

## 3-10 研究施設

### 分子スケールナノサイエンスセンター

#### 分子金属素子・分子エレクトロニクス研究部門

小川 琢 治 (教授) (2003年2月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学、ナノサイエンス

A-2) 研究課題：

- a) サブマイクロメータ長 共役ポルフィリンワイヤーの合成と表面上での自己組織化
- b) 有機分子の構造を利用した金ナノ粒子の自己組織化の制御
- c) 金ナノ粒子 / 有機分子 2次元構造体の電気特性の研究
- d) カーボンナノチューブ / 有機分子複合体の形成と分子スケールでの電気特性の研究
- e) 分子定規法によるナノギャップ電極の作成とこれを用いた電子素子の研究
- f) 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)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (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)<sub>3</sub>](NCS)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 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 Nonathiophene/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 Bioelectrinics 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,「含ピスマス-インターエレメント化合物の研究」小川琢治 (1997年-1999年).

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

委任経理金,住友金属鉱山,小川琢治 (1997年-).

長瀬科学技術振興財団,小川琢治 (1998年).

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

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

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

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

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

基盤研究(A),「ナノ環境を利用した有機分子高次組織体の構築とその電子物性の研究」小川琢治 (2003年-2006年).

委任経理金 ビジョンアーツ(株)「分子エレクトロニクスに関する研究」田中啓文 (2004年).

萌芽研究,「ナノ球リソグラフィとシャドーコーン方によるナノロッド配列の作製とその光学特性評価」田中啓文 (2004年-2005年).

文部科学省科学技術試験研究「ナノテクノロジー・材料を中心とした融合新興分野研究開発」に関する研究開発,「原子スイッチを用いた次世代プログラマブル論理演算デバイスの開発——ナノギャップ形成に関する研究」小川琢治、田中啓文 (2005年-).

委任経理金 ビジョンアーツ(株)「分子エレクトロニクスに関する研究」田中啓文 (2005年).

研究助成石川カーボン科学技術振興財団,「カーボンナノチューブ配線上でナノデバイスとして動作する平面分子に関する研究」田中啓文 (2005年).

研究助成島津科学技術振興財団,「単層カーボンナノチューブ配線上へのナノサイズ分子デバイスの配置と点接触電流イメージング原子間力顕微鏡を用いた特性評価」田中啓文 (2005年).

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。これができると、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, 「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・ディー・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、極端に薄く、軽くできる、フレキシブルであり、どのような形状にも対応できる、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 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、いにしえの「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 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  $\pi$ -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:  $\alpha$ -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**, "Amphezonol 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**, " $\pi$ -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, “ $\pi$ -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「研究成果公開発表(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 - 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)

木村将浩, “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り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 dendritic 分子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  $C_3$  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  $O_2$ ," *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),「アシルクロマト錯体を用いた有機合成反応の開発」櫻井英博(1999年-2000年).

特定領域研究(A)(公募研究)「Pd(0)/Cr(CO)<sub>6</sub>/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),「金属カルペノイドの実用的発生活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)「ポ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,「ポ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ポ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。

佃グループとの共同研究による金ナノクラスター触媒の化学は,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の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、ここでは佃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 International Workshop on Desorption Induced Electronic Transition プログラム委員 (2004).  
分子構造総合討論会運営委員会 幹事 (2004-2006).  
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ピーやマイクロスコピーの手法を新たに開発し、不均一反応の根源的な理解を促進する。

佃 達 哉 ( 助教授 ) ( 2000 年 1 月 1 日 着任 )

A-1) 専門領域：物理化学、クラスター科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機保護金属クラスターの精密合成と構造評価
- b) 有機保護金属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 Au5d 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  $\text{Au}_{11}$  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  $\text{Au}_{11}$  量体とアルカンチオールの反応によって、 $\text{Au}_{25}$  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  $\text{Au}_{13}$  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則を理解し、さらには機能性有機分子との複合化によって新たな機能をもつナノ触媒の創製を目指している。
- b1) 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)ドーブ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" Au<sub>55</sub> 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」,佃達哉(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」,佃達哉(2005年).

第7回井上フェロー採用,「機能性有機分子と金クラスター複合化によるナノ反応場の精密構築」,佃達哉(2005年-2007年).

基盤研究(C)(2),「単分子膜保護金属サブナノクラスターの電子状態と発光メカニズム」,佃達哉(2004年-2005年).

住友財団研究助成,「有機・金ナノクラスター複合体の精密合成と触媒機能の探索」,佃達哉(2004年).

総研大共同研究,「有機・無機ナノ粒子複合体の構造と機能」,佃達哉(2002年-2004年).

若手研究(B),「化合物半導体クラスターにおける量子現象の解明——単分散したクラスターの合成法の利用」,根岸雄一(2002年-2004年).

奨励研究(A),「分子クラスター負イオンの電子構造と化学反応過程」,佃達哉(1998年-1999年).

奨励研究(A),「分子クラスター表面における光誘起反応のダイナミクスに関する研究」,佃達哉(1997年).

#### C) 研究活動の課題と展望

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 )<sup>\*</sup>

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 high 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  $\alpha$ -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 (  $\beta$ 3 ストランド、 $\alpha$ 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、<sup>15</sup>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  $\alpha$ -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( $\eta^1$ -BH<sub>4</sub>)(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  $\alpha$ -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

日本バイオイメージング学会 評議員 (1995- ).

日本生化学学会 評議員 (2002- ).

日本糖質学会 評議員 (2003- ).

その他

株式会社グライエンス 科学技術顧問 (2004-2005).

株式会社グライエンス 取締役 (2005- ).

B-8) 他大学での講義、客員

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・カルレチ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リコミクスを展開するためのデータベース構築」,加藤晃一(2003  
年-2004年).

財団法人科学技術交流財団,「糖鎖科学名古屋拠点研究会」,加藤晃一(2003年-2004年).

(独)科学技術振興機構(プラザ育成研究調査)「糖鎖ライブラリーを活用したグリコミクス解析システムの開発」,加藤晃一  
(2004年).

経済産業省中部経済産業局(地域新生コンソーシアム研究開発事業)「糖鎖ライブラリーを活用した新規マイクロアレーの開  
発」,加藤晃一(2004年-2005年)

特定非営利活動法人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「グリコミクス」,「NMRを利用した構造グリコミクス」,加藤晃一(2005年-2006年).

萌芽研究,「味覚修飾タンパク質クルクリンの機能発現メカニズムの解明と応用」,加藤晃一(2005年-2006年).

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. MOCHIHASHI, M. KATOH and Y. TAKASHIMA, "Longitudinal and Transverse Heating of a Electron Bunch Induced by a Storage Ring Free Electron Laser," *Phys. Rev. STAB* **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 27<sup>th</sup> 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 27<sup>th</sup> 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).

佐賀県シンクロトン光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001).

むつ小川原地域における放射光施設整備に係る基本設計等調査評価会(加速器)委員 (2001).

B-8) 他大学での講義、客員

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 客員教授, 2004年-.

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トロン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、シンクロトロン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、シンクロトロン光、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、準安定解離種生成曲線の高分解能測定、光電子分光法による部分断面積測定、共鳴オー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している。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 CF<sub>4</sub>," *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 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 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るが、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。

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

量子臨界点近傍の物質 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, YbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> の赤外・テラヘルツ反射分光による電荷ダイナミクス

重い電子系 CeIn<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub> の電子状態の cf 混成効果

強相関層状物質 CeTe<sub>2</sub> の CDW の三次元効果

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 AFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (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 YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>," *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 SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>: 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  $\text{CeTe}_2$ ," *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  $\text{CeNiGe}_2$  and  $\text{CeCoGe}_2$ ," *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. MOCHIHASHI, 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. MOCHIHASHI, 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  $\text{CeSb}$ ," *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  $\text{CeX}$  ( $X = \text{Sb, Bi}$ ) 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

4<sup>th</sup> 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——先端的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,「 $\text{CeSbNi}_x$  ( $x > 0.08$ )の金属絶縁体転移の光学的研究」木村真一(2000年).

科学技術振興事業団・さきがけ研究21,「赤外磁気光学イメージング分光による局所電子構造」木村真一(1999年-2002年).

日本原子力研究所・黎明研究,「赤外・テラヘルツ磁気光学素子としての低密度キャリアf電子系の基礎研究」木村真一(1999年).

(財)稲森財団・助成金,「テラヘルツ磁気光学材料としての少数キャリア強相関伝導系の研究」木村真一(1999年).

(財)鳥津科学技術振興財団・研究開発助成金,「テラヘルツ磁気光学分光法の開発」木村真一(1999年).

(財)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、順調に稼働しており、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  $\mu\text{m}$  ) 付近の電磁波で、これまで適当な光源や検出器がないため研究が進んでいなかった。我々は、磁場中の半導体にチタンサファイアレーザーにより汎用化された超短パルスレーザー光を照射することで、高平均出力のテラヘルツ電磁波発生に成功した。我々が発見した、磁場印加による InAs 基板からの電磁波の増強に関しては、理論研究者による新増強メカニズムの提唱もされつつある。また東北大金研・渡辺教授の協力の下、超高磁場下でのテラヘルツ電磁波発生について実験を行い、発生したテラヘルツ電磁波強度の、特異な磁場強度依存現象を発見し、その発生機構の解明に取り組んでいる。さらに光源の高性能化や小型化、分光学への応用を目指して研究を継続中である。我々が開発した新光源を用いた研究としては、神戸大の富永教授とのタンパクの溶液の分光研究、千葉大の西川教授との超臨界流体などの分光研究、日本分光やアイシン精機との計測器開発などがある。

それに加え現在は、従来のバルク素材を活用したテラヘルツ光工学の限界を超えるべく、様々なナノ構造を持つ新素材の探索も始めている。台湾国立交通大学の Pan 教授や産総研の板谷らとは、MQW や DBR 構造を持つ半導体非線形デバイスの研究が進行中であり、東工大の山瀬教授との研究ではナノクラスターを用いた設計可能な新非線形材料を発見した。これらの新素材の活用や外場での物性制御による遠赤外・中赤外での新非線形光学の開拓とその物性研究に取り組んでいる。

- b) 紫外新光学材料とその光源開発への応用：近年のもう一つの重点課題は、素材研究者と共同で行っている、新光学素子や新レーザー結晶・非線形結晶による光デバイス開発である。三菱マテリアルとの研究では、新非線形結晶 LB4 により YAG レーザーの第 5 高調波が発生可能であることを発見した。またロシアの Dubinskii 教授や東北大の福田教授と、セリウム添加フッ化物による紫外固体レーザー開発を行った。これまで紫外の波長可変レーザーは、赤外・可視レーザーの波長変換しか方法がなかったが、新結晶を用いた発振器によって、波長可変紫外レーザー光の直接・高効率発生に成功した。この新素材が赤外領域におけるチタンサファイアと同様に重要であることを、科技団・東工大の細野教授とともに、全固体紫外超短パルスレーザーを構築することにより示した。この“紫外のチタンサファイア,”あるいは“固体のエキシマ”としてセリウム添加フッ化物レーザーを使用し、新材料の真空紫外領域におけるバンド端発光特性の評価や、新レーザー媒質・非線形材料の探索を行っている。

## B-1) 学術論文

**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 Cytotop,” *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. MASUL, S. ONO, N. SARUKURA, T. P. J. HAN and H. G. GALLAGHER**, “Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of Ce<sup>3+</sup>-Doped SrMgF<sub>4</sub> 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 BaMgF<sub>4</sub> Codoped with Ce<sup>3+</sup> and Na<sup>+</sup>,” *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 Ce<sup>3+</sup>-Doped BaMgF<sub>4</sub> 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 ELJKELENBORG**, “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 ELJKELENBORG, "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 Nd<sup>3+</sup>-Doped LaF<sub>3</sub> and YLiF<sub>4</sub> 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、邱建栄編, 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ピ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のツールとして用いるのに必要な周辺技術についても研究を行っている。これらを通し、テラヘルツ分光を新たな物性物理分野として確立しようと努力している。

また新紫外光学材料については、これまでの研究で、セリウム添加フッ化物結晶による紫外波長可変全固体レーザーの開発に成功した。今後はこれを用い、新たな紫外非線形材料の探索や新紫外レーザー結晶の特性評価などの物性研究を行う予定である。

\* ) 2006年1月1日大阪大学レーザーエネルギー学研究中心教授, 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:YVO<sub>4</sub>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の実証した。並行して、日本の固有技術であるセラミック固体レーザーの可能性を検討し、単結晶では不可能であった高濃度添加Nd:YAGセラミックの高効率発振、非線形波長変換による緑色光発生を初めて実証した。驚くべき事に、一般に用いられるNd:YAGですら、その基礎となるパラメータやモデルに問題が残っていた。そこで新たに光学特性評価法とその過程で見出した直接励起法の有用性を提案、室温にて効率80%と従来の量子限界をも超える高効率レーザー発振に、Nd:YAG、Nd:YVO<sub>4</sub>、Nd:GdVO<sub>4</sub>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、YVO<sub>4</sub>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まっている。しかしながら、QPM材料として有名なLiNbO<sub>3</sub>(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3mm、200μm厚のYb:YAGから準CWで約520Wの出力をスロープ効率56%で、CWでは最大414Wと加工機並の大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0.19MW/cm<sup>2</sup>にも至り角砂糖サイズから約200kW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280fs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10mm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<sup>2</sup> = 1.05)で尖頭出力1.7MW、輝度にしてB = 137TW/sr-cm<sup>2</sup>の高輝度光をLD駆動平均電力16mW/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 × 10<sup>20</sup> 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6000K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  $\mu\text{m}$ ) 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  $\mu\text{m}$  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- $\mu\text{m}$  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 $\mu\text{m}$  Radiation by Optical Parametric Oscillator and Difference Frequency Generation in Periodically Poled LiNbO<sub>3</sub>,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 111–115 (2006).

**N. PAVEL and T. TAIRA**, “Continuous-Wave High-Power Multi-Pass Pumped Thin-Disc Nd:GdVO<sub>4</sub> 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<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>Ca<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and Gd<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>Ca<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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:LiNbO<sub>3</sub>,” *Opt. Lett.* **31**, 3149–3151 (2006).

**Y. SATO and T. TAIRA**, “The Studies of Thermal Conductivity in GdVO<sub>4</sub>, YVO<sub>4</sub>, and Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub>/Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 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:LiNbO<sub>3</sub>,” *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<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Ca<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (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 RE<sup>3+</sup>-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:LiNbO<sub>3</sub>,” *Conference on Lasers and Electro-Optics CLEO 2006*, CThG3 (2006).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Thermal Properties of Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, GdVO<sub>4</sub>, and YVO<sub>4</sub>,” *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:LiNbO<sub>3</sub>,” *23<sup>rd</sup> 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 90<sup>th</sup> OSA Annual Meeting*, FMK2 (2006).

**T. TAIRA, Y. SATO, J. SAIKAWA and A. IKESUE**, “Characteristics of RE<sup>3+</sup>-Ion Doped Garnet Ceramics,” *2<sup>nd</sup> 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 RE<sup>3+</sup>-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,” 65<sup>th</sup> 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,” 26<sup>th</sup> 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:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> disordered ceramic laser,” 26<sup>th</sup> 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:LiNbO<sub>3</sub>,” 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 RE<sup>3+</sup>-ion doped garnet ceramics," 2<sup>nd</sup> 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

齋川次郎, 応用物理学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)応用物理学学会講演奨励賞 (2001).

池末明生、鈴木敏之、佐々木優吉、平等拓範,(社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞 (2002).

平等拓範, 平成16年度文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者)(2004).

NICOLAIE PAVEL, The ROMANIAN ACADEMY Awards, The "Constantin Miculescu" Prize (2004).

齋川次郎、佐藤庸一、池末明生、平等拓範, 第29回(社)レーザー学会業績賞(進歩賞)(2005).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

(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, 高性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-).

23<sup>rd</sup> 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-).

3<sup>rd</sup> 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ーイグニッションの基礎研究」平等拓範(2005年).

松下電器産業(株)「レーザーディスプレイ用マイクロチップレーザの研究」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/青色レーザー光源の研究」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

先端的レーザー光源の中で、特にビーム高品質化(空間特性制御)ならびに短パルス化(時間特性制御)などの高輝度化、そしてスペクトルの高純度化を広い波長領域(スペクトル特性制御)でコンパクト化と同時に実現することは、極めて重要な課題である。そこで、固体材料のマイクロドメイン構造を機能設計する事で、光の発生制御を行う「マイクロ固体フォトンクス」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、拡張電子系内に、水素結合・ヘテロ原子間相互作用・C-H... $\pi$  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、チオフェン、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 $\pi$ 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 $\cdots$  $\pi$ 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。