーシステム増幅段に前置することによって、出力パルス波形の最適化を行い、サブ 10 フェムト秒領域の高強度レーザーパルスを得た。強レーザー場 (5 PW/cm^2 , 8 fs) における CS_2 のクーロン爆発過程には6種類の対称クーロン爆発過程 $\text{CS}_2^{z+} \rightarrow \text{S}^{p+} + \text{C}^{q+} + \text{S}^{r+}$; $(p,q,r) = (1,1,1), (1,2,1), (2,1,2), (2,2,2), (3,2,3), (4,2,4)$ がコインシデンス計測によって観測され、特にポテンシャル曲面の形状がクーロンポテンシャルで十分に記述できる高イオン化状態から生成した解離イオンの運動量分布に基づいて分子構造の決定ができることが示された。
- c) 超高速分子ダイナミクス追跡に必要な超短パルス軟X線の発生を行うために、レーザー高次高調波発生用チャンバーおよび軟X線分光器を設計・製作した。希ガス非線形媒質 (He, Ne, Ar) を用いて発生させた高調波のスペクトル測定を行い、希ガス圧、セル長、集光強度を制御変数として最適化を行った結果、59 次高調波 (波長: 13.5 nm) において、ビーム広がり 1.5 mrad の高強度短パルス軟X線を得ることに成功した。

B-1) 学術論文

- A. HISHIKAWA, E. J. TAKAHASHI and A. MATSUDA, "Electronic and Nuclear Responses of Fixed-in-Space H_2S to Ultrashort Intense Laser Fields," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 243002 (4 pages) (2006).
- K. HOSHINA, A. HISHIKAWA, K. KATO, T. SAKO, K. YAMANOCHI, E.J. TAKAHASHI, Y. NABEKAWA and K. MIDORIKAWA, "Dissociative ATI of H_2 and D_2 in Intense Soft X-Ray Laser Fields," *J. Phys. B* **39**, 813–829 (2006).

M. FUSHITANI, N. SCHWENTNER, M. SCHRÖER and O. KÜHN, “Cage Motions Induced by Electronic and Vibrational Excitations: Cl₂ in Ar,” *J. Chem. Phys.* **124**, 024505 (7 pages) (2006).

Y. MORISAWA, M. FUSHITANI, Y. KATO, H. HOSHINA, Z. SIMIZU, S. WATANABE, Y. MIYAMOTO, Y. KASAI, K. KAWAGUCHI and T. MOMOSE, “Correlation between Nuclear Spin Ratio of Cyclic C₃H₂ and Chemical Evolution in TMC-1 Cores,” *Astrophys. J.* **642**, 954–965 (2006).

S. OGUCHI, A. MATSUDA, K. KONDO and K. G. NAKAMURA, “Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Scattering of Cyclohexane under Shock Compression,” *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1* **45**, 5817–5820 (2006).

A. MATSUDA, K. KONDO and K. G. NAKAMURA, “Nanosecond Rapid Freezing of Liquid Benzene under Shock Compression Studied by Time-Resolved Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **124**, 054501 (4 pages) (2006).

B-3) 総説、著書

菱川明栄, 「サブ 10 フェムト秒強レーザー場における分子過程」, しょうとつ **3**, 7–14 (2006).

B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, “Steering Electrons in Molecular Frame to Control Coulomb Explosion in Intense Laser Fields,” 5th Photo-Molecular Science Forum, “Frontiers in Photo-Molecular Science 1,” Okazaki (Japan), May 2006.

A. HISHIKAWA, “Coincidence Momentum Imaging of Molecules in Sub-10fs Intense Laser Fields,” Molecular Physics Seminar, Stockholm (Sweden), October 2006.

A. HISHIKAWA, “Molecules in Few-Cycle Intense Laser Fields,” SOKENDAI Asian Winter School 2006, Okazaki (Japan), November 2006.

A. HISHIKAWA, “Molecules in sub-10fs Intense Laser Fields,” International Symposium on Ultrafast Intense Laser Science 5, Lijiang (China), November 2006.

A. HISHIKAWA, “Molecules in Few-Cycle Intense Laser Fields,” The 1st Winter School of JSPS ASIA CORE Program in Beijing, Beijing (China), December 2006.

菱川明栄, 「極短パルス強光子場による反応イメージング」, 分子研研究会「凝縮系のコヒーレンス制御と超高速ダイナミクス」, 分子科学研究所, 岡崎, 2006年3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, 2006-).

分子科学研究会委員 (2002-2006).

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).

第22回化学反応討論会実行委員 (2005-2006).

原子衝突研究協会第31回研究会実行委員 (2005-2006).

B-8) 他大学での講義、客員

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携併任助教授, 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

- a) 強レーザー場中における基礎的な過程のうちイオン化を取り上げ, 特にトンネルイオン化領域における電子励起状態の寄与について研究を進める。
- b) 得られたサブ10フェムト秒強レーザーパルスを探プローブとして, クーロン爆発イメージングを利用した化学反応実時間追跡を行う。特に高速で運動することが知られている水素原子のふるまいに着目して研究を進める。
- c) 高次高調波発生による超短パルス軟X線をコインシデンス運動量画像計測チャンパーに導入するためのビームラインの構築を進めており, これを用いたポンプ-プローブ計測に早期に着手したい。

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。2006 年度も分子研装置開発の多大な協力を得て、①プレーナー型イオンチャンネルバイオセンサーの雑音特性を明らかにし、従来雑音が大きいとされていた Si 基板について、SOI 構造を採用することによりテフロン基板並の雑音特性が得られることを実証した。②イオンチャンネルの一種である TRPV1 を発現した HEK293 細胞を、Si 基板の微細貫通孔に設置し、これにカプサイシンをリガンドとして作用させて、リガンド刺激型のイオンチャンネル電流を観測することに成功した。このセルメンブレン型のセンサーは、任意のイオンチャンネルについてセンサー化が容易であるので、上記 c) の神経細胞ネットワーク診断素子開発に展望が開けたと言える。
- 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。2006 年度は① TiO₂ 単結晶基板表面でのベシクルフュージョンを行い、脂質二重膜のドメイン構造が、一定の条件下で結晶の単一ステップに追従することを示し、ドメイン構造制御の新しい方法を提案した。② Aβ40 の凝集がアルツハイマー病発症の原因とする機構が提案されている。スフィンゴミエリン（SM）、コレステロール（Co）およびガングリオシド（GM1）からなる平面脂質二重膜をマイカおよび SiO₂ 表面に形成した。GM1 濃度を増加するとともにユニークなドメイン構造が観察され、これに Aβ40 を添加すると GM1 リッチと考えられるドメイン内に選択的に Aβ40 の凝集が見出された。GM1 を含む脂質二重膜の極微構造が Aβ40 の凝集を左右していると考えられる。③水中で脂質二重膜構造や膜タンパクの構造を評価するための、水中その場観察用赤外反射吸収スペクトル装置の立ち上げを進めた。
- c) 神経細胞ネットワーク診断素子開発の第一歩として、神経細胞に変化することが知られている PC12 細胞について、マイクロ流路内での培養技術を開発するための実験設備を整備した。

B-1) 学術論文

C. WANG, X. PAN, C. SUN and T. URISU, “Area-Selective Deposition of Self-Assembled Monolayers on SiO₂/Si(100) Patterns,” *Appl. Phys. Lett.* **89**, 233105 (2006).

H. UNO, Z. -L. ZHANG, K. SUZUI, R. TERO, Y. NONOGAKI, S. NAKAO, S. SEKI, S. TAGAWA, S. OIKI and T. URISU, "Noise Analysis of Si-Based Planar-Type Ion-channel Biosensors," *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, L1334–L1336 (2006).

R. TERO, H. WATANABE and T. URISU, "Supported Phospholipid Bilayer Formation on Hydrophilicity-Controlled Silicon Dioxide Surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3885–3894 (2006).

S. -B. LEI, R. TERO, N. MISAWA, S. YAMAMURA, L. -J. WAN and T. URISU, "Aggregation and Microdomains in Gramicidin A—Reconstructed Tethered Lipid Membrane on Oxidized Silicon Surface," *Chem. Phys. Lett.* **429**, 244–249 (2006).

N. MISAWA, S. YAMAMURA, R. TERO, Y. NONOGAKI and T. URISU, "Orientation of Avidin Molecules Immobilized on COOH-Modified SiO₂/Si(100) Surfaces," *Chem. Phys. Lett.* **419**, 86–90 (2006).

Y. -H. KIM, Md. M. RAHMAN, Z. -L. ZHANG, R. TERO and T. URISU, "Supported Lipid Bilayer Formation by the Giant Vesicle Fusion Induced by Vesicle-Surface Electrostatic Attractive Interaction," *Chem. Phys. Lett.* **420**, 569–573 (2006).

B-4) 招待講演

H. UNO, Z. -L. ZHANG, C. T. -Y., K. SUZUI, R. TERO, S. NAKAO and T. URISU, "Si- Based Planar Type Ionchannel Biosensor," The 1st International Workshop on Approaches to Single-Cell Analysis, Uppsala (Sweden), June 2006.

T. URISU, "Development of Miniaturized Biomolecular Sensor for Detection of Neurotransmitter Molecules," The forth International Forum on Post-Genome Technologies (4'IFPT), Hangzhou (China), September 2006.

T. URISU, "Fabrication of Ion-channel Biosensor and Interface Control," Fifth East Asian Biophysics Symposium, & Forty-Forth Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Okinawa, November 2006.

宇理須恒雄,「イオンチャンネルバイオセンサー製作と界面制御」, 表面科学講習会, 市ヶ谷, 2006年10月.

宇理須恒雄,「小型高性能イオンチャンネルバイオセンサーの開発」, 表面科学講演大会ソフトナノバイオロジー部会, 大阪大学コンベンションセンター, 2006年11月.

B-5) 特許出願

特願 2006-105188,「イオンチャンネルタンパク質バイオセンサー」, 宇理須恒雄(自然科学研究機構), 2006年.

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ズ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, 研究嘱託 (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tron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・バイオプロセッシング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).

財団法人放射線利用振興協会, 放射線利用技術指導研究員 (2006.3.28-29).

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).

Pacificchem 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 (2005.6-2007.5).

B-8) 他大学での講義、客員

岡山大学, 非常勤講師, 2006年 月 21日-22日.

B-9) 学位授与

三澤宣雄, 「シリコン基板表面へのタンパク質の固定化とその配向に関する研究」, 2006年 3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

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).
特定領域研究(公募研究), 「イオンチャンネルレコーディング固体素子の開発とペインプロテオーム時空間解析応用」, 宇理須恒雄 (2006年).
財団法人コスモロジー研究振興財団第16回研究助成, 「二酸化チタン上に形成した脂質二重膜への表面特性の影響およびUV照射効果」, 手老龍吾 (2005年-2006年).
財団法人花王芸術・科学財団平成18年度研究助成, 「固体表面機能を利用した平面脂質二重膜の物性制御とその評価」, 手老龍吾 (2006年-2007年).
若手研究(B), 「固体表面機能を活用した脂質二重膜の構造・物性・非対称性制御とその評価」, 手老龍吾 (2006年-2008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ファラ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ないで, 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かつ, 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考ええる。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) 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
- b) 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
- c) 極端紫外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) 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。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を測定した。続いて、「フラーレンの極端紫外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。そしてフラーレン類の質量分析と光電子分光を遂行している（装置に関し特許出願中）。最近では C_{60} や C_{70} の巨大共鳴ピーク（ ~ 20 eV）に付随する形状共鳴遷移を初めて観測した。また、遷移金属原子の $4d$ 電子励起軟巨大共鳴が、金属内包フラーレンの炭素ケージの中でどのような影響を受けるかを検討した。さらに、多価イオンやフラグメントの収量曲線を精密に測定し、求めたしきい値や極大値を検討した結果、通常の分子では前例のない特異な単分子解離現象を見出した。解離遷移状態のポテンシャルエネルギー曲面の情報を得るための画像観測装置を製作した。
- b) 紫外モードロックレーザーとアンジュレータ光を組み合わせ、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して、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。最近では、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指している。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開始した。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置を製作し、 CO_2 、 SO_2 、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 、 C_2H_2 、 OCS 、 SO_2 、 CS_2 、 HI 等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに、アンジュレータ斜入射分光器ラインで、 OCS や H_2O 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リユドベリ状態へ共鳴遷移させ、偏光方向に偏極した特定量子状態の励起原子を生成させる。この偏極原子を、直線偏光した高出力レーザーでイオン化する。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

- K. MITSUKE, H. KATAYANAGI, J. KOU, T. MORI and Y. KUBOZONO, “Fragmentation Mechanism of Highly Excited C_{70} Cations in the Extreme Ultraviolet,” *AIP Conf. Proc.* **811**, 161–166 (2006).
- B. P. KAFLE, I. RUBINSTEIN and E. A. KATZ, “Analytical Model of Electrodifusion of Metals in Fullerene Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 2803–2805 (2005).
- T. YOSHIDA, K. TANAKA, H. YAGI, A. INO, H. EISAKI, A. FUJIMORI and Z. -X. SHEN, “Direct Observation of the Mass Renormalization in $SrVO_3$ by Angle Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146404 (4 pages) (2005).
- H. YAGI, T. YOSHIDA, A. FUJIMORI, Y. KOHSAKA, M. MISAWA, T. SASAGAWA, H. TAKAGI, M. AZUMA and M. TAKANO, “Chemical Potential Shift in Lightly Doped to Optimally Doped $Ca_{2-x}Na_xCuO_2Cl_2$,” *Phys. Rev. B* **73**, 172503 (4 pages) (2006).

B-4) 招待講演

- 見附孝一郎, 「気相分子やフラーレンの放射光イオン化と解離の実験的研究」, 岡山大学理学部セミナー, 岡山, 2006年10月.
- 片柳英樹、見附孝一郎, 「難揮発性物質の気相分光装置の開発とイオン液体への応用」, 特定領域研究「イオン液体の科学」第1班 班会議, 淡路市, 2006年10月.

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).
- 原子分子データベース協会, 設立準備委員.

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).

SuperSOR 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-10)外部獲得資金

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).

基盤研究(B), 「炭素ナノケージに貯蔵された物質の放射光共鳴制御」, 見附孝一郎 (2006年-2007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, ポンプ・プローブ分光などを用い, 気相分子やクラスターの光イオン化過程を詳細に研究する。また, 真空紫外領域の中性超励起状態の構造や電子状態に関する情報を集積しその動的挙動を明らかにする。将来の目標は次の通りである: ①振動励起分子の放射光解離による反応分岐比制御, ②フラーレンの波長掃引光電子分光と高励起フラーレンイオンの解離ダイナミクスの解明, ③励起分子や解離フラグメントの内部状態観測と, 発光・解離・異性化・振動緩和などの過渡現象の追跡。

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) 量子液体とその中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動力学

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。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い、数値計算を実施した。
- 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。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、シミュレーションに用いられる運動方程式に関して、前年の透熱表示に引き続き、今年度は断熱表示による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動力学、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動力学について、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動力学法などを用いて解析を進め、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、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、両親媒性分子が水溶液中に生成す

る球状ミセル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構造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実行も開始した。

B-1) 学術論文

T. NAKASHIMA, K. IWAHASHI and S. OKAZAKI, "A Molecular Dynamics Study of Sodium Chenodeoxycholate in an Aqueous Solution," *Chem. Phys. Lett.* **420**, 489–492 (2006).

A. YAMADA and S. OKAZAKI, "A Surface Hopping Method for Chemical Reaction Dynamics in Solution Described by Diabatic Representation: An Analysis of Tunneling and Thermal Activation," *J. Chem. Phys.* **124**, 094110 (11 pages) (2006).

N. YOSHII, K. IWAHASHI and S. OKAZAKI, "A Molecular Dynamics Study of Free Energy of Micelle Formation for SDS in Water and Its Size Distribution," *J. Chem. Phys.* **124**, 184901 (6 pages) (2006).

N. YOSHII and S. OKAZAKI, "A Molecular Dynamics Study of Structural Stability of Spherical SDS Micelle as a Function of Its Size," *Chem. Phys. Lett.* **425**, 58–61 (2006).

N. YOSHII and S. OKAZAKI, "A Molecular Dynamics Study of Surface Structure of Spherical SDS Micelles," *Chem. Phys. Lett.* **426**, 66–70 (2006).

B-4) 招待講演

岡崎 進, 「熱力学的積分法によるミセル生成の自由エネルギー計算とサイズ分布」, 日本物理学会61回年次大会, シンポジウム「分子シミュレーションと熱力学量」, 松山, 2006年3月.

岡崎 進, 「溶液中の分子振動量子力学の計算機シミュレーション」, 分子構造総合討論会, 静岡, 2006年9月.

N. YOSHII and S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of free energy of micelle formation in water," 4th International Symposium of Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, Chiba, May 2006.

S. OKAZAKI, "A quantum molecular dynamics study of energy relaxation and decoherence of solute vibration in solution," 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama, August 2006.

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

FOMMS2006, organizing committee, Blaine (2006).

THERMO INTERNATIONAL 2006, organizing committee, Boulder (2006).

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-).

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

国立情報学研究所, 客員教授.

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、界面構造を分子レベルでプローブする実験手法として、固体表面科学はもとより、触媒化学、高分子化学、電気化学、大気化学など多くの関連分野への展開が図られている。実験データから分子レベルの界面構造を同定するためには、スペクトルの解釈が必要であるが、定性的・経験的な解釈にはしばしば限界が明らかで、信頼できる理論計算によるサポートが求められている。そこで本グループでは分子軌道計算に基づく分子モデリングと分子動力学計算に基づいて和周波発生スペクトルを非経験的に計算し、理論的に解析する手法を開発してきた。本年の成果として、近年注目されている電解質水溶液界面の構造解析を行った。電解質水溶液界面において、表面張力の濃度依存性の実験事実や誘電体モデルによる鏡像電荷の理論によって、イオンは水溶液界面から遠ざかる傾向があると長年信じられてきた。しかし近年の分子動力学シミュレーションでは、Br⁻ や I⁻ などのように大きくて分極率の大きいアニオンは界面から露出する状態が安定であると予想されており、大きな議論を呼んでいる。実験的に液体表面を観測する手段が乏しいことが検証を困難にしているが、その問題を解決する上で界面和周波発生分光は非常に有力な手段である。近年その実験結果が報告されたが、同様の実験結果に対して相異なる解釈と結論が両立しており、十分な解決に至っていない。そこで理論計算との比較に基づいて曖昧さのない解釈を与えることを試みた。その結果、分子シミュレーションと界面和周波分光実験との間に矛盾のない解決を得ることができた。
- 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。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。本年はそのモデルを上記 (a) の課題に応用し、任意の分子系の分極および分極率を時々刻々に計算するための分子モデルを開発した。これは、上の和周波分光の理論を一般的な界面系に拡張するために必要とされる成果である。
- 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で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。そのため不均質取り込みの実験から分子レベルの速度論を導出する際に非常に大きな曖昧さが残されていた。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。

B-1) 学術論文

A. MORITA, "Improved Computation of Sum Frequency Generation Spectrum of Water Surface," *J. Phys. Chem. B* **110**, 3158–3163 (2006).

B. C. GARRETT, G. K. SCHENTER and A. MORITA, “Molecular Simulation of the Transport of Molecules across the Liquid/Vapor Interface of Water,” *Chem. Rev.* **106**, 1355–1374 (2006).

T. ISHIDA and A. MORITA, “Extended Treatment of Charge Response Kernel Comprising the Density Functional Theory and Charge Regulation Procedures,” *J. Chem. Phys.* **125**, 074112 (2006).

T. ISHIYAMA and A. MORITA, “Intermolecular Correlation Effect in Sum Frequency Generation Spectroscopy of Electrolyte Aqueous Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **431**, 78–82 (2006).

B-4) 招待講演

森田明弘, 「和周波発生分光の理論計算による水溶液界面の解析」, 平成17年度新プログラム全体会議, 犬山, 2006年1月.

森田明弘, 「界面の構造解析手法としての可視-赤外和周波分光法」, 第2回分子・物質シミュレーション中核拠点連携研究会, 岡崎, 2006年3月.

A. MORITA, “Recent Progress in Molecular Dynamics Simulation of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” APS March Meeting, Symposium “Chemical and Spectroscopic Applications of Nonlinear Optics,” Baltimore (U.S.A.), March 2006.

A. MORITA, “Molecular Dynamics Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” Institute of Atomic and Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), September 2006.

森田明弘, 「Charge Response Kernel モデルの密度汎関数への展開と和周波分光計算への応用」, 学術創成研究「量子的化学原理」総括シンポジウム, 京都, 2006年11月.

A. MORITA, “Computational SFG analysis of aqueous interfaces,” 分子研研究会「和周波分光で拓く分子科学の新展開」, 岡崎, 2006年12月.

森田明弘, 「溶液界面解析のための和周波分光の理論」, 分子研研究会「生体機能理解の基礎としての複雑分子系の階層構造的分子間相互作用」, 岡崎, 2006年12月.

B-6) 受賞、表彰

森田明弘, 平成18年度分子科学奨励森野基金 (2006).

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).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第13回理論化学シンポジウム代表世話人 (2006).

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-8) 他大学での講義、客員

京都大学化学研究所,「界面和周波発生分光の理論」,2006年1月26日-27日.

京都大学化学研究所,客員助教授,2005年4月-2006年3月.

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3年目となり,分子研での研究の進展を成果として発表できるようになってきた。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。計算で予想した非線形感受率が実験で確認された事例や,従来の実験の解釈を理論計算で精密化して塗り替える成果も得られるようになって,実験との連携もこれまで以上に密になってきたことは,理論化学者としても喜ばしいことと思っている。これからも,理論自体の深化および大規模計算を活用した幅広い応用の両面において,研究を進展させていきたい。

計算分子科学第二研究部門

斉 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) 過冷却液体のダイナミクス、相転移ダイナミクスの理論研究
- b) 生体高分子の構造変化ダイナミクスの理論研究
- c) 多次元分光法による凝縮系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) 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、通常の液体状態に比べ揺らぎの影響が顕著となる。また、水においては、一般的な液体とは異なり、2種類以上のアモルファス状態が存在し、その密度揺らぎは非常に興味深く、過冷却水の運動、揺らぎの分子動力学計算による解析を行った。ラマン分光や周波数依存熱容量を解析し、過冷却水における運動のスローイングダウンと水素結合ネットワークの組み替え運動との関連を明らかにした。また、等積・等圧熱容量の温度依存性および複素熱容量の解析から、過冷却水における密度揺らぎが非常に大きく、局所的密度揺らぎのダイナミクスへの影響を明らかにした。
- b) GTP 結合タンパク質 Ras は癌原遺伝子産物として知られたシグナル伝達タンパク質である。GTP と結合した活性型の Ras は Raf などの標的タンパク質に結合し、シグナルを下流に送ることにより細胞増殖が進み、GTP が加水分解され GDP となると Ras は不活性型となる。GTP の加水分解が抑制されると、Ras が活性型に固定され細胞増殖が続き、癌の原因の一つとなる。これまでの実験研究から加水分解の前後で、Ras が構造変化することが知られている。我々は、分子動力学計算を用いて、Ras の各状態における Mg イオン近傍の水素結合ネットワーク構造と揺らぎ、周囲のアミノ酸との相互作用を明らかにした。
- c) 液体や生体系の複雑な凝縮系のダイナミクスを解析する1つの方法として、多次元計測の理論解析を進めている。多次元計測とは、2つ以上の異なる時刻で系に摂動を与え、その後の系の応答の測定であり、多時間相関関数で表され系の詳細なダイナミクスを得ることが可能となる。我々は、2次元ラマン分光法が、系の局所構造やダイナミクスに非常に敏感で、和周波、差周波スペクトルから運動のカップリングの様相を解析できることを示した。現在、2次元ラマン分光法、3次元赤外分光法、多次元散乱を液体や過冷却液体などに適用し、遅い揺らぎの起源、分子間運動カップリングの時間変化、詳細な構造変化ダイナミクスの解析を進めている。

B-1) 学術論文

S. SAITO and I. OHMINE, "Fifth-Order Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid Water, Crystalline Ice Ih and Amorphous Ices: Sensitivity to Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure," *J. Chem. Phys.* **125**, 084506 (12pages) (2006).

T. SUMIKAMA, S. SAITO and I. OHMINE, "Mechanism of Ion Permeation in Model Channel; Free Energy Surface and Dynamics of K⁺ Ion Transport in Anion-Doped Carbon Nanotube," *J. Phys. Chem. B* **110**, 20671–20677 (2006).

A. SHUDO, K. ICHIKI and S. SAITO, "Origin of Slow Relaxation in Liquid Water Dynamics: A Possible Scenario for the Presence of Bottleneck in Phase Space," *Europhys. Lett.* **73**, 826–832 (2006).

B-4) 招待講演

S. SAITO, "Dynamics and Hydrogen Bond Structure in Water Analyzed by Using Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Ion Permeation Dynamics in Model Channel," Indo-Japan Joint Workshop on "New Frontiers of Molecular Spectroscopy," Kobe (Japan), September 2006.

S. SAITO, "Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy of Liquid and Solid water," 20th International Conference on Raman Spectroscopy, Yokohama (Japan), August 2006.

S. SAITO, "Theoretical Study of Two-Dimensional Raman Spectroscopy: Anharmonic Dynamics and Local Hydrogen Bond Network Structure in Liquid and Solid Water," 66th Okazaki Conference "Soft X-ray Raman Spectroscopy and Related Phenomena," Okazaki (Japan), August 2006.

S. SAITO, "Theoretical Studies of Two-Dimensional Raman Spectroscopy and Ion Permeation Dynamics," Mini Workshop on Computational Aspects of Material Science, Ishikawa (Japan), June 2006.

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

名古屋大学理学部, 「物理化学基礎」, 2006年4月-9月.

神戸大学大学院自然科学研究科, 特別講義「液体動力学」, 2006年11月15日-11月17日.

東京大学大学院総合文化研究科, 相関基礎科学特別講義I「溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析」, 2006年11月27日-11月29日.

東京大学大学院総合文化研究科, 客員教授, 2005年4月- .

B-10) 外部獲得資金

特定領域研究(計画研究), 「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」, 斉藤真司 (2006年度-2009年度).

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、液体や過冷却液体、相転移過程のダイナミクス、生体高分子系の構造変化、多次元計測に基づく揺らぎの理論解析を進めている。

液体や過冷却液体のダイナミクスの解析として、過冷却水の解析を行っている。低密度、高密度領域の揺らぎ、ポテンシャルエネルギーの変化、密度揺らぎによるエネルギー地形の変化を明らかにし、この結果をもとに、室温状態の水において $1/f$ スペクトルとして見られる遅い揺らぎの解析へと展開させていきたい。

生体高分子の解析として、細胞増殖に関わるRasの加水分解反応の解析を行っている。GTPの加水分解におけるMgイオンやGTP、GDP近傍の水素結合ネットワーク構造の揺らぎや変化、反応中間状態、GAPの影響の解析、リン酸がどのように抜けていくのかなど分子動力学計算と電子状態計算を併用し反応機構の解明を進める。

以上の凝縮系ダイナミクスの詳細を解析する一つの方法として、多次元分光などの解析を行っている。多次元分光法の展開として、運動間のカップリングの時間変化の解析、振動分光法以外への展開、遅いダイナミクスに対する解析手法の確立を目指す。

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ー、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、オキシル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ルラジカル Ru 錯体の単離と構造解析に成功した。またオキシルラジカル 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対スピンを有し、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の安定化ならびに、アミノラジカル錯体活性種とするアルコール酸化反応を見出した。

- d) 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

- R. OKAMURA, T. WADA and K. TANAKA**, “Novel Platinum-Ruthenium Dinuclear Complex Bridged by 2-Aminoethanethiol,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1535–1540 (2006).
- T. WADA, Y. MIYAZATO and K. TANAKA**, “Experimental and Theoretical Evaluation of the Charge Distribution over the Ruthenium and Dioxolene Framework of [Ru(OAc)(dioxolene)(terpy)] (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) Depending on the Substituents,” *Inorg. Chem.* **45**, 8887–8894 (2006).
- Y. MIYAZATO, T. WADA and K. TANAKA**, “Redox Behavior and Catalytic Oxidation Reactions of Alcohols by a New Ruthenium(III)-Dioxolene-Amine Complex of Bis(2-pyridylmethyl)-2-Aminoethylamine,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 745–747 (2006).
- J. CHO, H. FURUTACHI, S. FUJINAMI, T. TOSHA, H. OHTSU, K. TANAKA, T. KITAGAWA and M. SUZUKI**, “Sequential Reaction Intermediates in Aliphatic C–H Bond Functionalization Initiated by a Bis(μ -oxo)dinickel(III) Complex,” *Inorg. Chem.* **45**, 2873–2885 (2006).
- R. OKAMURA, T. FUJIHARA, T. WADA and K. TANAKA**, “Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-Dione Ligated on Pt(II),” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 106–112 (2006).

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).

日本学術会議連携会員 (2006-).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006-).

B-8) 他大学での講義、客員

熊本大学大学院理学研究科, 2006 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 -CO₂ 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CO₂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CO₂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CO₂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。

アコおよびアミノ金属錯体からのプロトン解離で生じる負電荷を用いて配位子の還元反応を引き起こさせると、オキシルおよびアミニルラジカルを有する金属錯体の生成が可能となる。それらの金属錯体を触媒とする有機化合物の酸化反応を行うことで、化学エネルギーから電気エネルギーへのエネルギー変換を目指している。

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) 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錯体のカチオン種を触媒前駆体として用いることにより、ヒドロシランを用いた二酸化炭素のメタンへの還元反応が均一系、常温常圧で進行することを見出した。二酸化炭素の酸素はシロキサンへと変換されており、新しいシリコン合成法としても注目に値する。
- b) 2座フェノキシド配位子のメチレン架橋部位における C-H 結合活性化反応を利用することにより、カルベン-フェノキシド混合型配位子を合成した。タンタル-アルキル錯体に導入にした2座フェノキシド配位子のメチレン架橋部位からプロトンおよびヒドリドを順次引き抜くことにより、カルベン架橋配位子へと変換した。得られた錯体はカチオン性の一重項カルベン配位子をもつ d^0 金属錯体としても極めて興味深い。

B-1) 学術論文

- T. WATANABE, T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "A Tantalum(V) Carbene Complex: Formation of a Carbene-Bis(phenoxide) Ligand by Sequential Proton and Hydride Abstraction," *Inorg. Chem.* **45**, 6580–6582 (2006).
- T. MATSUO and H. KAWAGUCHI, "From Carbon Dioxide to Methane: Homogeneous Reduction of Carbon Dioxide with Hydrosilanes Catalyzed by Zirconium-Borane Complexes," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12362–12363 (2006).
- S. SENDA, Y. OHKI, T. HIRAYAMA, D. TODA, J. -L. CHEN, T. MATSUMOTO, H. KAWAGUCHI and K. TATSUMI, "Mono{hydrotris(mercaptoimidazolyl)borato} Complexes of Manganese(II), Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II) Halides," *Inorg. Chem.* **45**, 9914–9925 (2006).
- W. -L. MENG, Z. -H. ZHANG, Y. LV, H. KAWAGUCHI and W. -Y. SUN, "Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Property of a Two-Dimensional Herringbone-Like Network with Praseodymium(III) Nitrate and 1-Bromo-3,5-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene(bib)," *Appl. Organomet. Chem.* **20**, 399–403 (2006).

B-4) 招待講演

- 川口博之, 「多座フェノキシド配位子をもつ前周期遷移金属錯体の化学: 合成と反応性」, 第39回有機金属若手の回夏の学校, 京都, 2006年7月.
- 川口博之, 「4および5族遷移金属フェノキシド錯体による小分子活性化」, 第98回触媒討論会, 富山, 2006年9月.
- H. KAWAGUCHI, "Early Transition Metal Complexes Supported by Multidentate Phenoxide Ligands," The Sixth China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (CJSMCC-2006), Huangshan (China), October 2006.
- H. KAWAGUCHI, "Early Transition Metal Complexes Bearing Phenoxide Multidentate Ligands," 2006 Workshop on Organometallic Chemistry, Uji (Japan), November 2006.

B-10)外部獲得資金

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,「キューバン型金属-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),「多座アリールオ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).

基盤研究(B),「電子欠損型ヒドリド錯体の合成と機能」, 川口博之 (2006年-2008年).

特定領域研究,「前周期遷移金属相乗系錯体の創製と小分子活性化」, 川口博之 (2006年-2009年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに、フェノキシド部位を骨格に組み込んだ多座配位子を補助配位子としてもつ金属錯体の配位化学を中心に研究を進めてきており、特異な構造や反応性の開拓に焦点を当て研究を展開している。特に、窒素分子、一酸化炭素、二酸化炭素等の反応性の乏しい無機小分子の新しい変換反応を見出すことができた。今後、配位子の設計を通して、金属錯体の特性に及ぼすその効果に関して理解を深めていきたい。

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) サブマイクロメートル長 π 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) 点接触電流像原子間力顕微鏡（PCI-AFM）によるナノレベル電流像計測
- g) 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) PCI-AFM の測定条件の最適化を行い、その結果原子間力顕微鏡の空間分解能（20 ～ 30 nm）をはるかに上回る空間分解能（2 ～ 3 nm）の電流像を得ることに成功した。この条件で有機分子／カーボンナノチューブ複合系を計測することで、有機分子が存在することで整流性が出る場合があることや、金属的なカーボンナノチューブが半導体的になる場合があることを分子のトポグラフィー像と電流像の同時計測により明らかにした。
- b) 分子定規法を用いて非常に緻密な精度でナノギャップ電極が作成可能になり、これを用いて作成した単電子トランジスター素子がギャップ幅に応じた特性を表すことを初めて実証できた。
- c) オリゴチオフェン分子をナノギャップ電極にブリッジして作成したデバイスが光応答性を示すことを見出した。
- d) ポルフィリンワイヤーをナノギャップ電極にブリッジして作成したデバイスは、そのままでは光応答性を示さないが、金ナノ粒子をポルフィリン上に結合することで光応答性を示すことを見出した。

B-1) 学術論文

H. TANAKA, M. W. HORN and P. S. WEISS, "A Method for the Fabrication of Sculptured Thin Films of Periodic Arrays of Standing Nanorods," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 3799–3802 (2006).

M. KAWAO, H. OZAWA, H. TANAKA and T. OGAWA, "Synthesis and Self-Assembly of Novel Porphyrin Molecular Wires," *Thin Solid Films* **499**, 23–28 (2006).

O. TSUTSUMI, H. SATO, K. TAKEDA and T. OGAWA, "Synthesis and Photochemical Behavior of Metalloporphyrin Complexes Containing a Photochromic Axial Ligand," *Thin Solid Films* **499**, 219–223 (2006).

W. HUANG, G. MASUDA, S. MAEDA and T. OGAWA, "Molecular Junctions Composed of Oligothiophene Dithiols Bridged Gold Nanoparticles Exhibiting Photo Response Properties," *Chem. Eur. J.* **12**, 607–619 (2006).

- H. SATO, O. TSUTSUMI, K. TAKEDA, H. TANAKA and T. OGAWA**, “Simple Preparation Method for Supramolecular Porphyrin Arrays on Mica Using Air–Water Interface,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2324–2327 (2006).
- H. TANAKA, T. YAJIMA, T. MATSUMOTO, Y. OTSUKA and T. OGAWA**, “Porphyrin Molecules Working as Nanodevice on Single-Walled Carbon Nanotube Wiring,” *Adv. Mater.* **18**, 1411–1415 (2006).
- W. HUANG and T. OGAWA**, “Spontaneous Resolution of Delta and Gamma Enantiomeric Pair of [Ru(phen)(bpy)₂](PF₆)₂ (phen = 1,10-phenanthroline, bpy = 2,2'-bipyridine) by Racemic Conglomerate Crystallization,” *Polyhedron* **25**, 1379–1385 (2006).
- W. HUANG and T. OGAWA**, “Structural and Spectroscopic Characterizations of Low-Spin [Fe(4,4-dimethyl-2,2'-bipyridine)₃](NCS)₂/H₂O Prepared from High-Spin Iron(II) Dithiocyanate Tetrapyridine,” *J. Mol. Struct.* **785**, 21–26 (2006).
- K. ARAKI, E. MIZUGUCHI, H. TANAKA and T. OGAWA**, “Preparation of Very Reactive Thiol-Protected Gold Nanoparticles: Revisiting the Brust-Schiffrin Method,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 708–712 (2006).
- T. OGAWA, W. HUANG and H. TANAKA**, “Morphology and Electric Properties of Nonathienophene/Au Nano-Composite Thin Films Formed between 1 μm Gapped Electrodes,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **455**, 299–303 (2006).
- H. TANAKA, T. YAJIMA, M. KAWAO and T. OGAWA**, “Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotube/100mer Porphyrin System Measured by Point-Contact Current Imaging Atomic Force Microscopy,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 1644–1648 (2006).
- H. OZAWA, M. KAWAO, H. TANAKA and T. OGAWA**, “Synthesis of End-Functionalized π-Conjugated Porphyrin Oligomers,” *Tetrahedron* **62**, 4749–4755 (2006).
- R. NEGISHI, T. HASEGAWA, K. TERABE, M. AONO, T. EBIHARA, H. TANAKA and T. OGAWA**, “Fabrication of Nanoscale Gaps Using a Combination of Self-Assembled Monomolecular and Electron Beam Lithographic Techniques,” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 223111 (2006).
- H. TANAKA, P. S. WEISS and M. W. HORN**, “Fabrication of Periodic Standing Rod Arrays by the Shadow Cone Method,” *Int. J. Nanosci.* **5**, 815 (2006).
- M. E. ANDERSON, L. P. TAN, M. MIHOK, H. TANAKA, M. W. HORN, G. S. MCCARTY and P. S. WEISS**, “Photolithographic Structures with Precise Controllable Nanometer-Scale Spacings Created by Molecular Rulers,” *Adv. Mater.* **18**, 1020 (2006).
- H. TANAKA, M. W. HORN and P. S. WEISS**, “A Method for the Fabrication of Sculptured Thin Films of Periodic Arrays of Standing Nanorods,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 3799 (2006).

B-3) 総説、著書

小川琢治, 「4. 電気物性の測定」, ナノテクノロジー入門シリーズ, 「ナノテクのための工学入門」, II. ナノ構造体の応用測定工学 (2006).

小川琢治, 「分子配向技術の将来に向けて」, 機能材料(シーエムシー) 「分子配向技術の基礎と応用の可能性」, 2月号, 28–34 (2006).

B-4) 招待講演

小川琢治, “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties,” International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICNSNT2006), Chennai (India), August 2006.

小川琢治, “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties,” 台湾—日本二国間シンポジウム, Fukuoka, March 2006.

小川琢治, “Construction of Organic Nano-Structures and Studies on Their Electronic Properties,” The Sixth France-Japan Workshop on Nanomaterials, Sapporo, March 2006.

小川琢治, “Construction of Organic Nano-structures and Studies on Their Electric Properties,” 3rd Japan-India Workshop on Molecular and Supramolecular Materials, Tokyo, February 2006.

小川琢治, 「有機物質のナノ電子物性」, 東大物性研短期研究会, 2006年4月.

小川琢治, 「単一分子素子を目指したナノ構造体の生成とナノ計測」, 生産開発科学研究会, 2006年10月.

田中啓文, 「有機分子でナノ構造やナノデバイスを作る」, 結晶化学セミナー, 京都大学化学研究所, 2006年7月.

B-6) 受賞

田中啓文, 平成18年ナノ学会第4回大会, Best Young Presenter Award (2006).

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).

Asia Nano 2006, 組織委員 (2006).

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 (2001-2006).

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 (2000-2006).

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 (2002-2006).

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-10)外部獲得資金

重点領域研究,「含ビスマス-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).

若手研究(B),「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の電気特性評価」,田中啓文 (2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

新たな測定法がかなり完成に近づきつつある。PCI-AFM はかなりの進展があり、ノイズがかなり減ったことにより空間分解能が大幅に上がった。これにより、これまでになく詳細な議論が可能になった。ただ、まだ nA レベルの電流像しか信頼性高く計測できないので、pA レベルの計測が可能になるように更にノイズの低減法を考えなくてはならない。これができる、より広い範囲の有機単一分子の電流特性の空間分布計測が可能になり、ナノサイエンスの新たな次元に入ることが可能になる。また、二探針原子間力顕微鏡のシステムで同様のことが可能になると、更に測定可能な対象を増やすことができ、研究の進

展が加速できるようになる。分子定規法によるナノギャップ電極の作成も進展があったが、1～3 nm レベルのギャップが再現性良く作成できるようになると更に研究の対象が増えるようになる。次年度からは、有機合成と分子の自己組織化に重心を移して、こうした新しい分子系をこれまでに蓄積したナノ技術を利用して計測することで新たな科学を見出したい。

全く新しい展開として、こうしたナノテクノロジーとテラヘルツ科学あるいは強光子場科学との融合を考えている。これにより新たな科学の新分野を創設することが可能になるかもしれないと期待している。

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) 有機 EL 素子のため有機半導体の開発
- b) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パーフフルオロフルオレンオリゴマーは、優れた電子注入性，電子輸送性，およびホールブロック性が期待され，高性能な電子輸送材料として興味深い。今年度，3 量体および 4 量体 (PF-*n*T; *n* = 3, 4) の合成とキャラクタリゼーションを行った。これらの化合物は無色の固体であり，結晶性であるパーフルオロフェニレンオリゴマーとは異なり，150-170 度にガラス転移を示すアモルファス材料である。また，有機溶媒にもよく溶けるため，真空蒸着だけでなくスピンコートによるウェットプロセスも可能である。サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定によると，2 電子還元まで可逆であり，還元電位もパーフルオロフェニレンオリゴマーに比べかなりプラス側にシフトしている。蛍光あるいは燐光発光材料を用いた有機 EL 素子を試作したところ，電子注入性，電子輸送性ともに非常に高いことがわかった。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, M. KOBAYASHI, Y. GAO, Y. INOUE and S. TOKITO, "Perfluoropentacene and Perfluorotetracene: Syntheses, Crystal Structures, and FET Characteristics," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **444**, 225-232 (2006).

B-3) 総説、著書

阪元洋一、鈴木敏泰，「 π 共役系有機半導体～*n* 型半導体を中心に～」，進化する有機半導体，エヌ・ティー・エス，140-147 (2006).

阪元洋一、鈴木敏泰，「フッ素化ペンタセンの有機薄膜トランジスタへの応用」，フッ素系材料の応用技術，シーエムシー出版，137-147 (2006).

B-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院環境学研究科，「物質環境学特別講義」，2006 年 10 月 5 日，12 月 14 日.

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 ディスプレーへの実用化研究」，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

有機薄膜太陽電池は、有機EL素子および有機トランジスタに続く第三の有機半導体の応用分野として注目されている。有機太陽電池においてシリコンあるいは色素増感太陽電池にない特徴として、①極端に薄く、軽くできる、②フレキシブルであり、どのような形状にも対応できる、③ウェットで作成できればコストがかなり抑えられる等が挙げられる。では、実用化の目途である効率10%を超える有機太陽電池を開発することは可能だろうか？ 私は素子構造と材料の両面からアプローチし、これを実現していきたいと考えている。

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) 非周期型・定序配列性高分子アーキテクチャの分子スケールエレクトロニクスへの展開として、当研究室では「単一巨大分子内単電子／正孔素子回路」の逐次精密構築について検討を進めている。「位置選択的カップリング用の置換基」と「HUB 機能ユニット（これを基点として数ステップ以内に 20 種以上の機能ユニットに変換可能）」を付与した 1-10 nm 長級の汎用構築ブロックのグラムスケールの合成法を確立した。これにより分子鎖長を 1-30 nm の範囲で 1 nm 刻みで指定することが可能となり、かつ様々なサイズとタイプのポテンシャル井戸やポテンシャルバリアを任意の位置に導入することについても実験的に目処をつけた。結果、理論や単分子計測グループにとっても新鮮で魅力ある分子群の提供を行えるようになったと考えている。また、計測結果からのフィードバックにも従来よりも迅速に対応可能となっている。
- b) 本項目は、横浜市大・横山 G との共同研究に基づく。嵩高いブロック状置換基と長鎖アルキル基を合せ持つチオフェンオリゴマー分子は、基板上での分子鎖内配座異性体や鏡像異性体の STM による識別が容易なことが判明したのを契機に、「分子構造」と「基板上での分子鎖配座や分子集合形態」との相関について詳細かつ系統的に検討を進めることにした。現在までに、主鎖長やアルキル側鎖長を系統的に変化させた 10 種以上のチオフェンオリゴマーを作製し、Au(111), Ag(110), Cu(100) 表面上における存在形態を高分解 STM で観測した。従来、オリゴチオフェンの基板上での集合様式は単結晶中のそれと類似する……との一見当然そうな知見が報告されていたが、低被覆率条件下に特殊な形状の置換基を有する系では多様な分子配向が認められた。その支配因子を明らかにすることから、懸案の「基板上での大型分子の合目的・精密配置」の方法論にアプローチしている。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA, S. KURATA and S. TANAKA, "Direct Identification of Conformational Isomers of Adsorbed Oligothiophene on Cu(100)," *J. Phys. Chem. B* **110**, 18130–18133 (2006).

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

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 π 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

この一年で、これまで開発してきた単電子／正孔素子用の分子モジュールの組み立てが進み、いかにもそれらしい雰囲気の大分子ができてきた。結果、理論や分子計測の共同研究者の方々に、遠慮なくプレッシャーをかけることができる。但し、測定結果から手厳しいカウンターが返ってくる確率は多大であるが、それこそが学際的研究の醍醐味であろう。また、「何が可能になったか」を理解した人からは、必要な分子について具体的かつ理想的(←無理難題と同義)な仕様の指定がくるようになるが、それには体力勝負で期待に応えなければならないと考えている。それにより、いこしえの「定番分子」が威張っている世界にいる方々を、豊潤で未開の非周期型・定序配列性 π 共役巨大分子の世界に誘うためである。キャッチコピーは「分子科学の出エジプト」であるが、出エジプトした人々は40年間荒野を放浪後、殆どが約束の地にたどり着けなかったことは内緒にしておくべきであろう。

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きがけて成功した。
- 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

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* **17**, 161–166 (2006).

Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, "A Solid-Phase Self-Organized Catalyst of Nanopalladium with Main-Chain Viologen Polymers: α -Alkylation of Ketones with Primary Alcohols," *Org. Lett.* **8**, 1375–1378 (2006).

T. KUBOTA, Y. SAKUMA, K. SHIMBO, M. TSUDA, M. NAKANO, Y. UOZUMI and J. KOBAYASHI, "Amphezanol A, a Novel Polyhydroxyl Metabolite from Marine Dinoflagellate *Amphidinium* sp.," *Tetrahedron Lett.* **47**, 4369–4371 (2006).

T. KIMURA and Y. UOZUMI, "PCP Pincer Palladium Complexes and Their Catalytic Properties: Synthesis via the Electrophilic Ligand Introduction Route," *Organometallics* **25**, 4883–4887 (2006).

Y. UOZUMI, T. SUZUKA, R. KAWADE and H. TAKENAKA, " π -Allylic Azidation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex," *Synlett* 2109–2113 (2006).

Y. KOBAYASHI, D. TANAKA, H. DANJO and Y. UOZUMI, "A Combinatorial Approach to Heterogeneous Asymmetric Aquacatalysis with Amphiphilic Polymer-Supported Chiral Phosphine-Palladium Complexes," *Adv. Synth. Catal.* **348**, 1561–1566 (2006).

Y. M. A. YAMADA, Y. MAEDA and Y. UOZUMI, "Novel 3D Coordination Palladium-Network Complex: A Recyclable Catalyst for Suzuki-Miyaura Reaction," *Org. Lett.* **8**, 4259–4262 (2006).

Y. YOZUMI and T. SUZUKA, “ π -Allylic C1-Substitution in Water with Nitromethane Using Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes,” *J. Org. Chem.* **71**, 8644–8646 (2006).

B-3) 総説、著書

魚住泰広、山田陽一, 「次世代型錯体触媒による水系有機分子変換：固体化と高機能化」, 科学フロンティア (16) (2006).

B-4) 招待講演

魚住泰広, “Heterogeneous Aquacatalysis with Polymeric Palladium Complexes toward Ideal Organic Synthesis,” Catalysis Society of Japan-Junior Association, Hakone (Japan), August 2006.

魚住泰広, 「『水と油』が助け合う化学」, 文部科学省科学研究費補助金「研究成果公开发表(A)」ものづくり 化学の不思議と夢, 東京, 2006年10月.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis Toward Ideal Organic Synthesis,” Gratama Workshop 2006, Awajishima (Japan), October 2006.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Polymeric Palladium,” Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

Y. M. A. YAMADA, “Preparation of Self-Organized Catalysts and Their Application to Organic Transformations,” Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Aquacatalytic Organic Reactions with Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Complexes and Nanoparticles,” SIOC Seminar, Shanghai (China), December 2006.

山田陽一, 「自己組織化による不溶性超分子金属触媒創製」, Organometallic Seminar XXXIV 「錯体触媒のニューフェーズ」, 東京, 2006年12月.

B-5) 特許出願

特願 2006-056193, 「マイクロリアクターでの触媒調整と反応」, 魚住泰広、山田陽一、福山尚志、別府朋彦、北森武彦、上野雅晴, 2006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).

OMCOS 14 組織委員 (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-).

Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザリーボード (2002-).

SYNFACTS 誌寄稿委員 (2005-) (山田陽一).

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

京都大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2006 年 4 月 1 日-9 月 30 日.

名古屋大学工学部工学研究科, 非常勤講師, 2006 年 4 月 10 日-2007 年 3 月 31 日.

鳥取大学工学部物質工学科, 非常勤講師, 2006 年 10 月 1 日-2007 年 3 月 31 日.

B-9) 学位授与

皆川真規, “Preparation of NCN imino pincer palladium complexes and their properties,” 2006 年 3 月, 博士(理学).

木村特浩, “Transition Metal-Catalyzed Asymmetric Allylic Etherifications,” 2006 年 3 月, 博士(理学).

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).

特定領域研究(計画：研究項目番号 A03),「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性個体触媒の開発」, 魚住泰広 (2006年-2009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-2006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2007年にCREST 研究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こそが重要である。

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) 金属錯体と有機色素を用いた光励起電子移動系の開発と触媒反応への展開
- c) 金属錯体を用いた光合成酸素発生複合体のモデル研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ポルフィリン・酸化還元活性デンドリマーの結合化合物の電気化学を拡散方程式を用いて解析し、多段階レドックス分子の電気化学的過程の新しい解析方法を提案し発表した。
- b) シクロペンタジエニルコバルトを構成要素とする新しいポルフィリン・コバルト錯体結合化合物を合成した。2,2'-ビピリジンを用いて結合した化合物の場合、ポルフィリンの蛍光が強く消光される。電気化学的データより、ポルフィリンからコバルト錯体への光励起電子移動が起きると考えられるが、一方溶媒の極性に対する消光効率の依存性は電子移動機構で予想される傾向とは異なっていた。コバルト錯体のスピン状態が溶媒に依存して変化している可能性が示唆される。
- c) エンドウマメの光化学系 II タンパク質複合体と合成マンガン錯体を用いて、光合成酸素発生中心の再構成実験を行った。ある種のマンガン錯体を用いて再構成した場合、反応中心の光励起電子移動機能は回復するが、酸素発生機能は回復せず、代わりに過酸化水素が生成することが見出された。酸素発生機構との関連が注目される。

B-1) 学術論文

Y. KIKUZAWA, T. NAGATA, T. TAHARA and K. ISHII, "Photo- and Redox-Active Dendritic Molecules with Soft, Layered Nanostructures," *Chem. Asian J.* **1**, 516–528 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAGATA, T. NAGASAWA, S. K. ZHARMUKHAMEDOV and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-Depleted Photosystem II Preparations Using Binuclear Mn(II) and Mn(IV) Complexes," *PHOTOSYNTHESIS in the POST-GENOMIC ERA: Structure and Function of Photosystems*, Pushchino (Russia), Aug. 2006 (2006).

T. NAGASAWA and T. NAGATA, "Synthesis and Electrochemistry of Cobalt Complexes Having Cyclopentadienyl Derivatives," *PHOTOSYNTHESIS in the POST-GENOMIC ERA: Structure and Function of Photosystems*, Pushchino (Russia), Aug. 2006 (2006).

B-4) 招待講演

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA, H. ITO, T. HINO, T. TAHARA and K. ISHII, "Electron Transfer Involving Redox-Pool Compounds: An Approach Towards Artificial Quinone Pool," *PHOTOSYNTHESIS in the POST-GENOMIC ERA: Structure and Function of Photosystems*, Pushchino (Russia), August 2006.

永田 央,「キノンプールをつくる：合成化学から生体エネルギー変換への(ささやかな)アプローチ」, 分子研研究会「金属反応活性点の機能と構造——その分子レベルデザイン——」, 分子科学研究所, 2006年3月.

永田 央,「人工分子でキノンプールをつくる」, 2006年度大阪大学蛋白質研究所セミナー・日本光合成研究会第6回ワークショップ「光合成研究の新たな潮流」, 大阪大学蛋白質研究所, 吹田, 2006年10月.

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).

学会の組織委員

International Meeting “Photosynthesis in the Post-Genomic Era: Structure and Function of Photosystems” 組織委員 (2006).

学会誌編集委員

Biochimica and Biophysica (“Photosynthesis” Special Issue), Guest Editor (2006).

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」, 永田 央 (2004年-2005年).

C) 研究活動の課題と展望

現在, 酸素発生中心のモデル化合物の新展開を目指して, マンガン多核錯体の配位子開発を進めている。マンガン多核錯体は合成の制御が非常に難しく, 単純な配位子を用いた自己集積的な方法以外ではほとんど成功例がない。しかし, 天然の光化学系IIではタンパク質配位子を用いて多核錯体を作っており, 配位子設計を正しく行えばマンガン多核錯体の合理的な合成は原理的に可能でなければならない。また, 正しく分子設計を行うことで, 天然のタンパク質複合体に見られるような特異的な分子間相互作用に基づく機能発現も期待できる。このような方向を目指して, ナノサイズ有機分子の分子設計と合成に今後も努力していく。

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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」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、ボウルキラリティを有するC₃対称バッキーボウルのエナンチオマー合成に関する研究を主に行った。その結果、パラジウムナノクラスター触媒を用いたハロアルケン類の位置・立体選択的環化三量化反応の開発に成功し、共通中間体となる化合物の一般的合成手法を確立することが出来た。
- 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を用いると、ギ酸アンモニウム存在下、酸素の過酸化水素への変換反応が効率よく進行することを見出した。また、1.3～9.5 nmまでの様々な平均粒径を有するクラスターの選択的調製方法を確立し、これらのクラスターを用いて、昨年報告したアルコール酸素酸化反応に関して極めて顕著なサイズ依存性を見出した。

B-1) 学術論文

M. T. S. RITONGA, H. SHIBATANI, H. SAKURAI, T. MORIUCHI and T. HIRAO, "Crystal Structure and Complexation Behavior of Quinonediimine Bearing Thiadiazole Unit," *Heterocycles* **68**, 829–836 (2006).

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanoclusters as *quasi*-Homogeneous Catalysts: Generation of Hydrogen Peroxide Using Ammonium Formate," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 521–524 (2006).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Size Effect on Catalysis of Gold Clusters Dispersed in Water for Aerobic Oxidation of Alcohol," *Chem. Phys. Lett.* **429**, 528–532 (2006).

H. MIZUNO, H. SAKURAI, T. AMAYA and T. HIRAO, "Oxovanadium(V)-Catalyzed Oxidative Biaryl Synthesis from Organoborate under O₂," *Chem. Commun.* 5042–5044 (2006).

B-4) 招待講演

櫻井英博, 「金ナノクラスターを擬均一系触媒として用いる空気酸化反応」, 第4回化学・材料研究セミナー, 福岡, 2006年1月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物——バッキーボウルの化学」, 分子研コロキウム, 岡崎, 2006年2月.

H. SAKURAI, “Synthesis and Properties of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, M. S. University of Baroda, Vadodara (India), February 2006.

H. SAKURAI, “Two Topics of Nanoscience for Organic Chemistry ‘Buckybowls and Au Nanocluster,” Department Seminar, National Chemical Laboratory, Pune (India), February 2006.

H. SAKURAI, “Synthesis and Properties of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Indian Institute of Science, Bangalore (India), March 2006.

H. SAKURAI, “Two Topics of Nanoscience for Organic Chemistry ‘Buckybowls and Au Nanocluster,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), March 2006.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」, 特定領域研究「動的錯体の自在制御化学」終了年度公開シンポジウム, 東京, 2006年6月.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy of Buckybowls,” International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo, August 2006.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」, 第22回 若手化学者のための化学道場, 総社, 2006年9月.

H. SAKURAI, “Application of Metal Nanocluster Catalysts to Ring Construction Reactions,” 2006 Sino-Japanese Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

B-5) 特許出願

特願 2006-305048,「触媒作用を有する金担持微粒子、その製造方法及びそれを用いた酸化方法」, 青島貞人、金岡鍾局、矢木直人、福山由希子、櫻井英博、佃達哉、角山寛規(国立大学法人大阪大学、大学共同利用機関法人自然科学研究機構、丸善石油(株)), 2006年.

国際出願 PCT/JP2006/323287,「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), 2006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),「アシクロマー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).

特定領域研究(公募研究),「3次元リンク実現のためのお椀型化合物の合成」, 櫻井英博 (2006年-2007年).

特定領域研究(公募研究),「金ナノクラスターの触媒活性を実現するためのマトリクス開発」, 櫻井英博 (2006年-2007年).

特定領域研究(公募研究),「バッキーボウルの自在構築」, 櫻井英博 (2006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ーラーメイド合成」, 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3年目に入り, バッキーボウルの化学に関しては, 一連の当初ターゲットの合成がそれぞれ最終段階に入りつつある。化合物あつての物質科学研究なので, なるべく早い段階で分子研究の(本当の意味での)新物質を世に送り出したいと考えている。どのターゲットもまだまだ困難な段階を残しているが, 各メンバーの実力を発揮して乗り越えていってもらえるものと確信している。

個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, 現在印刷中の論文を含めて, 一通りのまとめが出来たのではないかと考えている。ただし, 最近になって金クラスターの新たな触媒機能を見出しており, また他大学との協力研究による応用研究も順調に進行しており, 今後も双方の得意分野で十分な進展が期待できる。

今年度は最低限の測定機器もそろい, 一通りの実験を自前で出来る環境を整えることが出来た。またインド国立化学技術研究所(IICT)との, バッキーボウルの理論計算に関する共同研究も開始した。今後は人材の確保が重要課題になると考えている。

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
- c) 和周波顕微分光装置の試作
- d) チタニア表面での金ナノクラスターの構造と反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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 K におけるコヒーレント振動（K-Pt 伸縮振動モード）の減衰挙動に関する被覆率依存性を詳細に調べた。その結果、K がとる超構造に応じて K-Pt 伸縮振動の周波数が異なること、コヒーレント振動の位相緩和には K 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。
- b) 時間分解和周波分光法により Pt(111) 表面と氷の超薄膜との界面に吸着した CO 単分子層の振動励起・失活ダイナミックスについて研究を行った。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・脱励起のダイナミッ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。水分子と相互作用することにより、CO はより金属のホット電子との相互作用が強くなることを見出した。
- c) 可視・赤外和周波は、中心対称性が崩れた場所で発生するため、これを利用した分光法は表面や界面に鋭敏な振動分光として、また、不整炭素を持つキラルな分子への応用など幅広い応用が考えられる。そこで、より局所的なプローブとしてこの分光法を用いるために和周波顕微分光装置を開発、試作した。これを用いて、金基板上のチオール自己組織化膜のパターンの観測に成功した。
- d) チタニア表面上の金ナノクラスターは CO の酸化反応などにおいて触媒能を示すことで注目されている。表面科学的な研究では通常チタニア単結晶上に金を真空蒸着させることにより金ナノクラスターを生成しているが、ここでは個グループとの共同研究により湿式で調整し、サイズ選択されたアルカンチオールを保護基とした金ナノクラスターをチタニア単結晶表面にコートし、これを真空中で酸素、および、水素プラズマエッチングにより保護膜を除去する方式をとった。走査型トンネル顕微鏡により、チオール保護基を持った金ナノクラスターはチタニア表面とは弱い相互作用をするが、保護基を除去すると表面と強く相互作用することが観察された。また、酸素エッチング時に金ナノクラスター間の部分的な融合が起きることも明らかになった。

B-1) 学術論文

D. YAMAGUCHI, K. WATANABE, N. TAKAGI and Y. MATSUMOTO, "Photochemistry of Cyclohexane on Cu(111)," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 179–185 (2006).

M. FUYUKI, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Coherent Surface Phonon Dynamics at K-Covered Pt(111) Surfaces Investigated by Time-Resolved Second Harmonic Generation,” *Phys. Rev. B* **74**, 195412 (6 pages) (2006).

B-3) 総説、著書

Y. MATSUMOTO and K. WATANABE, “Coherent Vibrations of Adsorbates Induced by Femtosecond Laser Excitation,” *Chem. Rev.* **106**, 4234–4260 (2006).

B-4) 招待講演

Y. MATSUMOTO, “Coherent excitation and control of surface phonons,” American Physical Society March Meeting, Baltimore (U.S.A.), March 2006.

松本吉泰, 「表面光化学における超高速ダイナミクス」, 日本化学会春季年会, 船橋, 2006年3月.

K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Coherent nuclear motions at alkali covered metal surfaces,” 46th IUVSTA Workshop & 5th International Symposium on Ultrafast Surface Dynamics, Abashiri (Japan), May 2006.

K. WATANABE, M. FUYUKI and Y. MATSUMOTO, “Ultrafast vibrational dynamics of adsorbates on metal surfaces,” Into-Japan Joint Workshop on New Frontiers of Molecular Spectroscopy, Kobe (Japan), September 2006.

Y. MATSUMOTO, “Thermal and Photochemical Reactivity of Oxygen Atoms on Gold Nanocluster Surfaces,” The University of Tokyo International Symposium and The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces, Kashiwa (Japan), October 2006.

松本吉泰, 「フェムト秒非線形分光による表面ダイナミクスの観測」, NIMSナノ計測センター研究成果発表会, つくば, 2006年10月.

松本吉泰, 「時間分解非線形分光による表面超高速ダイナミクスの観測」, 理研シンポジウム, 和光, 2006年11月.

渡邊一也, 「表面吸着種の振動コヒーレンス」, 第25回吸着分子の分光学的研究セミナー, 2006年12月.

B-6) 受賞、表彰

Hanse Wissenschaftskolleg (Fellow of Hanse Institute for Advanced Studies), Germany (2002).

日本化学会学術賞 (2006).

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 Interanational 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 (2004-2006).

5th Symposium on Ultrafast Surface Dynamics 組織委員長 (2004-2006).

The tenth ISSP International Symposium (ISSP-10) on Nanoscience at Surfaces 組織委員 (2005-2006).

分子科学研究会 幹事 (2005-2006).

第22回化学反応討論会実行委員長 (2005-2006).

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).

日本学術振興会科学研究費専門委員 (2006).

科学技術振興機構「戦略的創造研究推進事業」領域アドバイザー (2006-).

日本学術会議連携会員 (2006-).

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-8) 他大学での講義、客員

名古屋大学大学院理学研究科, 「表面における光化学と超高速過程(物理化学特別講義4)」, 2006年7月13日-14日.

B-9) 学位授与

山口 大, 「金属表面におけるシクロヘキサンの光化学および光励起メカニズムに関する研究」, 2006年3月, 博士(理学).

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ックス」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。さらに、和周波発生分光などを用いた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ーピーやマイクロスコー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) 有機保護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) 金 (I) チオール錯体の化学還元によって得られる金クラスターのサイズ系列が、チオールの分子骨格に応じて変化することを見出した。この結果は、金クラスターの成長過程とチオール保護による成長停止過程が競合し、速度論的な要因によってコアサイズが決定されることを表している。
- a2) ポリマー保護金クラスターを前駆体としてアルカンチオール保護金クラスターを調製した。サイズ排除クロマトグラフィーで分画した後質量分析を行ったところ、55 量体など従来の金 (I) チオール錯体の化学還元では得られない魔法数クラスターが単離された。この結果は、ポリマー存在下とチオール存在下での金コアの成長過程の違いによるものと考えられる。
- a3) チオール保護金クラスターを大過剰のチオール分子と反応させると、一般にはコアのエッチングが観測されるが、魔法数クラスター $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ のみはコアがエッチングされることなくチオール交換反応が起こることが明らかになった。
- a4) 組成が規定されたグルタチオン保護金クラスターの磁気円二色性測定を行い、金がスピン偏極していることを見出した。 Au-S 結合あたりの磁気モーメントがサイズに依存せずほぼ一定であることから、界面での電子移動によって生成した $\text{Au}5d$ 軌道のホールが磁性の起源であると結論した。
- a5) 代表的な軸不斉配位子である BINAP で保護された Au_{11} 量体の合成に成功した。金コアの光学遷移に付随した円二色性が観測されたことから、ホスフィン 2 座配位によってコアが変形しているものと推定される。
- a6) ホスフィン保護 Au_{11} 量体とアルカンチオールの反応によって、 Au_{25} 量体の合成に成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、二つの正二十面体 Au_{13} 量体がチオールによって架橋・安定化された cluster-of-cluster 構造を持つことが明らかになった。
- a7) アルカンチオール保護金クラスターを電気化学的な方法で酸化あるいは還元し、エレクトロスプレーイオン化質量分析法によって非破壊的に同定することが可能となった。
- b) 擬均一系金クラスターの触媒作用の基本原理を理解し、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) ポリマー保護金クラスター（平均サイズ 1.3 nm）が、アルコール酸化やホモカップリング反応に対して広い適用性を持つことを明らかにした。

b2)金クラスターに銀を少量(10%以下)ドーピングするとアルコール酸化反応の活性が増大した。XPSの結果から、金クラスター内の電子移動によって金が負電荷を帯びることが活性増大の直接的な要因であることを明らかにした。

b3)第0～第3世代のホスフィンデンドロンで保護された金クラスターを合成し、触媒活性を検討した。

B-1) 学術論文

T. MAEYAMA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA, I. YAGI and N. MIKAMI, "Electron Localization in Negatively Charged Formamide Clusters Studied by Photodetachment Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 827–833 (2006).

H. SAKURAI, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidation Catalyzed by Gold Nanocluster as a Quasi-Homogeneous Catalyst: Generation of Hydrogen Peroxide Using Ammonium Formate," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 521–524 (2006).

M. IMAMURA, T. MIYASHITA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. YANAGIMOTO, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Spectroscopic Investigation of Dendrimer-Encapsulated Gold Nanoclusters," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **31**, 517–520 (2006).

H. TSUNOYAMA, Y. NEGISHI and T. TSUKUDA, "Chromatographic Isolation of "Missing" Au₅₅ Clusters Protected by Alkanethiolates," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6036–6037 (2006).

Y. YANAGIMOTO, Y. NEGISHI, H. FUJIHARA and T. TSUKUDA, "Chiroptical Activity of BINAP-Stabilized Undecagold Clusters," *J. Phys. Chem. B* **110**, 11611–11614 (2006).

Y. NEGISHI, Y. TAKASUGI, S. SATO, H. YAO, K. KIMURA and T. TSUKUDA, "Kinetic Stabilization of Growing Gold Clusters by Passivation with Thiolates," *J. Phys. Chem. B* **110**, 12218–12221 (2006).

Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. M. MATSUSHITA, K. MARUYAMA, T. SUGAWARA, T. YOKOYAMA and T. TSUKUDA, "X-Ray Magnetic Circular Dichroism of Size-Selected, Thiolated Gold Clusters," *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12034–12035 (2006).

H. TSUNOYAMA, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Size Effect in Aerobic Alcohol Oxidation Catalyzed by Gold Clusters Dispersed in Water," *Chem. Phys. Lett.* **429**, 528–532 (2006).

B-3) 総説、著書

佃 達哉、角山寛規、柳本泰、根岸雄一,「チオール保護金クラスターの精密合成:サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて」, *ナノ学会会報* **4**, 53–58 (2006).

佃 達哉,「有機保護金ナノクラスターのサイズ特異的な物性と機能」, *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)* **74**, 346–350 (2006).

B-4) 招待講演

根岸雄一,「チオール単分子で保護された金クラスターの化学組成と安定性・構造」, 材料・界面部会共通基盤技術シンポジウム, 京都, 2006年1月.

佃 達哉,「金属クラスターの科学」, 核融合科学研究会第17回講演会, 土岐, 2006年2月.

佃 達哉,「有機保護金クラスターの精密合成とサイズ特異的な機能」, 1ナノメートル構造研究会, 東京, 2006年3月.

T. TSUKUDA, "Precision Synthesis of Thiolated Gold Clusters," 6th Symposium on Application of Molecular Spins: From Nanomagnets to Biological Spin Systems, Nagoya, March 2006.

佃 達哉, 「有機保護金属クラスターの精密系統合成法の開発とサイズ特異的機能の探索」, 分子科学研究会, 岡崎, 2006年6月.

佃 達哉, 「水中に分散した金クラスターの空気酸化触媒作用」, 第22回化学反応討論会, 岡崎, 2006年6月.

佃 達哉, 「チオール保護金クラスターの精密合成——サイズ特異的な構造・物性の解明に向けて——」, 第39回有機金属若手の会夏の学校, 京都, 2006年7月.

T. TSUKUDA, "Size-Specific Properties of Monolayer-Protected Gold Clusters," International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science, Tokyo, August 2006.

佃 達哉, 「有機保護金クラスター」, 1 ナノメートル構造研究会, 仙台, 2006年9月.

T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters," CREST 環境ナノ触媒領域ワークショップ「グリーン有機合成の最前線」, Kyoto, October 2006.

T. TSUKUDA, "Aerobic Oxidations Catalyzed by Polymer-Supported Gold Clusters," Symposium on Green Chemical Synthesis, Beijing (China), October 2006.

T. TSUKUDA, "Structure and Properties of Gold Clusters Stabilized by Organic Molecules," Sokendai Asian Winter School, Okazaki, November 2006.

B-6) 受賞、表彰

佃 達哉, 第11回井上研究奨励賞 (1995).

根岸雄一, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).

角山寛規, ナノ学会第4回大会若手講演賞 (2006).

佃 達哉, GOLD2006 ベストプレゼンテーション賞 (2006).

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 (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-8) 他大学での講義、客員

筑波大学, 「物理化学特論」, 2006年1月12日-13日.

東北大学学際科学国際高等研究センター, 客員助教授, 2006年10月-.

B-10)外部獲得資金

特定領域研究「元素相乗系化合物の化学(領域代表：宮浦憲夫)」,「配位子保護金属クラスターの組成制御と機能探索」, 個 達哉 (2006年-2009年).

若手研究(B),「金属サブナノクラスターにおける触媒機能のサイズ依存性と機能発現機構の解明」, 根岸雄一 (2006年-2008年).

第7回貴金属に関わる研究助成金制度MMS 賞,「金サブナノクラスターの湿式調製法の開発および水中触媒への応用」, 個 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」, 個 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」, 個 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」, 個 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」, 個 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」, 個 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」, 個 達哉 (1997年).

C) 研究活動の課題と展望

チオール保護金属クラスターの電子構造・安定性・物性と化学組成の相関については、着実に基礎情報が収集されつつある。しかし、これらの相関を統一的に理解するためには幾何構造の解明は不可欠である。チオール保護金クラスターの単結晶X線構造解析という未踏の課題に取り組みたい。一方、金クラスターの触媒機能に関しては、2 nm 以下で空気酸化反応に対して高い活性を示すことがわかったので、クラスターサイズを厳密に制御することに注力したい。

先導分子科学研究部門（客員・流動研究部門）

加 藤 晃 一（客員教授）（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) 安定同位体標識法と超高磁場 NMR 計測を組み合わせることにより糖タンパク質の NMR 解析を行った。糖タンパク質としては免疫グロブリン G (IgG) の Fc 領域を計測・解析の対象とし、帰属の確定した糖鎖・ポリペプチド主鎖由来のシグナルをプローブとして用いて、糖鎖のトリミングに伴う Fc 領域の構造変化を追跡した。その結果、糖鎖を 2 糖にまで短鎖化すると Fc レセプターの結合部位であるヒンジ領域下流に構造変化が誘起され、レセプター結合能が消失することが明らかとなった。一方、生来的に特定の高次構造を形成していないタンパク質は一般に NMR シグナルの重なりが激しく解析が困難であるが、超高磁場 NMR 装置を積極的に活用することにより、そうした “intrinsically disordered protein” の分光学的研究の可能性は大きく広がる。本年度は、典型的な intrinsically disordered protein である α -synuclein の抗体エпитープ部位を決定するとともに部位特異的なリン酸基修飾に伴う分子内相互作用を探索した。
- b) 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) の基質結合部位にあたる b' a' ドメインを対象として、ドメイン間の相互作用の解析を試みた。そのため、920MHz の NMR 装置を用いて得られた残余双極子カップリング値と X 線小角散乱のデータを利用して、還元状態の b' a' ドメインの立体構造計算を行った。得られた立体構造より、 a' ドメインの活性部位近傍と b' ドメインの疎水性領域 (β 3 ストランド, α 3 ヘリックス) が還元条件下において近接していることが判明した。また、最近同定されたユビキチン様修飾分子である Ufm1 の水溶液中における立体構造とダイナミクスを 920MHz 超高磁場 NMR 装置を用いて解析した。Ufm1 の立体構造は、ユビキチンや NEDD8 と類似していたが、 ^{15}N の緩和解析により、C 末端とその近傍が揺らいでいることが明らかとなった。これらの部位はユビキチンや他のユビキチン様修飾分子において様々なリガンド結合部位に対応することから、この揺らぎはこれらのタンパク質の幅広いリガンド特異性との関係が示唆された。
- c) 固体 NMR は、水に不溶性の生体高分子の構造解析に対して威力を発揮する。多糖をモデル化合物として CP-MAS スペクトルを測定した。コンタクトタイムに依存した CP-MAS スペクトル変化に基づいて多糖の運動性に関する情報を得ることができた。

B-1) 学術論文

M. NAKANO, C. MURAKAMI, Y. YAMAGUCHI, H. SASAKAWA, T. HARADA, E. KURIMOTO, O. ASAMI, T. KAJINO and K. KATO, “NMR Assignments of the b' and a' Domains of Thermophilic Fungal Protein Disulfide Isomerase,” *J. Biomol. NMR* 36, 44 (2006).

- R. KITAHARA, Y. YAMAGUCHI, E. SAKATA, T. KASUYA, K. TANAKA, K. KATO, S. YOKOYAMA and K. AKASAKA**, “Evolutionally Conserved Intermediates between Ubiquitin and NEDD8,” *J. Mol. Biol.* **363**, 395–404 (2006).
- Y. YAMAGUCHI, M. NISHIMURA, M. NAGANO, H. YAGI, H. SASAKAWA, K. UCHIDA, K. SHITARA and K. KATO**, “Glycoform-Dependent Conformational Alteration of the Fc Region of Human Immunoglobulin G1 as Revealed by NMR Spectroscopy,” *Biochim. Biophys. Acta* **1760**, 693–700 (2006).
- H. SASAKAWA, E. SAKATA, Y. YAMAGUCHI, M. KOMATSU, K. TATSUMI, E. KOMINAMI, K. TANAKA and K. KATO**, “Solution Structure and Dynamics of Ufm1, a Ubiquitin-fold Modifier 1,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **343**, 21–26 (2006).
- S. TASHIRO, M. TOMINAGA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “Peptide Recognition. Encapsulation and α -Helix Folding of 9-residue Peptide within a Hydrophobic Dimeric Capsule of a Bowl-shaped Host,” *Chem. Eur. J.* **12**, 3211–3217 (2006).
- C. A. SANDOVAL, Y. YAMAGUCHI, T. OHKUMA, K. KATO and R. NOYORI**, “Solution Structures and Behavior of Trans-RuH(η^1 -BH₄)(binap)(1,2-diamine) Complexes,” *Magn. Reson. Chem.* **44**, 66–75 (2006).
- S. TASHIRO, M. TOMINAGA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “Folding a De Novo Designed Peptide into an α -Helix through Hydrophobic Binding by a Bowl-Shaped Host,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 241–244 (2006).

B-4) 招待講演

- K. KATO**, “NMR Structural Biology of Molecular Recognition by Ubiquitin Ligases,” An AACR Special Conference in Cancer Research, Florida (U.S.A.), January 2006.
- 加藤晃一**,「構造グライコミクスのアプローチ」, お茶の水女子大学「魅力ある大学院教育」イニシアティブ 「生命情報学を使いこなす女性人材の育成」プログラムお茶の水女子大学総合生命科学, 東京, 2006年1月.
- 加藤晃一**,「超高磁場NMRを用いたタンパク質・複合糖質の高次構造解析」, 蛋白質水溶液構造研究会, つくば, 2006年3月.
- 加藤晃一**,「糖鎖構造生物学：ポスト構造ゲノミクスの課題」, お茶の水女子大学糖鎖科学研究教育センター 公開講演会, 東京, 2006年4月.
- 加藤晃一**,「構造グライコプロテオミクスへのNMRアプローチ」, 第6回日本蛋白質科学会, 京都, 2006年4月.
- K. KATO, H. SASAKAWA and Y. YAMAGUCHI**, “920 MHz Ultra-High Field NMR Analysis of Proteins and Glycoconjugates,” ICOB-5 & ISCNP-25 IUPAC International Conference on Biodiversity and Natural Products, Kyoto (Japan), July 2006.
- 加藤晃一、山口芳樹、笹川拓明、神谷由紀子、矢木宏和、塚越晴子、堀川有希**,「超高磁場NMRを利用した糖鎖構造生物学」, 第4回グライコミクス夏季シンポジウム, 浜松, 2006年8月.
- 加藤晃一、笹川拓明、中野路子、杉原隆広、山口芳樹**,「920MHz NMR 装置を用いた生体高分子の構造解析」, 第55回高分子討論会, 富山, 2006年9月.
- 加藤晃一**,「タンパク質の細胞内品質管理システムのNMR 構造生物学」, 分子科学研究所コロキウム(第790回), 岡崎, 2006年10月.
- 加藤晃一**,「タンパク質社会における糖鎖の役割」, お茶の水女子大学糖鎖科学研究教育セミナー特別シンポジウム「分子と認識の生命ドグマ」, 東京, 2006年10月.
- 加藤晃一**,「細胞内のタンパク質社会の理解を目指したNMR 構造生物学」, 第14回日本バイオイメーjing学会学術集会, 盛岡, 2006年11月.

K. KATO, "NMR Views of Protein Conjugation with Ubiquitin and Sugar," The Fourth NIBB-EMBL Symposium. Biology of Protein Conjugation: Structure and Function, Okazaki (Japan), December 2006.

B-5) 特許出願

特願 2006-104554, 「肝細胞癌マーカー及び肝細胞癌の検査法」, 溝上雅史、加藤晃一、高橋禮子、小林淑子(名古屋市立大学、(株)グライエンス), 2006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jing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

お茶の水女子大学大学院人間文化研究科, 「生物物理化学特論」, 2006年4月10日-11日.

名古屋大学大学院工学研究科, 「糖鎖科学講義」, 2006年9月13日-14日.

お茶の水女子大学, 客員教授, 2006年6月-.

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,「神経変性疾患に関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)水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ライ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ライ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バイオものづくり中部,「糖鎖分科会」,加藤晃一(2005年-2006年).

特定領域研究「グライコミクス」,「NMRを利用した構造グライコミクス」,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).

ノバルティス研究奨励金,「NMR構造生物学によるパーキンソン病発症メカニズムの解明」,加藤晃一(2006年).

基盤研究(B),「タンパク質分解における糖鎖修飾系とユビキチン修飾系のクロストークの構造的基盤」,加藤晃一(2006年-2007年).

C) 研究活動の課題と展望

生体高分子溶液を対象に超高磁場NMR分光研究のための基盤は整備されたことを受けて,より精密な構造解析を指向した応用研究を展開する。例えば,磁場配向性や常磁性効果を利用した糖鎖の系統的なコンフォメーション解析,微細な同位体シフトを利用した生体高分子の構造情報の抽出,ペプチド・糖鎖・脂質からなる超分子系を対象とする計測・解析技術の開発などを試みる。

※) 本務は名古屋市立大学大学院薬学研究科教授

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 年度の大規模な改造により世界最高レベルの高性能光源へと生まれ変わった光源加速器 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。この問題に対する究極的な解決策となるトップアップ入射の導入に向けて準備を進めている。今年度は入射器のフルエネルギー化と放射線遮蔽の増強を実現した。現在、入射路のエネルギー増強に向けて準備を進めている。光源リングでは4台目となるアンジュレータとして可変偏光アンジュレータ建設し設置した。真空紫外領域で水平・垂直・左右円偏光を発生できる。早期の利用実験開始を目指して、現在立上調整中である。
- 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。最短波長は 215 nm に達し、平均出力も深紫外領域で 1 W を超えるまでになった。既に所内外の複数のユーザーグループが利用実験を開始しており、成果も挙がり始めている。一方、将来の高品質電子ビームを使った短波長コヒーレント光生成の基礎研究として、電子ビームを用いたコヒーレント高調波発生の研究をフランスのグループと共同で進めている。これまでに TiSa の三倍波が確認され、より高次光の観測に向けて準備を進めている。
- 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、更に研究を進めている。ある種のビーム不安定性によると思われるパースト的な放射についてはビーム力学的な観点から、また、外部から導入した極短パルスレーザーによる手法については、実用化を目指して研究を進めている。

B-1) 学術論文

M. LABAT, M. E. COUPRIE, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, M. KATOH and Y. TAKASHIMA, “Longitudinal and Transverse Heating of a Electron Bunch Induced by a Storage Ring Free Electron Laser,” *Phys. Rev. ST AB* **9**, 100701 (14 pages) (2006).

S. KIMURA, E. NAKAMURA, T. NISHI, Y. SAKURAI, K. HAYASHI, J. YAMAZAKI and M. KATOH, “Infrared and Terahertz Spectromicroscopy Beam Line BL6B(IR) at UVSOR-II,” *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147–151 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. BIELAWSKI, C. SZWAJ, C. BRUNI, D. GARZELLA, G. -L. ORLANDI, M. E. COUPRIE, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, Y. TAKASHIMA, M. KATOH, G. De NINNO, M. TROVO and B. DIVIACCO, “Feedback Control of Dynamical Instabilities in Classical Lasers and FELs,” *Proceedings of the 27th Int. Free Electron Laser Conference*, 391–397 (2006).

M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, M. KATOH, Y. TAKASHIMA, M. LABAT and M. E. COUPRIE, “Storage Ring Free Electron Laser Saturation for Chromatic Optics,” *Proceedings of the 27th Int. Free Electron Laser Conference*, 399–405 (2006).

M. LABAT, M. E. COUPRIE, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI, M. KATOH and Y. TAKASHIMA, “Detuning Curve Analysis on the UVSOR2 Free Electron Laser,” *Proceedings of the 27th Int. Free Electron Laser Conference*, 451–454 (2006).

B-4) 招待講演

M. KATOH, “Upgrade of UVSOR,” The first Workshop of the Asia/Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, Tsukuba (Japan), November 2006.

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-).

日本放射光学会評議員 (2006-).

学会誌編集委員

放射光学会誌編集委員 (2000-2002).

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 (2000-2005).

佐賀県シンクロtron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-.

名古屋大学大学院工学研究科, 客員教授, 2006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は2003年の大幅な改造を中心とする一連の高度化により、低エネルギーのシンクロtron光源としては世界的にも最高レベルの性能を有するに至った。現在、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。ビーム寿命の問題を究極的に解決するためのトップアップ運転の実現に向けて、シンクロtronのフルエネルギー化を実施し、放射線遮蔽増強も概ね完了した。今後、入射効率の向上、放射線の低減に関する研究開発に取り組み、早期のトップアップ運転実現を目指す。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も順調に進んでおり、4台目となる可変偏光型のアンジュレータの立上調整中である。更に、2本のアンジュレータが設置可能であるが、予算的な問題で建設の目処は立っていない。施設の性能を100%引き出すために、早期の実現が望まれる。

自由電子レーザーに関しては、深紫外での高出力発振に成功し、利用実験が始まっている。安定性、実験ステーションへのレーザー光の輸送など、現実的な改善点が見え始めており、今後、精力的に取り組んで行きたい。利用実験の拡大と並行して、より短波長の真空紫外域での発振実現を目指して研究を進めていく。

極短パルスレーザーと蓄積リングの電子ビームを併用した、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が、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。大強度化、安定化が今後の課題である。自由電子レーザー光、シンクロtron光、コヒーレントテラヘルツ光の同期性を活用した利用法の開拓も課題である。

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
- c) 電子多重同時計測法による原子分子の多重光電離過程の研究

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、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や、電子-イオン多重同時計測装置の開発研究を行っている。このビ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 等のより高輝度な放射光を利用した実験を行う方針で研究を進めている。
- b) これまで行ってきた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する研究を発展させるため、多電子励起状態の電子構造とその崩壊過程を詳細に調べる実験研究を行っている。具体的には、①準安定解離種生成曲線の高分解能測定、②光電子分光法による部分断面積測定、③共鳴オージェ電子スペクトルの光エネルギー依存性の観測である。これらを通じて、分子の多電子励起状態の崩壊過程では、自動イオン化とオージェ電子放出、更には解離過程の全てが競合しており、非常に複雑な脱励起過程を経ることが明らかになってきた。
- c) 原子分子の多重光電離過程の解明を目指して開発された磁気ボトル型電子エネルギー分析器を利用した共同研究を、KEK-PF 及びフランス LCPMR の研究グループと一緒にやっている。一つの光子の吸収により内殻電子と価電子が同時に放出される過程、或いは光二重電離過程における段階的過程の検出に成功した。更に、内殻電子が二つ放出される過程や三重光電離過程の観測にも成功し、データ解析作業を進めている。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, P. LABLANQUIE, F. PENENT, E. SHIGEMASA and K. ITO, "Experimental Investigation of Core-Valence Double Photoionization," *Phys. Rev. Lett.* **97**, 053003 (4 pages) (2006).

Y. HIKOSAKA, T. AOTO, P. LABLANQUIE, F. PENENT, E. SHIGEMASA and K. ITO, "Auger Decay of Ne 1s Photoionization Satellites Studied by a Multi-Electron Coincidence Method," *J. Phys. B* **39**, 3457-3464 (2006).

Y. HIKOSAKA and E. SHIGEMASA, "Anisotropic Fragment Emission on Valence Photoionization of CF₄," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **152**, 29-32 (2006).

T. AOTO, K. ITO, Y. HIKOSAKA, A. SHIBASAKI, R. HIRAYAMA, N. YAMAMONO and E. MIYOSHI, "Inner-Valence States of N₂⁺ and the Dissociation Dynamics Studied by Threshold Photoelectron Spectroscopy and Configuration Interaction Calculation," *J. Chem. Phys.* **124**, 234306 (6 pages) (2006).

S. SHEINERMAN, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. PALAUDOUX, J. H. D. ELAND, T. AOTO, Y. HIKOSAKA and K. ITO, “Electron Correlation in Xe 4d Auger Decay Studied by Slow Photoelectron-Auger Electron Coincidence Spectroscopy,” *J. Phys. B* **39**, 1017–1034 (2006).

T. KANEYASU, T. AOTO, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA and K. ITO, “Coster-Kronig Decay of the 2s Hole State in HCl Observed by Sub-Natural Linewidth Auger Electron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **153**, 88–91 (2006).

T. GEJO, E. NAKAMURA and E. SHIGEMASA, “Development of Symmetry-Resolved Zero-Kinetic-Energy Photoelectron Spectroscopy for Probing Multielectron Processes,” *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 036112 (3 pages) (2006).

D. CÉOLIN, C. MIRON, K. LE GUEN, R. GUILLEMIN, P. MORIN, E. SHIGEMASA, P. MILLÉ, M. AHMAD, P. LABLANQUIE, F. PENENT and M. SIMON, “Photofragmentation Study of Hexamethyldisiloxane Following Core Ionization and Direct Double Ionization,” *J. Chem. Phys.* **123**, 234303 (8 pages) (2005).

B-4) 招待講演

繁政英治, 「中性準安定解離種で見る多電子励起状態とイオン化ダイナミクス」, 原子衝突研究協会第31回研究会, 岡崎, 2006年8月.

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 (2005-2006).

日本放射光学会評議員 (2006-).

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13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副委員長 (1999).

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).

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).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第20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 (2006).

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 (2005-2006).

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

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、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、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、負イオンフラグメントの検出に着目し、高効率な検出を目指した画像観測を建設した。しかし、我々の専用ラインであるBL4Bでは、光強度を優先すると分解能が不足して観測が困難であるため、この装置をSPring-8に持ち込んだ実験研究も開始し、漸く成果が出始めてきたところである。以前より、予備的な実験はBL4Bで集中的に実施し、分解能や光強度が必要な実験はアンジュレータービームラインで行うように棲み分けを行っていたが、現状ではビームタイムの確保や効率的な装置の運用が難しい。そこで、2008年度からの利用開始を目指して、我々が主として利用する新しいアンジュレーターライン、BL6Uの建設計画を立案した。現在、KEK-PFの研究者の協力を得ながら分光器の設計を進めている。

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固体および薄膜の電子状態の研究
- 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固体および薄膜の電子状態の研究：
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。本年度実施した研究内容は、以下の通りである。
 - ① 高圧下テラヘルツ分光による SmS の圧力による絶縁体・金属転移の電荷不安定性
 - ② 量子臨界点近傍の物質 YbRh₂Si₂, YbIr₂Si₂, CeCu₂Si₂ の赤外・テラヘルツ反射分光による電荷ダイナミクス
 - ③ 重い電子系 CeIn_{3-x}Sn_x の電子状態の cf 混成効果
 - ④ 強相関層状物質 CeTe₂ の CDW の三次元効果
 - ⑤ 強磁性半導体 EuO 単結晶薄膜の磁気転移に伴う電子状態変化の直接観測
- b) 放射光を使った新しい分光法の開発：これまでに開発してきた UVSOR-II における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 における多重極限環境下赤外分光法は順調に結果を出している。今年度は, UVSOR-II BL7U に直入射領域 ($h\nu = 7\sim 40$ 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を建設・評価を行った。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設計し, 実際にエネルギー分解能 ($E/\Delta E$) が 10^4 以上でかつ光子密度が 10^{11} 個/秒以上を達成した。今後は, 三次元角度分解光電子分光装置の設置および光源のアンジュレータで偏光を変えることなどの課題が残っており, これらを順次解決していく予定である。

B-1) 学術論文

- J. SICHELSCHMIDT, V. VOEVODIN, H. J. IM, S. KIMURA, H. ROSNER, A. LEITHE-JASPER, W. SCHNELLE, U. BURKHARDT, J. A. MYDOSHI, YU. GRIN and F. STEGLICH, "Optical Pseudogap from Iron States in Filled Skutterudites AFe₄Sb₁₂ (A = Yb and Ca, Ba)," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 037406 (2006).
- S. KIMURA, J. SICHELSCHMIDT, J. FERSTL, C. KRELLNER, C. GEIBEL and F. STEGLICH, "Optical Observation of Non-Fermi-Liquid Behavior in the Heavy Fermion State of YbRh₂Si₂," *Phys. Rev. B* **74**, 132408 (4 pages) (2006).
- S. KIMURA, T. MIZUNO, H. J. IM, K. HAYASHI, E. MATSUOKA and T. TAKABATAKE, "Iron-Based Heavy Quasiparticles in SrFe₄Sb₁₂: An Infrared Spectroscopic Study," *Phys. Rev. B* **73**, 214416 (5 pages) (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- S. KIMURA, E. NAKAMURA, T. NISHI, Y. SAKURAI, K. HAYASHI, J. YAMAZAKI and M. KATOH, “Infrared and Terahertz Spectromicroscopy Beam Line BL6B(IR) at UVSOR-II,” *Infrared Phys. Tech.* **49**, 147–151 (2006).
- Y. SAKURAI, T. NISHI, S. KIMURA, Y. S. KWON, M. A. AVILA and T. TAKABATAKE, “Optical Study on Clathrates $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ and $\beta\text{-Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$,” *Physica B* **383**, 122–123 (2006).
- S. KIMURA, H. J. IM, Y. SAKURAI, T. MIZUNO, K. TAKEGAHARA, H. HARIMA, K. HAYASHI, E. MATSUOKA and T. TAKABATAKE, “Infrared Study on Electronic Structure of $\text{SrT}_4\text{Sb}_{12}$ ($T = \text{Fe, Ru}$),” *Physica B* **383**, 137–139 (2006).
- T. ITO, H. J. IM, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Angle-Resolved Photoemission Study on CeTe_2 ,” *Physica B* **378-380**, 767–768 (2006).
- H. J. IM, T. ITO, S. KIMURA, J. B. HONG and Y. S. KWON, “High-Resolution Photoemission Spectroscopy of CeNiGe_2 and CeCoGe_2 ,” *Physica B* **378-380**, 825–826 (2006).
- Y. S. KWON, J. B. HONG, H. J. IM, T. NISHI and S. KIMURA, “Infrared Absorption in Heavy Fermion System $\text{CeNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}_2$,” *Physica B* **378-380**, 823–824 (2006).
- M. KATOH, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, S. KIMURA, T. HARA, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Observation of Intense Terahertz Synchrotron Radiation Produced by Laser Bunch Slicing at UVSOR-II,” *Proc. EPAC06*, 3377–3379 (2006).
- A. MOCHIIHASHI, M. HOSAKA, M. KATOH, M. SHIMADA, S. KIMURA, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Observation of THz Synchrotron Radiation Burst in UVSOR-II Electron Storage Ring,” *Proc. EPAC06*, 3380–3382 (2006).

B-3) 総説、著書

- S. KIMURA, “Infrared spectroscopy under multi-extreme conditions: Direct observation of pseudo gap formation and collapse in CeSb ,” *Spring-8 Research Frontiers 2005*, pp. 96–97 (2006).
- 雨宮健太、木村真一, 「BL 光学技術シリーズ 第6回 光のエネルギーを切り出す(真空紫外・軟X線編)」, *放射光* **19**, 186–193 (2006).
- 木村真一、櫻井陽子, 「赤外放射光の利用研究と表面科学への展開」, *表面科学* **27**, 285–290 (2006).

B-4) 招待講演

- S. KIMURA, “Application of infrared microspectroscopy and imaging using SR,” 日本物理学会 2006年秋季大会シンポジウム, 千葉, 2006年9月.
- 木村真一, 「SmS および CeX ($X = \text{Sb, Bi}$) の光学的性質」, 価数揺動系 SmS の圧力有機相転移に関するミニワークショップ, 名古屋, 2006年6月.
- 木村真一, 「多重極限環境での赤外分光」, SPring-8利用者懇談会「固体分光研究会」主催研究会「SPring-8 BL43IR の現状と今後の利用研究」, 兵庫県佐用郡, 2006年12月.
- 木村真一, 「UVSOR 赤外 BL の現状と将来展望」, SPring-8利用者懇談会「固体分光研究会」主催研究会「SPring-8 BL43IR の現状と今後の利用研究」, 兵庫県佐用郡, 2006年12月.
- T. ITO, “Present status and activities at UVSOR-II BL5U,” PAL seminar, Pohang (Korea), March 2006.
- 伊藤孝寛, 「SmS の光電子分光」, 価数揺動系 SmS の圧力有機相転移に関するミニワークショップ, 名古屋, 2006年6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

日本放射光学会評議員 (2006-2007).

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).

VUV・SX 高輝度光源利用者懇談会幹事 (2006-2007).

UVSOR 利用者懇談会世話人 (2000-2001).

学会の組織委員等

4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Co-chair, International Advisory Board (Awaji Island, Japan, September 2007).

第20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 (2006).

第3回次世代光源計画ワークショップ——先端のリング型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, 2006年8月).

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).

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2005, International Advisory Board (Rathen, Germany, June 2005).

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

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-9) 学位授与

西 龍彦,「多重極限下赤外反射分光法の開発と擬二次元有機超伝導体の電子状態」, 2006年3月, 博士(理学).

IM, Hojun, “Electronic Structure of Heavy Fermion Ce compounds Studied by Photoemission Spectroscopy,” 2006年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

基盤研究(B),「強相関 4f 電子系の量子臨界点における電子状態の光学的・光電的研究」, 木村真一 (2006年-2008年).

(財) 光科学技術研究振興財団・助成金,「リング型電子加速器からの大強度テラヘルツ光の発生と制御」, 木村真一 (2006年-2007年).

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) 島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) 実吉奨学会・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

これまでに UVSOR-II で立ち上げてきた高分解能三次元角度分解光電子分光ビームライン(BL5U)と赤外・テラヘルツ分光ビームライン(BL6B)は、順調に稼動しており、世界的なレベルでの研究が遂行できている。BL5U でのアクティビティの一部は、今年度新たに建設した真空紫外角度分解光電子分光ビームライン(BL7U)に発展的に移行する。BL7U では、UVSOR-II の特長を生かして真空紫外領域に特化し、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を展開していく計画である。建設・調整は順調に進んでおり、今年度内には最初の結果が得られるものと期待している。今後、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。また、高圧下でのテラヘルツ分光も可能になり、今後の展開が楽しみである。一方で、1 K 以下の極低温下のテラヘルツ分光も可能になり、量子臨界点近傍での電荷ダイナミクスの研究もターゲットに入ってきた。これまで行ってきた磁場下の分光も含めて、低温・高圧・高磁場の多重極限環境下による電子状態の変化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。これら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增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

- G. DE LOS RAYES, A. QUEMA, C. PONSECA JR., R. POBRE, R. QUIROGA, S. ONO, H. MURAKAMI, E. ESTACIO, N. SARUKURA, K. AOSAKI, Y. SAKANE and H. SATO, “Low-Loss Single-Mode THz Waveguiding Using Cytop,” *Appl. Phys. Lett.* **89**, 211119 (2006).
- E. ESTACIO, A. QUEMA, R. POBRE, G. DIWA, C. PONSECA JR., S. ONO, H. MURAKAMI, A. SOMINTAC, J. SY, V. MAG-USARA, A. SALVADOR and N. SARUKURA, “Below-Bandgap Excited, Terahertz Emission of Optically Pumped GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells,” *J. Photochem. Photobiol.* **183**, 334–337 (2006).
- M. YAMAGA, E. HAYASHI, N. KODAMA, K. ITOH, S. YABASHI, Y. MASUI, S. ONO, N. SARUKURA, T. P. J. HAN and H. G. GALLAGHER, “Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of Ce³⁺-Doped SrMgF₄ with Superlattice Structure,” *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6033–6044 (2006).
- E. HAYASHI, K. ITO, S. YABASHI, M. YAMAGA, N. KODAMA, S. ONO and N. SARUKURA, “Vacuum Ultraviolet and Ultraviolet Spectroscopy of BaMgF₄ Codoped with Ce³⁺ and Na⁺,” *J. Lumin.* **119**, 69–74 (2006).
- E. HAYASHI, K. ITO, S. YABASHI, M. YAMAGA, N. KODAMA, S. ONO and N. SARUKURA, “Ultraviolet Irradiation Effect of Ce³⁺-Doped BaMgF₄ Crystals,” *J. Alloys Compd.* **408**, 883–885 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- G. DE LOS REYES, A. QUEMA, E. ESTACIO, C. PONSECA JR., R. POBRE, R. QUIROGA, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, K. AOSAKI, Y. SAKANE and H. SATO, “Low-Loss Single-Mode THz Waveguiding Using CYTOP, a Highly Transparent Plastic with Potential as Hybrid Optics,” *Conference on Lasers and Electro-Optics and the Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2006)* (2006).
- E. ESTACIO, C. PONSECA JR., A. QUEMA, G. DIWA, H. MURAKAMI, S. ONO, A. SOMINTAC, M. BAILON, A. SALVADOR and N. SARUKURA, “Magnetic Field Orientation Dependence of the Terahertz Radiation from GaAs/AlGaAs Modulation-Doped Structures with Varying AlGaAs Spacer-Layer Thickness,” *Conference on Lasers and Electro-Optics and the Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2006)* (2006).
- E. ESTACIO, C. PONSECA, A. QUEMA, H. MURAKAMI, S. ONO, R. POBRE, R. QUIROGA, N. SARUKURA, M. TANI and M. HANGYO, “Terahertz Radiation from (100) p-InAs under 1 Tesla Magnetic Field Due to Surge Current,” *Conference on Lasers and Electro-Optics and the Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS 2006)* (2006).
- E. ESTACIO, C. PONSECA, A. QUEMA, S. ONO, R. POBRE, R. QUIROGA, H. MURAKAMI, H. SUMIKURA, M. TANI, N. SARUKURA and M. HANGYO, “Observation of Four-Fold Azimuthal Angle Dependence in the Terahertz Radiation Power of (100) p-InAs,” *Conference Digest of the 2006 Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2006)*, 18 (2006).
- C. S. PONSECA JR., A. V. QUEMA, E. ESTACIO, M. M. CADATAL, M. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, A. ARGYROS, M. C. J. LARGE and M. A. VAN EIJKELBORG, “Terahertz-Time Domain Spectroscopy Microstructured Poly(methylmetacrylate) Polymer Fiber,” *Conference Digest of the 2006 Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2006)*, 244 (2006).

C. S. PONSECA JR., A. V. QUEMA, G. DE LOS REYES, E. ESTACIO, M. M. CADATAL, R. POBRE, R. QUIROGA, H. MURAKAMI, S. ONO, N. SARUKURA, T. TANNO, T. SASAKI, K. SUTO, J. NISHIZAWA and K. TOMINAGA, "Terahertz Transmission Spectroscopic Analysis of Mono- and Di-Substituted Hydroxynaphthalenes in the 0.5- to 6-THz Region Using GaP THz Wave Generator," *Conference Digest of the 2006 Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics (IRMMW-THz 2006)*, 540 (2006).

E. ESTACIO, C. PONSECA, S. ONO, A. QUEMA, R. POBRE, R. QUIROGA, H. MURAKAMI, H. SUMIKURA, M. TANI, N. SARUKURA and M. HANGYO, "Fourfold Azimuthal Angle Dependence of the Terahertz Radiation Power in (100) pInAs under 1T Transverse Magnetic Field," *Proceedings of the Samahang Pisika ng Pilipinas (The 24th SPP National Physics Congress)* (2006).

C. PONSECA, A. QUEMA, E. ESTACIO, M. CADATAL, H. MURAKAMI, N. SARUKURA, S. ONO, R. POBRE, R. QUIROGA, A. ARGYROS, M. LARGE and M. VAN EIJKELBORG, "Transmission Spectra of Microstructured Polymer Fiber Using Terahertz Time Domain Spectroscopy (THZTDS)," *Proceedings of the Samahang Pisika ng Pilipinas (The 24th SPP National Physics Congress)* (2006).

R. F. POBRE, G. A. DIWA, E. S. ESTACIO, S. ONO, H. MURAKAMI and N. SARUKURA, "Modal Analysis of Teflon Photonic Crystal Fiber Waveguide in Terahertz Frequency Region," *Proceedings of the Samahang Pisika ng Pilipinas (The 24th SPP National Physics Congress)* (2006).

C. S. PONSECA JR., A. V. QUEMA, G. DE LOS REYES, E. ESTACIO, H. MURAKAMI, M. M. CADATAL, S. ONO, N. SARUKURA, R. POBRE, R. QUIROGA, T. TANNO, T. SASAKI, K. SUTO, J. NISHIZAWA and K. TOMINAGA, "Spectroscopic Analysis of 1,4-Dihydroxynaphthalene in the 0.5 to 6THz Region Using GaP THz Wave Generator," *Proceedings of the Samahang Pisika ng Pilipinas (The 24th SPP National Physics Congress)* (2006).

M. H. PHAM, C. PONSECA JR., E. ESTACIO, S. ONO, N. SARUKURA, H. MURAKAMI, Y. FUJIMOTO, Y. SEO, T. TATSUMI, M. NAKATSUKA, M. M. CADATAL, K. FUKUDA, A. YOSHIKAWA and T. FUKUDA, "Investigation of the Optical Properties of Nd³⁺-Doped LaF₃ and YLiF₄ in the Deep Ultraviolet (DUV) and Vacuum Ultraviolet (VUV) Region," *Proceedings of the Samahang Pisika ng Pilipinas (The 24th SPP National Physics Congress)* (2006).

B-3) 総説、著書

村上英利、小野晋吾、猿倉信彦,「超短パルスレーザーによる高出力テラヘルツ波の発生と応用」, *応用物理* 75, 202–206 (2006).

村上英利、猿倉信彦,「超短パルスレーザーの画像技術への応用」, *フェムト秒テクノロジー [基礎と応用]*, 平尾一之、邱建榮編, 292–298 (2006).

村上英利、小野晋吾、猿倉信彦,「紫外光学結晶の新展開」, *バルク単結晶の最新技術と応用開発*, 福田承生監修, (株)シーエムシー出版 (2006).

B-4) 招待講演

N. SARUKURA, "Band-structure design of wide-gap fluoride hetero-structures for deep-ultraviolet light-emitting diodes," 4th International Symposium on Laser, Scintillator and Non Linear Optical Materials (ISLNOM4 2006), Prague (Czech), June 2006.

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-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ビッ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。

※) 2006年1月1日大阪大学レーザーエネルギー学研究センター教授、分子科学研究所教授兼任

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ニクスの研究

- a) フォトニックデバイスに関する研究
- 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

- a) 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した。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に実証した。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。さらに高出力化の際に重要な光学材料の熱伝導率の高精度測定法も開発し、YVO₄の熱伝導率がYAGを上回る事を発見した。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。
- b) 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、直径3 mm、200 μm厚のYb:YAGから準CWで約520 Wの出力をスロープ効率56%で、CWでは最大414 Wと加工機並の高出力をスロープ効率52%で得る事に成功した。出力密度にして0.19 MW/cm²にも至り角砂糖サイズから約200 kWの高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10 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。例えば、太陽表面輝度温度も6000 K程度に留まるもので、比較するなら如何に高輝度な光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。さらに、マイクロ固体レーザーのエネルギー応用として光波反応制御内燃機関の検討も始めた。

c) 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、その出力も 20 倍以上に改善できた。また、QPM 構造を MgLN に施した周期分極反転 LN（PPMgLN）を用いて数 W 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 の大口徑 PPMgLN を用いた光パラメトリック発振器にて、出力 107 mJ の高エネルギーパルスを 70% の効率で発生させる事に成功した。さらには、分子分光用に波長 5 μm 以上の中赤外光発生、スペクトル狭窄化も行っている。また、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も 2002 年には提案、実証し、現在その展開を図っている。

B-1) 学術論文

T. DASCALU and T. TAIRA, “Highly Efficient Pumping Configuration for Microchip Solid-State Laser,” *Opt. Express* **14**, 670–677 (2006).

N. PAVEL, V. LUPEI, J. SAIKAWA, T. TAIRA and H. KAN, “Neodymium Concentration Dependence of 0.94-, 1.06- and 1.34- μm Laser Emission and of Heating Effects under 809- and 885-nm Diode Laser Pumping of Nd:YAG,” *Appl. Phys. B* **82**, 599–605 (2006).

J. YI, H. ISHIZUKI, I. SHOJI, T. TAIRA and S. KURIMURA, “Generation of 6 μm Radiation by Optical Parametric Oscillator and Difference Frequency Generation in Periodically Poled LiNbO₃,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 111–115 (2006).

N. PAVEL and T. TAIRA, “Continuous-Wave High-Power Multi-Pass Pumped Thin-Disc Nd:GdVO₄ Laser,” *Opt. Commun.* **260**, 271–276 (2006).

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “Efficient, Water-Cooled Heat-Sink for High-Power Edge-Pumped Microchip Lasers,” *Rev. Laser Eng.* **34**, 181–187 (2006). (in Japanese)

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “300 W Continuous-Wave Operation of a Diode Edge-Pumped, Hybrid Composite Yb:YAG Microchip Laser,” *Opt. Lett.* **31**, 2003–2005 (2006).

L. GHEORGHE, V. LUPEI, P. LOISEAU, G. AKA and T. TAIRA, “Second-Harmonic Generations of Blue Light in Nonlinear Optical Crystals of Gd_{1-x}Lu_xCa₄O(BO₃)₃ and Gd_{1-x}Sc_xCa₄O(BO₃)₃ through Noncritical Phase Matching,” *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 1630–1634 (2006).

A. IKESUE, Y. L. AUNG, T. TAIRA, T. KAMIMURA, K. YOSHIDA and G. MESSING, “Progress in Ceramic Lasers,” *Annu. Rev. Mater. Res.* **36**, 397–429 (2006).

J. SAIKAWA, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “52mJ Narrow-Bandwidth Degenerated Optical Parametric System with a Large-Aperture Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Opt. Lett.* **31**, 3149–3151 (2006).

Y. SATO and T. TAIRA, “The Studies of Thermal Conductivity in GdVO₄, YVO₄, and Y₃Al₅O₁₂ Measured by Quasi-One-Dimensional Flash Method,” *Opt. Express* **14**, 10528–10536 (2006).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- H. SAKAI, A. SONE, H. KAN and T. TAIRA**, “Polarization Stabilizing for Diode-Pumped Passively Q-Switched Nd:YAG Microchip Lasers,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MD2 (2006).
- Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “Spectroscopic Properties and Laser Emission in Layer-by-Layer Type Nd:Y₃ScAl₄O₁₂/Nd:Y₃Al₅O₁₂ Composite Ceramics,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuB3 (2006).
- H. ISHIZUKI, J. SAIKAWA and T. TAIRA**, “100mJ Output Optical Parametric Oscillation Using Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuC3 (2006).
- L. GHEORGHE, V. LUPEI, P. LOISEAU, G. AKA and T. TAIRA**, “Crystal Growth of Gd_{1-x}R_xCa₄O(BO₃)₃ (R = Sc or Lu) for Non Critical Phase Matched (NCPM) Second Harmonic Generation (SHG) at 800 nm,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WB2 (2006).
- R. BHANDARI, T. KAMIYA and T. TAIRA**, “Long-Pulse Q-Switched Operation of Tunable Micro-Rod Yb:YAG Laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WB7 (2006).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “300 W CW Operation of Diode Edge-Pumped, Composite Single Crystal Yb:YAG/Ceramic YAG Microchip Laser,” *OSA Topical meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WE4 (2006).
- T. TAIRA and M. TSUNEKANE**, “High-Power Edge-Pumped Yb:YAG Single Crystal/YAG Ceramics Hybrid Microchip Laser,” *Defense & Security Symposium 2006*, 6216-08 (2006).
- T. TAIRA, Y. SATO, J. SAIKAWA and A. IKESUE**, “Spectroscopic Properties and Laser Operation of RE³⁺-Ion Doped Garnet Materials,” *Defense & Security Symposium 2006*, 6216-21 (2006).
- S. HAYASHI, H. MINAMIDE, T. IKARI, Y. OGAWA, T. SHIBUYA, K. SHINDO, H. SAKAI, H. KAN, T. TAIRA, H. ITO, C. OTANI and K. KAWASE**, “Compact Terahertz-Wave Parametric Generators,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, CTuGG2 (2006).
- T. TAIRA, Y. MATSUOKA, H. SAKAI, A. SONE and H. KAN**, “Passively Q-Switched Nd:YAG Microchip Laser over 1-MW Peak Output Power for Micro Drilling,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, CWF6 (2006).
- J. SAIKAWA, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “High-Energy, Narrow-Bandwidth 2-μm Optical Parametric Oscillator/Power Amplifier Based on Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, CThG3 (2006).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Thermal Properties of Y₃Al₅O₁₂, GdVO₄, and YVO₄,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, JThC30 (2006).
- T. DASCALU and T. TAIRA**, “Highly Efficient Pumping Configuration for Microchip Solid-State Laser,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, JThC31 (2006).
- H. ISHIZUKI, J. SAIKAWA and T. TAIRA**, “High-Energy Optical Parametric Oscillator by Using 5mm-Thick Periodically Poled MgO:LiNbO₃,” *23rd International Laser Radar Conference*, 2P-20 (2006).
- T. TAIRA**, “High Brightness-Temperature Micro-Lasers,” *ROMOPTO 2006*, I.I.3 (2006).
- T. DASCALU and T. TAIRA**, “Non Linear Mirror Mode Locking Operation of Edge Pumped Yb:YAG/YAG Laser,” *ROMOPTO 2006*, I.O.3 (2006).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Comparison of Thermal Conductivity in YAG between Polycrystalline Ceramics and Single Crystals,” *Frontiers in Optics 2006, The 90th OSA Annual Meeting*, FMK2 (2006).

T. TAIRA, Y. SATO, J. SAIKAWA and A. IKESUE, "Characteristics of RE³⁺-Ion Doped Garnet Ceramics," 2nd International Laser Ceramic Symposium, 10aAS5 (2006).

B-3) 総説、著書

平等拓範, 「2005年光学界の進展『レーザー』」, 光学 35, 185-187 (2006).

平等拓範, 「単一周波数マイクロ固体レーザー」, ホログラフィックメモリーのシステムと材料, シーエムシー出版, 第 6.2 章, 228-247 (2006).

T. TAIRA and M. TSUNEKANE, "High-power edge-pumped Yb:YAG single crystal/YAG ceramics hybrid microchip laser," *Proc. of SPIE* 6216, 621607 (8 pages) (2006). (Invited Paper).

T. TAIRA, Y. SATO, J. SAIKAWA and A. IKESUE, "Spectroscopic properties and laser operation of RE³⁺-ion doped garnet materials," *Proc. of SPIE* 6216, 62160J (12 pages) (2006).

B-4) 招待講演

T. TAIRA, Y. MATSUOKA, H. SAKAI and H. KAN, "Promise of micro solid-state lasers for micro-machine," 65th Laser Materials Processing Conference, Sophia University, Tokyo (Japan), December 2005.

T. TAIRA, "Micro solid-state photonics for chromatic lasers," Photon science and applications program science and technology seminar, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore (U.S.A.), February 2006.

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, "High-power, diode edge-pumped microchip lasers," 26th Annual meeting of The Laser Society of Japan, Omiya Sonic City, Saitama (Japan), February 2006.

J. SAIKAWA, Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE, "Short pulse generation in Yb:Y₃ScAl₄O₁₂ disordered ceramic laser," 26th Annual meeting of The Laser Society of Japan, Omiya Sonic City, Saitama (Japan), February 2006.

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, "High energy Mid-IR pulse generation by using a periodically domain-inverted optical device," Extended Abstracts, 53rd Spring Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys., Musashi Institute of Technology, Tokyo (Japan), March 2006.

常包正樹、平等拓範, 「マイクロ固体フォトニクス」, Laser Expo 2006, パシフィコ横浜, 2006年4月.

T. TAIRA and M. TSUNEKANE, "High-power edge-pumped Yb:YAG single crystal/YAG ceramics hybrid microchip laser," Defense & Security Symposium 2006, Orland, Florida (U.S.A.), April 2006.

T. TAIRA, "High brightness-temperature Nd:YAG micro-lasers," Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), Pierre & Marie Curie University (Paris VI University), Paris, (France), June 2006.

T. TAIRA, "Widely tunable compact lasers by micro solid-state photonics," Cristal Laser S.A., Messein (France), June 2006.

T. TAIRA, "Chromatic micro solid-state photonics: Approach with the thick periodically poled MgO:LiNbO₃," Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, Paris-Sud University (Paris XI University), Orsay (France), June 2006.

T. TAIRA, "The state of the art of ceramics micro-lasers," Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Laser, L'Ecole Nationale Supérieure d'Ingenieurs de Caen, University of Caen, Caen (France), July 2006.

T. TAIRA, "High brightness-temperature micro-lasers," ROMOPTO 2006, Sibiu (Romania) August 2006.

平等拓範, 「光シンセサイザーを手のひらに——マイクロ固体フォトニクスの新展開——」, 自然科学研究機構シンポジウム, 東京, 2006年9月.

T. TAIRA, Y. SATO, J. SAIKAWA and A. IKESUE, “Characteristics of RE³⁺-ion doped garnet ceramics,” 2nd International Laser Ceramic Symposium 2006, Tokyo (Japan), November 2006.

B-5) 特許出願

特願 2006-172173, 「非線形光学結晶を備えた超短パルスレーザー装置」, 平等拓範、常包正樹(JST、自然科学研究機構), 2006年.

特願 2006-178884, 「半導体レーザー励起固体レーザー装置、光走査装置、画像形成装置及び表示装置」, 鈴木 剛、平等拓範、佐藤庸一、古川保典、松村禎夫、松倉 誠、中村 修、渡辺信也、宮本晃男((株)リコー、自然科学研究機構、(株)オキサイド), 2006年.

B-6) 受賞、表彰

斎川次郎, 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).

斎川次郎、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

(社)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).

(社)レーザー学会, 研究会委員 (1999-).

(社)電気学会, 高機能全固体レーザーと産業応用調査専門委員会幹事 (1998-2002).

(社)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).

LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001).

(社)レーザー学会, 学術講演会プログラム委員 (2001, 2004).

(財)光産業技術振興協会, 光材料・応用技術研究会幹事 (2004-).

CLEO/PacificRim 2005, 国際会議プログラム委員 (2005).

Advanced Solid-State Photonics, 国際会議プログラム委員 (2005-).

NEDO 評価委員 (2005-).

(社)レーザー学会, 評議員 (2005-).

23rd International Laser Radar Conference, 国際会議実行委員 (2005-).

Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics—ROMOPT 2006,” プログラム委員 (2005-).

(社)レーザー学会, 「マイクロ固体フォトンクス」専門委員会主査 (2006-2009).

CLEO, Application of Nonlinear Optics, プログラム委員 (2006-).

Nonlinear Optics, プログラム委員 (2006-).

3rd International Laser Ceramics Symposium, プログラム委員 (2006-).

愛知県産業労働部, 愛知県若手奨励賞審査員 (2006).

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 (2006-).

B-8) 他大学での講義、客員

福井大学, 非常勤講師, 1999年 4月- .

理化学研究所, 客員研究員, 1999年 4月- .

物質・材料研究機構, 客員研究員, 2001年 4月-2006年 3月.

仏国 ピエール・マリキュリー大学(パリ第六大学), 客員教授, 2005年 9月-2006年 8月(滞在 2006年 6月-7月).

豊橋技術科学大学, 客員助教授, 2006年 12月-2007年 3月.

B-10) 外部獲得資金

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).

(独) 科学技術振興機構研究成果活用プラザ東海, 実用化のための育成研究, 「光波反応制御内燃機関をめざしたマイクロレーザーの研究開発」, 平等拓範 (2006年-2008年).

応用光電研究室, 「Yb:YAG レーザ研究助成」, 平等拓範 (1996年).

HOYA (株), 「Yb レーザ研究助成」, 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).

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実用化検討のため」, 平等拓範 (2004年).

東芝セラミックス(株),「固体レーザーの研究開発支援」, 平等拓範 (2006年).

三菱電器(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によるレーザ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の開発」, 平等拓範 (2005 年).

サンクス(株), 「Yb:YAG パルスレーザ」, 平等拓範 (2005 年).

浜松ホトニクス(株), 「マイクロチップレーザ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／青色レーザ光源の研究」, 平等拓範 (2005 年).

澁谷工業(株), 「高出力 100W 級 Yb:YAG マイクロチップレーザの開発」, 平等拓範 (2006 年).

浜松ホトニクス(株), 「マイクロチップレーザの光増幅に関する研究」, 平等拓範 (2006 年).

C) 研究活動の課題と展望

先端的レーザ光源の中で、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。以上のようなコンセプトに基づき、拡張 π 電子系内に、水素結合・ヘテロ原子間相互作用・C-H $\cdots\pi$ 相互作用・立体障害などの分子間の弱い相互作用を導入し、一次元テープ構造をベースとしつつ、最終的には格子状有機超分子構造体を設計・構築することを検討している。
- b) 1,2,5-チアジアゾール、1,3-ジチオール、チオフエン、ピリジン、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、有機分子デバイスへの応用を目的として、チアゾールやオキサジアゾールをもつ分子に関してはそのFET特性、ピリジンをもつイリジウム錯体に関してはそのEL特性について検討し、いずれも興味ある知見を得た。

B-1) 学術論文

K. ONO, M. JOHO, K. SAITO, M. TOMURA, Y. MATSUSHITA, S. NAKA, H. OKADA and H. ONNAGAWA, "Synthesis and Electroluminescence Properties of *fac*-Tris(2-phenylpyridine)iridium Derivatives Containing Hole-Accepting Moieties," *Eur. J. Inorg. Chem.* 3676–3683 (2006).

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, 水素結合だけではなく, ヘテロ原子間相互作用・C-H $\cdots$ π 相互作用・立体障害といった比較的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) 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) CooA は一酸化炭素（CO）を生理的なエフェクターとする、これまでに例の無い新規な転写調節因子であり、その分子中に CO をセンシングするための活性中心としてヘム（鉄ポルフィリン錯体）を有している。CooA の転写調節機能は CO の有無により制御されており、CooA 分子中のヘムに CO が結合した場合にのみ、標的 DNA に特異的に結合し、支配下遺伝子の転写を活性化することを以前の研究で明らかにした。このように CO が生理的に積極的な意義を有していることを明らかにしたのは、CooA が世界で最初の例である。本研究では CooA の構造機能相関の全貌を明らかにするため、まず CooA の立体構造解明を目的として X 線結晶構造解析を行った。その結果、分子中のヘムにイミダゾールが配位した CooA の構造決定に成功した。本構造は標的 DNA には結合できない不活性型の構造であった。現在、活性型である CO 結合型の構造決定を試みている。
- b) HemAT は、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。本研究では、HemAT による選択的な酸素センシング機構、ならびに酸素センシングに引き続いておこるシグナル伝達機構の解明を目的として研究を行った。HemAT による選択的な酸素センシング機構を明らかにするため、野生型ならびにヘム周辺のアミノ酸残基に系統的な変異を導入した各種変異体を調製し、共鳴ラマンスペクトルを中心に各種分光学的な測定を行うことで、それらの性質について詳細な検討を行った。また、DNA データベース解析により HemAT ホモログの検索を行い、何種類かの HemAT ホモログを取得することに成功した。得られた HemAT ホモログの性質を比較検討することにより、HemAT の機能発現に必須の要因を明らかにすることを試み、いくつかの必須要因を見いだすことに成功した。
- c) 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。本研究ではアルドキシム脱水酵素の触媒反応機構の解明を目的とし、*Bacillus* sp. OxB-1 株および *Rhodococcus* sp. N-771 株由来のアセトアルドキシム脱水酵素を対象として研究をおこなった。共鳴ラマンスペクトル、EPR スペクトル、電子吸収スペクトルにより、活性中心であるヘムの性質、局所構造を明らかにするとともに、各種条件下における酵素反応を詳細に解析することにより、本酵素反応の反応機構を明らかにすることに成功した。

B-1) 学術論文

E. PINAKOULAKI, H. YOSHIMURA, V. DASKALAKIS, S. YOSHIOKA, S. AONO and C. VAROTSIS, “Two Ligand Binding Sites in the O₂-Sensing Signal Transducer HemAT: Implication for Ligand Recognition/Discrimination and Signaling,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 14796–14801 (2006).

K. KOBAYASHI, M. KUBO, S. YOSHIOKA, T. KITAGAWA, Y. KATO, Y. ASANO and S. AONO, “Systematic Regulation of the Enzymatic Activity of Phenylacetaldoxime Dehydratase by Exogenous Ligand,” *ChemBioChem* **7**, 2004–2009 (2006).

H. KOMORI, K. SATOMOTO, Y. UEDA, N. SHIBATA, S. INAGAKI, S. YOSHIOKA, S. AONO and Y. HIGUCHI, “Crystallization and Preliminary X-Ray Analysis of CooA from *Carboxydothermus hydrogenoformans*,” *Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Cryst. Commun.* **62**, 471–473 (2006).

T. ZHANG, I. RUBTSOV, H. NAKAJIMA, S. AONO and K. YOSHIHARA, “Effect of Mutation on the Dissociation and Recombination Dynamics of CO in Transcriptional Regulator CooA: A Picosecond Infrared Transient Absorption Study,” *Biochemistry* **45**, 9246–9253 (2006).

H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, K. KOBAYASHI, T. OHTA, T. UCHIDA, M. KUBO, T. KITAGAWA and S. AONO, “Specific Hydrogen Bonding Networks Responsible for Selective O₂ Sensing for the Oxygen Sensor Protein HemAT from *Bacillus subtilis*,” *Biochemistry* **45**, 8301–8307 (2006).

E. PINAKOULAKI, H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, S. AONO and C. VAROTISIS, “Recognition and Discrimination of Gases by the Oxygen-Sensing Signal Transducer Protein HemAT as Revealed by FTIR Spectroscopy,” *Biochemistry* **45**, 7763–7766 (2006).

M. KUBO, S. INAGAKI, S. YOSHIOKA, T. UCHIDA, Y. MIZUTANI, S. AONO and T. KITAGAWA, “Evidence for Displacements of the C-Helix by CO Ligation and DNA Binding to CooA Revealed by UV Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Biol. Chem.* **281**, 11271–11278 (2006).

K. KOBAYASHI, B. PAL, S. YOSHIOKA, Y. KATO, Y. ASANO, T. KITAGAWA and S. AONO, “Spectroscopic and Substrate Binding Properties of Heme-Containing Aldoxime Dehydratases, OxdB and OxdRE,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 1069–1074 (2006).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Activation mechanism of CO-sensing transcriptional activator CooA,” Biochemistry and Molecular Biology of Sensor Enzymes and Proteins, Satellite Meeting of 20th IUBMB International Congress of Biochemistry and Molecular Biology and 11th FAOBMB Congress, Sendai (Japan), June 2006.

S. AONO, S. INAGAKI, S. YOSHIOKA, H. KOMORI and Y. HIGUCHI, “Activation mechanism of the heme-based CO sensor protein CooA revealed by the crystal structure,” 4th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP4), Rome (Italy), July 2006.

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

東京工業大学大学院理工学研究科, 非常勤講師, 2006年12月—2007年3月.

B-9) 学位授与

稲垣さや香, 「Structure and Function of the CO-Sensing Transcriptional Activator CooA from *Carboxydotherrhus hydrogeniformans*」, 2006年3月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

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 (2005年-2007年).

内藤記念科学奨励金(研究助成), 「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 (2006年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでは、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ータンパク質を主な研究対象として研究を進めてきた。センサータンパク質の機能は、基本的にはエフェクター分子の有無によるセンサータンパク質の分子構造変化により制御されている。したがってこれらセンサータンパク質の構造機能相関を解明するためには、エフェクター分子存在下および非存在下におけるセンサータンパク質の分子構造を解明することが必須である。CooA に関しては、不

活性型の構造決定には成功しているが、活性型の構造決定には至っていない。今後は、活性型 CooA ならびに HemAT の構造決定を目指して研究を行う予定である。また、ヘム以外の金属含有補欠分子族を活性中心とする新規なセンサータンパク質に関する研究にも取り組んで行きたい。

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、磁気共鳴

A-2) 研究課題：

- a) 酸化反応に関与する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) 生体内で酸化反応に関与する金属酵素は、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。酸化反応に関わる金属酵素の機能制御機構を解明するため、高酸化反応中間体のモデル錯体の合成を行った。非ヘム酵素モデルとして立体障害を導入した新規サレン鉄錯体を合成した。構造解析や電子構造を研究した結果、カテコールジオキシゲナーゼの特異な活性中心の構造が、電子的要因によることを明らかにした。
- 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。酵素がもつ反応場が酵素機能に果たす役割を解明するため、種々の配位環境をもつモデル錯体を合成した。モデル錯体の合成と構造解析に成功した。モデル錯体は、配位環境によらず窒素原子で配位した構造をとることが明らかになった。
- c) 金属酵素と強く結合する小分子をプローブとした構造・機能測定法の開発を行った。金属酵素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、構造によりその電子状態を大きく変化させる。この電子状態の変化を磁気共鳴法により検出し構造や機能との相関を示すことができれば、新規構造・機能測定法になると考える。ヘムに配位したオキシ原子の ^{17}O NMR の測定を行い、酸化活性との相関を研究した。またヘムに配位したシアニドイオンの ^{13}C NMR や ^{15}N NMR が、ヘム近位側、遠位側の水素結合の特性を知るよい手法であることを示した。さらに、銅タンパク質と強く結合する一酸化炭素 (CO) が ^{63}Cu NMR による構造・機能解析のよいプローブになることを見出した。
- 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関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来るような酵素を設計し、作成した。この手法に基づき、反応選択性をもたない特異な酵素を選択性をもつ酵素に変換することに成功した。

B-1) 学術論文

M. KUJIME and H. FUJII, "Spectroscopic Characterization of Reaction Intermediates in Nitrite Reduction of Copper(I) Nitrite Complex as a Reaction Model for Copper Nitrite Reductase," *Angew. Chem., Int. Ed.* **45**, 1089–1092 (2006).

A. TANAKA, H. NAKAMURA, Y. SHIRO and H. FUJII, "Roles of the Heme Distal Residues of FixL in O_2 Sensing: A Single Convergent Structure of the Heme Moiety Is Relevant to the Down-Regulation of Kinase Activity," *Biochemistry* **45**, 2515–2523 (2006).

H. FUJII, T. KURAHASHI, T. TOSHA, T. YOSHIMURA and T. KITAGAWA, “¹⁷O NMR Study of Oxo Metalloporphyrin Complexes: Correlation with Electronic Structure of M=O Moiety,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 533–541 (2006).

H. FUJII and T. YOSHIDA, “¹³C and ¹⁵N NMR Studies of Iron-Bound Cyanides of Heme Proteins and Related Model Complexes: Sensitive Probe for Detecting Hydrogen Bonding Interactions at the Proximal and Distal Sides,” *Inorg. Chem.* **45**, 6816–6827 (2006).

T. KURAHASHI, K. ODA, M. SUGIMOTO, T. OGURA and H. FUJII, “A Trigonal-Bipyramidal Geometry Induced by an External Water Ligand in a Sterically Hindered Iron Salen Complex, Related to the Active Site of Protocatechuate 3,4-Dioxygenase,” *Inorg. Chem.* **45**, 7709–7721 (2006).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「金属酵素の機能発現メカニズムの解明とそれに基づく人工酵素の開発」, 化学と生物の新融合領域のフロントランナー, 札幌, 2006年2月.

H. FUJII, “Spectroscopic Characterization of Reaction Intermediates in a Model for Copper Nitrite Reductase,” Post Hyaishi Symposium “Chemical Biology of Redoxmetalloenzymes,” Hrima (Japan), April 2006.

藤井 浩, 「立体障害を導入した新規サレン錯体による単核非ヘム酵素の構造と機能の研究」, 分子研研究会「金属機能中心を持つ高性能分子システムの創成——その構造と機能」, 岡崎, 2006年6月.

H. FUJII, “Control of Regioselectivity of Heme Oxygense by Reconstruction of Hydrogen-Bonding Interactions between Substrate and Enzyme,” 5th East Asia Biophysics Symposium, Okinawa (Japan), November 2006.

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シ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

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いる。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さらに発展させて、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基に、酵素機能変換法の新概念を確立できるよう研究を進めたいと考える。

北 川 禎 三（教授）（1983 年 4 月 1 日～2006 年 3 月 31 日）＊）

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) 振動分光学の新テクニックの開発
- 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。サブナノ秒時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。1997 年には、水谷助手（現大阪大教授）のミオグロビンのヘム冷却過程の研究結果が雑誌 *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井上研究奨励賞と森野研究奨励賞を受賞。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応用。
- 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。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) ヘム酵素による酸素活性化機構の解明。その反応中間体である高酸化ヘムの $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 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。また総研大生でこの仕事をしていた廣田俊君（2007 年 4 月より奈良先端大教授）はその学位論文に対し井上研究奨励賞を受賞した。
- 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。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分配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。これらに参加した総研大生の高橋聡君(現阪大助教授)は, 最近森野研究奨励賞を受賞。
- 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。
- 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。この研究を行った院生の富田君(東北大助手を経て, 現在 NIH 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 種類になって, 活性は 200 倍近くなる。CO と YC-1 に協同効果がある。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボスクレアーゼ 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。
- 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ヘム蛋白質の共鳴ラマン分光。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。
- j) DNA の損傷を受けた部分を光の作用で修復する酵素の共鳴ラマン分光。その酵素を大腸菌で大量発現し, それに FAD や MTHF を結合させた時, 或は青色光照射による修復中間体の蛋白の構造変化を紫外共鳴ラマン法で検出する。
- 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濃縮され, 突然アミロイド線維を形成して痛みを与える。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。この蛋白の # 11-21 残基で作った線維の IR を JACS に報告した。

B-1) 学術論文

- T. OHTA, B. PAL and T. KITAGAWA, "Excited State Property of Hardly Photodissociable Heme-CO Adduct Studied by Time-Dependent Density Functional Theory," *J. Phys. Chem. B* **109**, 21110–21117 (2005).
- T. OSAKO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, C. J. CRAMER and S. ITOH, "Kinetics and DFT Studies on the Reaction of Copper(II) Complexes and H₂O₂," *J. Biol. Inorg. Chem.* **10**, 581–590 (2005).
- E. PINAKOULAKI, T. OHTA, T. SOULIMANE, T. KITAGAWA and C. VAROTSIS, "Detection of the His-Heme Fe²⁺-NO Species in the Reduction of NO to N₂O by *ba*₃-Oxidase from *Thermus thermophilus*," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 15161–15167 (2005).
- C. V. SASTRI, M. J. PARK, T. OHTA, T. A. JACKSON, A. STUBNA, M. S. SEO, J. LEE, J. KIM, T. KITAGAWA, E. MUNCK, L. QUE, Jr. and W. NAM, "Axial Ligand Substituted Nonheme Fe^{IV}=O Complexes: Observation of New near UV LMCT Bands and Fe=O Raman Vibrations," *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12494–12495 (2005).

- J. KARDOS, D. OKUNO, T. KAWAI, Y. HAGIHAWA, N. YUMOTO, T. KITAGAWA, P. ZAVODSZKY, H. NAIKI and Y. GOTO**, “Structural Studies Reveal that the Diverse Morphology of β_2 -Microglobulin Aggregates is a Reflection of Different Molecular Architectures,” *Biochim. Biophys. Acta* **1753**, 108–120 (2005).
- T. OSAKO, S. TERADA, T. TOSHA, S. NAGATOMO, H. FURUTACHI, S. FUJINAMI, T. KITAGAWA, M. SUZUKI and S. ITOH**, “Structure and Dioxygen-Reactivity of Copper(I) Complexes Supported by Bis(6-methylpyridin-2-yl-methyl)amine Tridentate Ligands,” *Dalton Trans.* 3514–3521 (2005).
- T. KURAHASHI, Y. KOBAYASHI, S. NAGATOMO, T. TOSHA, T. KITAGAWA and H. FUJII**, “Oxidizing Intermediates from the Sterically Hindered Iron Salen Complexes Related to the Oxygen Activation by Nonheme Iron Enzymes,” *Inorg. Chem.* **44**, 8156–8166 (2005).
- H. SAWAI, M. MAKINO, Y. MIZUTANI, T. OHTA, H. SUGIMOTO, T. UNO, N. KAWADA, K. YOSHIZATO, T. KITAGAWA and Y. SHIRO**, “Structural Characterization of the Proximal and Distal Histidine Environment of Cytochrome and Neuroglobin,” *Biochemistry* **44**, 13257–13265 (2005).
- 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. KONISHI, T. OHTA, K. OINUMA, Y. HASHIMOTO, T. KITAGAWA and M. KOBAYASHI**, “Discovery of a Reaction Intermediate of Aliphatic Aldoxime Dehydratase Involving Heme as an Active Center,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 564–568 (2006).
- T. MATSUMOTO, H. FURUTACHI, M. KOBINO, M. TOMII, S. NAGATOMO, T. TOSHA, T. OSAKO, S. FUJINAMI, S. ITOH, T. KITAGAWA and M. SUZUKI**, “Intramolecular Arene Hydroxylation versus Intermolecular Olefin Epoxidation by $(\mu-\eta^2:\eta^2\text{-Peroxo})\text{dicopper(II)}$ Complex Supported by Dinucleating Ligand,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3874–3875 (2006).
- J. M. STEVENS, T. UCHIDA, O. DALTRUP, T. KITAGAWA and S. J. FERGUSON**, “Dynamic Ligation Properties of the *Escherichia coli* Heme Chaperone CcmE to Non-Covalently Bound Heme,” *J. Biol. Chem.* **281**, 6144–6151 (2006).
- S. NEYA, K. IMAI, Y. HIRAMATSU, T. KITAGAWA, T. HOSHINO, M. HATA and N. FUNASAKI**, “Significance of the Molecular Shape of Iron Corrole in a Protein Pocket,” *Inorg. Chem.* **45**, 4238–4242 (2006).
- J. CHO, H. FURUTACHI, S. FUJINAMI, T. TOSHA, H. OHTSU, O. IKEDA, A. SUZUKI, M. NOMURA, T. URUGA, H. TANIDA, T. KAWAI, K. TANAKA, T. KITAGAWA and M. SUZUKI**, “Sequential Reaction Intermediates in Aliphatic C–H Bond Functionalization Initiated by a Bis(μ -oxo)dinickel(III) Complex,” *Inorg. Chem.* **45**, 2873–2885 (2006).
- H. FUJII, T. KURAHASHI, T. TOSHA, T. YOSHIMURA and T. KITAGAWA**, “ ^{17}O NMR Study of Oxo Metalloporphyrin Complexes: Correlation with Electronic Structure of $\text{M}=\text{O}$ Moiety,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 533–541 (2006).
- Y. SUH, M. S. SEO, K. M. KIM, Y. S. KIM, H. G. JANG, T. TOSHA, T. KITAGAWA, J. KIM and W. NAM**, “Nonheme Iron(II) Complexes of Macrocyclic Ligands in the Generation of Oxoiron(IV) Complexes and the Catalytic Epoxidation of Olefins,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 627–633 (2006).
- P. M. KOZLOWSKI, J. KUTTA, T. OHTA and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Enhancement of $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ Stretch in High-Valent Iron Porphyrins: An Insight from TD-DFT Calculations,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 744–750 (2006).
- K. KOBAYASHI, B. PAL, S. YOSHIOKA, Y. KATO, Y. ASANO, T. KITAGAWA and S. AONO**, “Spectroscopic and Substrate Binding Properties of Heme-Containing Aldoxime Dehydratases, OxdB and OxdRe,” *J. Inorg. Biochem.* **100**, 1069–1074 (2006).

- Y. MUKAIYAMA, T. UCHIDA, E. SATO, A. SASAKI, Y. SATO, J. IGARASHI, H. KUROKAWA, I. SAGAMI, T. KITAGAWA and T. SHIMIZU**, “Spectroscopic and DNA-Binding Characterization of the Isolated Heme-Bound Basic Helix-Loop-Helix-PAS-A Domain of Neuronal PAS Protein 2 (NPAS2), a Transcription Activator Protein Associated with Circadian Rhythms,” *FEBS J.* **273**, 2528–2539 (2006).
- H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, K. KOBAYASHI, T. OHTA, T. UCHIDA, M. KUBO, T. KITAGAWA and S. AONO**, “Specific Hydrogen-Bonding Networks Responsible for Selective O₂ Sensing of the Oxygen Sensor Protein HemAT from *Bacillus Subtilis*,” *Biochemistry* **45**, 8301–8307 (2006).
- T. TOSHA, N. KAGAWA, T. OHTA, S. YOSHIOKA, M. R. WATERMAN and T. KITAGAWA**, “Raman Evidence for Specific Substrate-Induced Structural Changes in the Heme Pocket of Human Cytochrome P450 Aromatase during the Three Consecutive Oxygen Activation Steps,” *Biochemistry* **45**, 5631–5640 (2006).
- M. KUBO, S. INAGAKI, S. YOSHIOKA, T. UCHIDA, Y. MIZUTANI, S. AONO and T. KITAGAWA**, “Evidence for Displacement of the C-Helix by CO Ligation and DNA Binding to CooA Revealed by UV Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Biol. Chem.* **281**, 11271–11278 (2006).
- T. TOSHA, T. UCHIDA, A. R. BRASH and T. KITAGAWA**, “On the Relationship of Coral Allene Oxide Synthase to Catalase: A Single Active Site Mutation That Induces Catalase Activity in Coral Allene Oxide Synthase,” *J. Biol. Chem.* **281**, 12610–12617 (2006).
- J. LI, T. UCHIDA, T. TODO and T. KITAGAWA**, “Similarities and Differences between Cyclobutane Pyrimidine Dimer (CPD) Photolyase and (6-4) Photolyase as Revealed by Resonance Raman Spectroscopy: Electron Transfer from the FAD Cofactor to UV-Damaged DNA,” *J. Biol. Chem.* **281**, 25551–25559 (2006).
- M. LU, H. HIRAMATSU, Y. GOTO and T. KITAGAWA**, “Structure of Interacting Segments in the Growing Amyloid Fibril of β_2 -Microglobulin Probed with IR Spectroscopy,” *J. Mol. Biol.* **362**, 355–364 (2006).
- Y. GAO, S. F. EL-MASHTOLY, B. PAL, T. HAYASHI, K. HARADA and T. KITAGAWA**, “Pathway of Information Transmission from Heme to Protein Upon Ligand Binding/Dissociation in Myoglobin Revealed by UV Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Biol. Chem.* **281**, 24637–24646 (2006).
- J. LI, T. UCHIDA, T. OHTA, T. TODO and T. KITAGAWA**, “Characteristic Structure and Environment in FAD Cofactor of (6-4) Photolyase along Function Revealed by Resonance Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **110**, 16724–16732 (2006).
- Y. GAO, M. KOYAMA, S. F. EL-MASHTOLY, T. HAYASHI, K. HARADA, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved Raman Evidence for Energy Funneling through Propionate Side Chains in Heme Cooling Upon Photolysis of Carbonmonoxy Myoglobin,” *Chem. Phys. Lett.* **429**, 239–243 (2006).
- Y. NAGANO, J. -G. LIU, Y. NARUTA, T. IKOMA, S. TERO-KUBOTA and T. KITAGAWA**, “Characterization of the Phenoxyl Radical in Model Complexes for the Cu_B Site of Cytochrome c Oxidase: Steady-State and Transient Absorption Measurements, UV Resonance Raman Spectroscopy, ESR Spectroscopy, and DFT Calculations for MII-BIAIP,” *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14560–14570 (2006).

B-4) 招待講演

北川 禎三, 「ヘム蛋白質における情報伝達と動的構造」, 金沢大学理学研究科特別講演会, 2006年2月.

北川 禎三, 「ミオグロビンの超高速構造変化、ヘム-蛋白情報伝達の道筋、及びガスセンサーヘムタンパクの作用機作」, 山手イブニングセミナー, 岡崎統合バイオサイエンスセンター, 2006年3月.

T. KITAGAWA, “Structure of the $\text{Fe}_{43}\text{-Cu}_8$ Binuclear Center of the High Oxidation State (Fe^{V} Level) Intermediate of Cytochrome c Oxidase Revealed by Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy,” Satellite Symp. of XIIth Intl. Congr. Quan. Chem., “Material Oriented Quantum Chemistry,” Senri Life Science Center, Osaka (Japan), May 2006.

北川禎三, 「NO センサー蛋白、グアニレートシクラーゼがCO に鋭敏になるときの構造化学」, 第22回化学反応討論会, 岡崎コンファレンスセンター, 2006年6月.

T. KITAGAWA, “Information Transduction Mechanisms from Heme to Protein in Myoglobin and Gas Sensor Proteins,” Intl. Symp. on “Biochemistry and Molecular Biology of Sensor Enzymes and Proteins,” Inst. Multidisciplinary Res. for Advanced Materials, Sendai (Japan), June 2006.

Y. GAO, S. F. EL-MASHTOLY, B. PAL, T. HAYASHI, K. HARADA and T. KITAGAWA, “Signal Transfer Mechanisms from Heme to Protein in Myoglobin,” Intl. Conf. Porphyrin and Phtalocyanine, Rome (Italy), July 2006.

T. KITAGAWA, S. F. EL-MASHTOLY, Y. GAO, M. KUBO, T. UCHIDA and S. AONO, “Reaction Mechanism of Gas Sensor Heme Proteins Revealed by UV and Visible Resonance Raman Spectroscopy,” IUPAC Conference, Kyoto (Japan), July 2006.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman Investigation of Intramolecular Sinaling Mechanism of Gas Sensor Proteins,” Intl. Conf. Raman Sectrosc., Yokohama (Japan), August 2006.

北川禎三, 「蛋白質の速い構造変化と情報伝達におけるその役割：時間分解及び紫外共鳴ラマン分光法による研究」, さきがけ研究(光と制御)特別講演, 支笏湖, 2006年9月.

T. KITAGAWA, “Structure of Heme in High Activity CO Adduct of Soluble Guanylate Cyclase Revealed by Resonance Raman Spectroscopy,” 3rd AsBIC, Nanjin (China), October 2006.

T. KITAGAWA, “Resonance Raman Study on Structural Mechanism of the Conversion from an NO Sensor to CO Sensor in Soluble Guanylate Cyclase,” East Asian Biophyscis Congress, Naha Conv. Center (Japan), November 2006.

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

Internatinal 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 Intr1. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy(Tokyo), Loca1 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 Millennum” 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).

さきが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-).

J. Polymer Science, 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).

B-9) 学位授与

GAO, Ying, 「Resonance Raman Investigation of Protein Dynamics Studies on Myoglobin: Information Transmission and Energy Funneling Mechanisms」, 2006年9月, 博士(理学).

LI, Jiang, 「Resonance Raman Studies on Reaction Mechanism of Photolyases: Structural Characteristics of the Active Site and Photo-repair Mechanism of UV-damaged DNA」, 2006年9月, 博士(理学).

LU, Ming, 「Structural Studies of Amyloid Fibril of β_2 -Microglobulin: Application of IR Micro-spectroscopy」, 2006年9月, 博士(理学).

B-10) 外部獲得資金

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:β₂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行きたい。

*) 2006 年 4 月 1 日豊田理化学研究所フェロー