

## 6 . 研究領域の現状

### 6-1 論文発表状況

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

論文の発表状況

| 編集対象期間            | ANNUAL REVIEW | 原著論文の数 | 総説等の数 |
|-------------------|---------------|--------|-------|
| 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    |
| 2006.9. ~ 2007.8. | 2007          | 267    | 44    |
| 2007.9. ~ 2008.8. | 2008          | 214    | 30    |

## 6-2 理論・計算分子科学研究領域

### 理論分子科学第一研究部門

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) 量子化学計算の高速化と高精度化

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，金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の位置と運動の制御と機能化，常磁性金属内包フラーレンのラジカルカップリング反応，フラーレン化学で確立された孤立 5 員環則を満足しない金属内包フラーレンの電子特性と特異な反応，化学修飾による金属性カーボンナノチューブの選択的分離，カーボンナノチューブへのカチオンやドナー分子の選択的吸着とサイズ効果，ナノグラフェンの端構造に由来する電子特性とバンドギャップ制御等を理論計算で明らかにして実験と共同して解明した。金属内包フラーレンの化学修飾とナノグラフェンのバンドギャップ制御は *Chem. Commun.* (2008 年 2 月号) と *J. Phys. Chem. C* (2008 年 8 月号) の表紙としてもそれぞれ紹介された。
- b) 高周期元素は新しい結合と多種多様な機能電子系の宝庫である。このために，極めてかさ高い二つの置換基で立体保護されたケイ素 - ケイ素三重結合化合物の構造，ベンゼンの骨格炭素をケイ素で置換したシラベンゼンの電子特性と反応性，スズとリチウム間に新規な結合をもつトリリチオスタンナンの構造， $(\text{ZnO})_n$  クラスターのかご構造とチューブ構造，BN ナノグラフェンの電子特性，金属内包フラーレンのシリル化，NADH チトクロム B5 還元酵素の安定性と反応性等を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。
- c) 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，タンパク質の立体構造などでは非共有結合相互作用が本質的な役割をする。この非共有結合相互作用を上手く取り扱って大きな分子にも適用できる MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 法の並列高速化を昨年に引き続いて行って最高速のプログラムを作成した。分子のサイズが大きくなると，計算に必要となるメモリ量とディスク量が急激に増大する。このために，RI (resolution-of-identity)-MP2 法の高速化と超並列化を行い，基底関数の数が 4 千からなる分子の計算を汎用的な PC クラスターでも可能にした。次世代の計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が求められる。すなわち，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。量子拡散モンテカルロ法は，精度の高い計算法として知られているばかりでなく，その高い並列化効率から注目されている。しかし，この方法では電子を古典的な粒子として扱うために，計算の精度は試行関数のノードが如何に正確かに大きく依存する。また，試行関数の精度を上げて，計算結果が必ずしも改善されない。このために，電子配置をウォーカーとするとするプロジェクトモンテカルロ (PMC-CSF) 法を考案して，full CI 解 (与えられた基底関数に関する正確な解) を得るための高速並

列アルゴリズムの開発と汎用的プログラムの作成に着手している。PMC-CSF 法では、伝統的な CI 法とは異なり、行列の対角化が不必要なばかりでなく重要な電子配置も自動的に選択できるので大きな分子でも高精度な計算が実行できる。

#### B-1) 学術論文

**T. TSUCHIYA, R. KUMASHIRO, K. TANIGAKI, Y. MATSUNAGA, M. O. ISHITUKA, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, Y. TAKANO, M. AOYAGI, T. AKASAKA, M. T. H. LIU, T. KATO, K. SUENAGA, J. S. JEONG, S. IIJIMA, F. KIMURA, T. KIMURA and S. NAGASE**, “Nanorods of Endohedral Metallofullerene Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 450–451 (2008).

**B. GAO, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Addition of Adamantylidene to  $\text{La}_2\text{@C}_{78}$ : Isolation and Single-Crystal X-Ray Structural Determination of the Monoadducts,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 983–989 (2008).

**M. YAMADA, C. SOMEYA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Metal Atoms Collinear with the Spiro Carbon of 6,6-Open Adducts,  $\text{M}_2\text{@C}_{80}$  (Ad) (M = La and Ce, Ad = Adamantylidene),” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1171–1176 (2008).

**M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. KAKO, T. AKASAKA, K. YOZA, E. HORN, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Location of the Metal Atoms in  $\text{Ce}_2\text{@C}_{78}$  and Its Bis-Silylated Derivative,” *Chem. Commun.* 558–560 (2008).

**T. NAKAHODO, M. OKADA, H. MORITA, T. YOSHIMURA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE**, “[2+1] Cycloaddition of Nitrene onto  $\text{C}_{60}$  Revisited: Interconversion between an Aziridinofullerene and an Azafulleroid,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 1298–1300 (2008).

**T. AKASAKA, T. KONO, Y. MATSUNAGA, T. WAKAHARA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. KATO, M. T. H. LIU, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Isolation and Characterization of Carbene Derivatives of  $\text{La@C}_{82}$  ( $\text{C}_s$ ),” *J. Phys. Chem. A* **112**, 1294–1297 (2008).

**A. D. KULKARNI, S. R. GADRE and S. NAGASE**, “Quantum Chemical and Electrostatic Studies of Anionic Water Clusters,  $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ ,” *THEOCHEM* **851**, 213–219 (2008).

**T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Synthesis of Selenyfullerene with Selenium-Containing Dibenzo[*b,g*]cyclooctane Moiety,” *Tetrahedron Lett.* **49**, 2302–2305 (2008).

**B. WANG, X. WANG, G. CHEN, S. NAGASE and J. ZHAO**, “Cage and Tube Structures of Medium-Sized Zinc Oxide Clusters  $(\text{ZnO})_n$  ( $n = 24, 28, 36$ , and  $48$ ),” *J. Chem. Phys.* **128**, 144710 (6 pages) (2008).

**K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “A New Algorithm of Two-Electron Repulsion Integral Calculations: A Combination of Pople-Hehre and McMurchie-Davidson Methods,” *Theor. Chem. Acc.* **120**, 185–189 (2008).

**T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI**, “Molecular Dynamics Simulation Study on Stabilities and Reactivities of NADH Cytochrome B5 Reductase,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5718–5727 (2008).

**Z. SLANINA, F. UHLIK, S.-L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “Computational Screening of Metallofullerenes for Nanoscience:  $\text{Sr@C}_{74}$ ,” *Mol. Sim.* **34**, 17–21 (2008).

- N. TOKITOH, K. WAKITA, T. MATSUMOTO, T. SASAMORI, R. OKAZAKI, N. TAKAGI, M. KIMURA and S. NAGASE, "The Chemistry of Stable Silabenzenes," *J. Chin. Chem. Soc.* **55**, 487–507 (2008).
- X. LU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Chemical Understanding of a Non-IPR Metallofullerene: Stabilization of Encaged Metals on Fused-Pentagon Bonds in  $\text{La}_2@\text{C}_{72}$ ," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 9129–9136 (2008).
- X. GAO, Z. ZHOU, Y. ZHAO, S. NAGASE, S. B. ZHANG and Z. CHEN, "Comparative Study of Carbon and BN Nanographenes: Ground Electronic States and Energy Gap Engineering," *J. Phys. Chem. C* **112**, 12677–12682 (2008).
- M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Spectroscopic and Theoretical Study of Endohedral Metallofullerene having Non-IPR Fullerene Cage:  $\text{Ce}_2@\text{C}_{72}$ ," *J. Phys. Chem. A* **112**, 7627–7631 (2008).
- Y. MAEDA, Y. TAKANO, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, M. KANDA, S. -I. KIMURA, Y. LIAN, T. NAKAHODO, T. TSUCHIYA, T. WAKAHARA, T. AKASAKA, T. HASEGAWA, S. KAZAOUI, N. MINAMI, J. LU and S. NAGASE, "Simple Purification and Selective Enrichment of Metallic SWCNTs Produced Using the Arc-Discharge Method," *Carbon* **46**, 1563–1569 (2008).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "Computations on Three Isomers of  $\text{La}@\text{C}_{74}$ ," *Int. J. Quantum. Chem.* **106**, 2636–2640 (2008).
- Y. MAEDA, M. HASHIMOTO, S. KANEKO, M. KANDA, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, Y. NAITOH, T. SHIMIZU, H. TOKUMOTO, J. LU and S. NAGASE, "Preparation of Transparent and Conductive Thin Films of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes," *J. Mater. Chem.* **18**, 4189–4192 (2008).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE, "MPWB1K Calculations of Stepwise Encapsulations:  $\text{Li}_x\text{C}_{60}$ ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 121–123 (2008).
- Y. YAMAZAKI, K. NAKAJIMA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. WAELCHLI, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Observation of  $^{13}\text{C}$  NMR Chemical Shifts of Metal Carbides Encapsulated in Fullerenes:  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{82}$ ,  $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{84}$  and  $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ ," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 7905–7908 (2008).
- Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Configuration State Functions. Test Applications to the  $\text{H}_4$  System and Dissociation to  $\text{LiH}$ ," *Chem. Phys. Lett.* **463**, 431–434 (2008).
- T. AKASAKA, T. KONO, Y. TAKEMATSU, H. NIKAWA, T. NAKAHODO, T. WAKAHARA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. T. H. LIU, K. YOZA, T. KATO, K. YAMAMOTO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Does  $\text{Gd}@\text{C}_{82}$  have an Anomalous Endohedral Structure? Synthesis and Single Crystal X-Ray Structure of the Carbene Adduct," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12840–12841 (2008).
- D. WANG, J. LU, J. ZHOU, L. LAI, L. WANG, G. LUO, Z. GAO, G. LI, W. N. MEI, S. NAGASE, Y. MAEDA, T. AKASAKA and Y. ZHOU, "Selective Adsorption of Cations on Single-Walled Carbon Nanotubes: A Density Functional Theory Study," *Comput. Mater. Sci.* **43**, 886–891 (2008).
- T. SASAMORI, K. HIRONAKA, Y. SUGIYAMA, N. TAKAGI, S. NAGASE, Y. HOSOI, Y. FURUKAWA and N. TOKITOH, "Synthesis and Reactions of a Stable 1,2-Diaryl-1,2-Dibromodisilene: A Precursor for Substituted Disilenes and a 1,2-Diaryldisilyne," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13856–13857 (2008).

- F. UHLIK, Z. SLANINA and S. NAGASE**, “Computational Treatment of Alkaline Earth Encapsulations in  $C_{74}$ : Relative Thermodynamic Production Abundances,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **16**, 507–516 (2008).
- X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, M. O. ISHITSUKA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Bis-Carbene Adducts of Non-IPR  $La_2@C_{72}$ : Localization of High Reactivity around Fused Pentagons and Electrochemical Properties,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8642–8645 (2008).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ and S. NAGASE**, “ $Li_xC_{60}$ : Calculations of the Encapsulation Energetics and Thermodynamics,” *Int. J. Mol. Sci.* **9**, 1841–1850 (2008).
- Y. TAKANO, A. YOMOGIDA, H. NIKAWA, M. YAMADA, T. WAKAHARA, T. TSUCHIYA, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “Radical Coupling Reaction of Paramagnetic Endohedral Metallofullerene  $La@C_{82}$ ,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 16224–16230 (2008).
- N. TAJIMA, M. IKEDA, M. SAITO, K. ISHIMURA and S. NAGASE**, “Synthesis, Structure and Reactions of a Trianion Equivalent, Trilithiostannane,” *Chem. Commun.* 6495–6497 (2008).

#### 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  $Li_x@C_{60}$ ,” 2008 NSTI Nanotech Conference and Trade Show-NSTI Nanotech 2008, Technical Proceedings, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, pp. 689–692 (2008).

#### B-3) 総説，著書

- 前田 優，長谷川正，赤阪 健，永瀬 茂，「金属性単層カーボンナノチューブの分離法の開拓」*ケミカルエンジニアリング* 化学工業社，Vol. 53, 35–41 (2008).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE and S. NAGASE**, “Fullerene Structures: Computational Concepts of Their Stability,” in *DFT Calculations on Fullerenes and Carbon Nanotubes*, V. A. Basiuk and S. Irle, Eds., Research Signpost, Trivandrum; India, pp. 1–29 (2008).

#### B-4) 招待講演

- S. NAGASE**, “The Important Interplay between Theoretical Calculations and Experiment,” The 8<sup>th</sup> International Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.
- 永瀬 茂，「分子の設計と合成：理論計算と実験」近畿化学協会コンピュータ化学部会発足20周年記念公開セミナー（第73回例会）大阪，2008年10月.
- 永瀬 茂，「計算と実験のインタープレイ」岐阜大学工学部セミナー，岐阜，2008年12月.
- Y. OHTSUKA**, “Projector Monte Carlo Method Using Configuration State Functions,” アジア国際シンポジウム(日本化学会第88春季年会)東京，2008年3月.
- Y. OHTSUKA**, “Projector Monte Carlo Method based on Slater Determinants,” International Symposium on Frontiers of Computational Science 2008, 名古屋，2008年11月.

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

国際分子量子科学アカデミー会員 (2008–).

WATOC (World Association of Theoretically Oriented Chemists) Scientific Board (1999–).

APACTCC (Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry) Scientific Board (2004–).

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.

### 学会の組織委員等

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.

第3回分子科学討論実行委員長.

### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会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.

戦略的創造研究推進事業ERATO 型研究中間評価委員.

### 学会誌編集委員

*Silicon Chemistry*, Subject Editor (2001–).

*J. Comput. Chem.*, Editorial Advisory Board (2004–).

*Mol. Phys.*, Editorial Board (2006–).

*Theochem*, Editorial Board (2007–).

## B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 集中講義「構造分子基礎理論」2008年7月22–24日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2008年7月28–29日.

岐阜大学大学院, 集中講義「応用化学特論IV」2008年12月2–3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–.

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

## B-10) 競争的資金

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、変化のパ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。

## 信 定 克 幸 ( 准教授 ) ( 2004 年 6 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子エネルギーの散逸を考慮に入れた電子状態理論の開発
- b) 半導体ナノ構造における励起子ダイナミクスの理論
- c) 電気化学反応の理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 表面吸着系の電子物性や電子・核ダイナミクスを分子レベルで理解するためには，吸着種と表面の間で起こる電子エネルギーの散逸を正しく記述することが必須である。従来の表面吸着系に対する一般的な計算方法としては，表面を有限個の原子から構成されるクラスターで近似するクラスターモデル計算が良く知られている。しかしこのクラスターモデル（CCM）では，本来半無限系である表面を有限個の孤立クラスターで近似してしまうため，実際の表面には存在し得ないクラスターの端（もしくは境界）が存在してしまう。この人工的な端の存在が波動関数に非物理的な境界条件を課してしまい，間違った結果を導き出す可能性を含むという致命的な問題を抱えている。そこで我々は，吸着原子と金属表面との間で起こる電子エネルギーの散逸を考慮に入れた新しいクラスターモデル（OCM）理論を開発し，貴金属表面吸着種の光誘起振動励起過程の核波束ダイナミクスの計算を行った。OCM 理論に基づいて表面吸着モデル系に対する断熱ポテンシャル曲線を描くと，吸着種由来の電子状態と表面電子状態が透熱的に分離しており，少数の透熱ポテンシャル曲線が系のダイナミクスを支配していることが分かった。実際に少数の透熱ポテンシャルを抜き出し，そのポテンシャル曲線上で核波束ダイナミクスの計算を行い，表面吸着種の光誘起振動励起メカニズムの解明を行った。特に光励起後に引き起こされる吸着種のコヒーレントな振動運動の詳細な解析を行った。
- b) 量子ドット列におけるエネルギー散逸を伴う励起子移動の理論的研究を行った。量子ドット列の各サイト間のエネルギー移動を議論する場合，しばしば個々のサイトの固有状態を基にしたサイト基底表現が用いられる。しかし，厳密には量子ドット列全系のハミルトニアンを対角化した固有値基底表現を使わなければならない。過去の学術論文等で頻繁に使われているサイト基底表現は，固有値基底表現を基に低次の摂動展開の結果導き出されることを解析的に示すことができた。また，サイト基底表現では熱平衡状態が実現しない等の物理的に奇異な結果を導き出す恐れがあることも分かった。
- c) 電気化学反応を分子レベルで理解するためには，電気化学的環境下に存在する分子の電子状態を明らかにすることが必須である。しかしながらその目的のためには，反応分子と電極や溶媒との相互作用の微視的記述，電極と溶液の間に形成される電気二重層の分子レベルでの取り扱い，更には化学ポテンシャルを与えた時の電子状態を計算するための方法論の開発等，分子科学における主要かつ困難な問題を解決しなければならない。我々は，これらの問題の中でも化学ポテンシャルを与えた時の電子状態を計算するための方法論の開発が特に遅れていることに注目し，その計算手法の開発を行い，実際の電気化学反応に適用した。

#### B-1) 学術論文

**K. SHIRATORI and K. NOBUSADA**, “Development of a Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reactions,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 10681–10688 (2008).

**Y. KUBOTA and K. NOBUSADA**, “Exciton Transfer in Quantum Dot Arrays: Comparison of Eigenbasis and Site Basis Representations,” *J. Chem. Phys.* **129**, 094704 (7 pages) (2008).

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Properties of Adsorbates as Open Quantum Systems,” *Surf. Sci.* **602**, 3144–3147 (2008).

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Quasi-Adiabatic Decoupling of Born-Oppenheimer Potential Energy Curves for Adsorbate-Metal Surface Systems,” *Chem. Phys. Lett.* **457**, 241–245 (2008).

**K. SHIRATORI and K. NOBUSADA**, “Finite-Temperature Density Functional Calculation with Polarizable Continuum Model in Electrochemical Environment,” *Chem. Phys. Lett.* **451**, 158–162 (2008).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, “Vertex-Sharing Oligomeric Gold Clusters,” International Symposium on Monolayer-Protected Clusters, Jyväskylä (Finland), September 2008.

**K. NOBUSADA**, “Photoinduced Vibrational Coherent Excitation in Adsorbate-Metal Surface Systems: An Open-Boundary Cluster Model Approach,” The 2nd International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems,” Okazaki (Japan), August 2008.

**K. NOBUSADA**, “Electronic structure and electron–nuclear dynamics of molecules in contact with an electron reservoir: Adsorbate-surface system and electrochemical system,” The 2008 Asian-core Symposium and Annual Meeting, Daejeon (Korea), March 2008.

信定克幸, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の核波束ダイナミクス」第4回励起ナノプロセス研究会, 和歌山, 2008年11月.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2006–2008).

##### 学会の組織委員等

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).

理論化学シンポジウム運営委員会代表 (2006–2008).

B-8) 大学での講義，客員

筑波大学計算科学研究センター，共同研究員，2006年6月－.

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” “Time-dependent density functional theory in real time and real space: Application to electron dynamics in laser fields,” 2008年12月9日－12日.

B-9) 学位授与

白鳥和矢，「Finite-Temperature Density Functional Approach to Electrochemical Reaction」2008年3月，博士(理学)

B-10) 競争的資金

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－2007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 Grant，「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」信定克幸(2001年－2002年).

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

C) 研究活動の課題と展望

最近の実験的手法の著しい進歩により，化学組成や構造を特定した1ナノメートル程度のナノ構造体を生成・単離更には大量合成することも可能になってきたが，未だそれらナノ構造体の電子物性や電子・核ダイナミクスの詳細は十分に理解されていない。ましてやナノ構造体を利用した量子デバイスや機能性材料開発等の応用科学的研究への展開には大きな障壁が存在する。物質自体がナノメートルサイズになってしまうことから生じる数値計算上の問題だけではなく，そもそもナノメートルサイズの実在系ナノ構造体の量子ダイナミクス(特に光学応答)を取り扱うための理論がほとんど開発されていないためである。また，ナノ構造体が周りの環境と一切相互作用せずに孤立物質として存在することは通常有り得ず，常に環境との間でエネルギーの散逸が起こっている。実在系ナノ構造体の量子散逸の理論も同様にほとんど開発されていない。そこで我々の研究グループでは，基礎理学的理解を目標として，理論解析・数値解析両方の観点から，量子散逸を含むナノ構造体の電子・核ダイナミクスの研究を行っている。ここ最近の我々の研究に基づくと，表面と吸着種の間で起こるエネルギー散逸は厄介者ではなく，多彩な表面ダイナミクスを引き起こす重要な現象であると言える。また，ナノ構造体特有の局所的な構造と光との相互作用を理解するために，特に近接場光励起による電子・核ダイナミクスの理論的解明を予定している。

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 量子化学的手法に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) 高スケーラブル電子相関理論の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子やエネルギーの移動が化学の基本であるなら，我々はそれらの化学プロセスをどのような記述できるだろうか？  
当研究グループでは，化学現象の本質が「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」である化学現象や化学反応をターゲットに，その高精度な分子モデリングを可能とするような量子化学的な手法開発を目指している。特に着目するのは，多重化学結合と解離，ポリマー，ナノチューブ，生体反応中心などの共役分子の光化学，金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その解明は大変興味を持たれている一方で，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題（多参照問題）である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は，原子間スケールで凝縮した電子状態に由来する強い電子相関効果であり，この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し，既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。当研究では，この複雑な電子状態を扱う強力な新規手法として「正準変換理論（CT法）」の基礎理論を確立した。CT法は，Hamiltonianを指数型の多体演算子でユニタリー変換を行い，強い相関と弱い相関との相互作用の構造を有効ハミルトニアン  $H = e^{-A} H e^A$  として構築する。特徴的な点として，複雑な強い相関の構造は，対応する密度行列を通して取り扱われるため，飛躍的に計算効率がよい。有効ハミルトニアンに現れる高次の電子相関に関して，三体演算子を低次の多体演算子へと分解する手法を用いて近似的に記述する。発表論文では，従来型の多参照 CI法の計算精度を，実行速度で1,2桁高速に再現できることを示した。また，共役π軌道の非局在的な電子相関を，ab initio 密度行列繰り込み群（DMRG）法の厳密対角化により，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発を行った。これまで絶対取扱不可能だと思われたサイズの大規模な CASSCF 計算を実現できた。配置数では  $10^{20\sim30}$  の（天文学的）電子配置数を扱い，同時に軌道最適化を行える。C24までのポリアセチレンの全π価電子軌道の CASSCF 計算を行い，その電子励起状態を記述した。
- b) 大規模の分子系を含むリアル系の量子化学計算をターゲットとして，分子サイズに対して適応範囲の広い，高スケーラブルな新規電子相関計算法を開発した。本研究の着想は，従来の電子相関計算の計算負荷的なボトルネックは，原子基底（AO）関数から分子軌道（MO）基底への「積分変換」にあるという着眼点に基づく。本手法では，この変換計算に対して，局在化分子軌道を変換基底として利用し，基底空間を区分けし，各区分けで小さな積分変換を行う。そして区分け同士の相互作用も低次まで考慮する積分変換を行う。分割ハミルトニアン期待値をとることで，エネルギー分割表現に射影できる。この分割スキームを，「局所ハミルトニアン法」と呼ぶ。局所ハミルトニアンは，局在化軌道の描像に基づいた分割ハミルトニアンの和であり，全系のハミルトニアンの近似描像としては物理的に理にかなっており，良好な近似表現であると期待される。また局在化軌道表現の相互作用は低い次数で打ち切りやすく，高いスケーラビリティが望める。局所ハミルトニアン法の基礎理論を計算機上に実装し，その性能を評価した。 $(LiH)_n$ 鎖をテスト分子として，局所ハミルトニアン法による積分変換計算の計算コスト（総 flop 数）を見積もった。長鎖の

(LiH)<sub>n</sub> に対して、総 flops 数は、鎖長に対して良好な低次スケーリングを示し、ほぼ linear scaling な計算コストであった。従来の  $O(N^5)$  の計算コストである計算法と比較して、局所ハミルトニアン法の計算は、 $n = 15 \sim 20$  程度ですでに効率よい計算であることを示した。開発で得られた、局在化分子軌道ベースの打ち切り近似ハミルトニアンを利用することで、Pulay, Werner らの局所電子相関法 LMP2 法を実装し、DNA Base-Pair をテスト分子として、Base-Pair の相互作用エネルギーを LMP2 により求め、分割の様式に依存せず MP2 エネルギーを算出できることを示した。

#### B-1) 学術論文

**D. GHOSH, J. HACHMANN, T. YANAIU and G. K-L. CHAN**, “Orbital Optimization in Density Matrix Renormalization Group, with Applications to Polyenes and  $\beta$ -Carotene,” *J. Chem. Phys.* **128**, 144117 (14 pages) (2008).

**H. SEKINO, Y. MAEDA, T. YANAI and R. J. HARRISON**, “Basis Set Limit Hartree-Fock and Density Functional Theory Response Property Evaluation by Multiresolution Multiwavelet Basis,” *J. Chem. Phys.* **129**, 034111 (6 pages) (2008).

#### B-3) 総説、著書

**G. K-L. CHAN, J. J. DORANDO, D. GHOSH, J. HACHMANN, E. NEUSCAMMAN, H. WANG and T. YANAI**, “An Introduction to the Density Matrix Renormalization Group Ansatz in Quantum Chemistry,” in *Frontiers in Quantum Systems in Chemistry and Physics, Series: Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, Vol. 18, S. Wilson et al., Eds., Springer, pp. 49–64 (2008).

#### B-4) 招待講演

**T. YANAI**, “Renormalization Group and Canonical Transformation for Multireference Electronic Structure Problems,” The 1st Center for Space-Time Molecular Dynamics (CMD) International Conference—Chemical Computations, Seoul National Univ., Seoul (Korea), May 2008.

柳井 毅, 「量子化学サブプレクチャー」第14回理論化学シンポジウム「次世代理論・実験化学者からの提言」沼津, 2008年7月.

**T. YANAI**, “Canonical Transformation for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” (Oral Communication), Congress of the World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC), Sydney (Australia), September 2008.

柳井 毅, 「高精度電子相関理論の開発による金属・有機分子の大規模電子状態計算」特定領域研究「実在系の分子理論」平成20年度成果報告会, 北海道大学, 札幌, 2008年12月.

#### B-6) 受賞、表彰

**T. YANAI**, *Chemical Physics Letters* Most Cited Paper 2003-2007 Award.

#### B-7) 学会および社会的活動

その他

「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」理論・計算分子科学コミュニティWGメンバー (2007–).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「機能分子基礎理論」2008年前期.

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program “Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences,”  
“Computational and molecular modeling with quantum chemistry,” 2008年1月24日–26日.

B-10) 競争的資金

戦略的創造研究推進事業・CREST, 「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」柳井 毅, 研究分担 (2008年度–2009年度).

特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度–2009年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は，多重化学結合と解離，ポリマー，ナノチューブ，生体反応中心などの共役分子の光化学，金属化合物の電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題(多参照問題)である。問題の複雑さは，問題のサイズ(分子サイズ)に対して指数関数的に複雑化するので，この問題を解くのはなかなか容易ではない。当研究グループが開発を進める「密度行列繰り込み群」および「正準変換理論」は，いままでにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算を実現する可能性を秘めている。本年度の成果はその可能性を実証することができたが，一方で理論の実装はまだ実験段階にあり，よりリアルな系の定量的な大規模多参照計算を実践するに至っていない。これまで開発した基礎理論をベースに，ペタスケール大型計算機が間近に利用可能になることを念頭に置きつつ，手法の洗練された実装，アルゴリズム開発を行う予定である。

## 理論分子科学第二研究部門

平 田 文 男 ( 教授 ) ( 1995 年 10 月 16 日着任 )

A-1) 専門領域：理論化学，溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒と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

当研究グループでは統計力学理論（3D-RISM/RISM 理論）に基づき液体・溶液の構造，ダイナミクス，相転移を含む熱力学挙動，およびその中の化学反応を解明する理論の構築を目指して研究を進めている。特に，過去数年の研究において「分子認識の理論」とも呼ぶべき新しい統計力学理論を構築しつつある。分子認識過程には二つの物理化学的要素が伴う。ひとつは蛋白質とリガンドの複合体の熱力学的安定性であり，この過程を律するのは複合体形成前後の自由エネルギー変化である。もうひとつの要素は蛋白質の「構造揺らぎ」である。蛋白質内に基質分子を取り込む過程（分子認識）は単に「鍵と鍵孔」のような機械的な適合過程ではなく，多くの場合，蛋白質の構造揺らぎを伴う。このような蛋白質の構造揺らぎと共役した化学過程を取り扱うために，溶液のダイナミクスと共役した蛋白質の構造揺らぎを記述する理論の発展は今後の重要な課題である。

- a) アクアポリン（水チャンネル）のプロトン排除機構の解明：アクアポリンは4個の分子チャンネルからなる複合蛋白質であるが，水分子を透過することにより細胞内の水の濃度を調節する重要な蛋白質である。このチャンネル蛋白質は水を非常に良く透過する一方，それよりも小さなプロトンは全く透さないことが知られている。我々は内径が異なる二つのアクアポリンファミリー（AQP1 と GlpF）を例とし，そのチャンネル内部における水およびヒドロニウムイオン（ $\text{H}_3\text{O}^+$ ）の分布を3次元 RISM 理論により求め，これらのチャンネルがプロトンを透過しない物理的理由を考察した。この解析の結果，AQP1 ではチャンネル内部のアミノ酸残基がつくる正の静電ポテンシャルによってプロトン（正の電荷をもつ）が静電的な反撥力を受け，チャンネル内部の広い領域から排除されることが分かった。一方，GlpF では静電的な反発力が AQP1 ほど大きくないため，チャンネル内部のいわゆる選択フィルター領域を除く大部分の領域にヒドロニウムイオンの分布が認められた。このことはいわゆるプロトンジャンプ機構（Grotthuss mechanism）によるプロトン透過の余地を残すことを意味する。しかしながら，チャンネル内部の水分子の配向に関する詳細な解析から，チャンネル内部の水分子が二つのアミノ酸残基との間でいわゆる「二極配位」を行い，その結果，プロトンジャンプ機構に不可欠な水分子間の水素結合配置を阻害することが示された。[ *J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **130**, 1540–1541 (2008) に既報 ]
- b) 自由エネルギー曲面上での生体分子のダイナミクスを記述する理論：生体分子のダイナミクスを記述する理論には構造揺らぎのスケールに応じて二つの方向が考えられる。ひとつは蛋白質のフォールディングのようにグローバルな構造揺らぎを追跡する場合で，この場合は構造変化の時間的分解能よりはその自由エネルギー曲面上での安定構造を探索することが重要である。我々は3D-RISM 理論と分子動力学法を組み合わせ自由エネルギー曲面上での疑似ダイナミクス（Ginzberg-Landau ダイナミクス）を行う方法を提案した。溶液分子の配置の緩和が生体分子の瞬間的構造に完全に

追随する極限では、蛋白質原子に働く溶媒からの駆動力はその自由エネルギー曲面の原子座標に関する微分によって得られ、3次元 RISM 理論から次の表現が得られる。[*J. Comput. Chem.* **27**, 453–462 (2006)]

$$\frac{\partial \Delta\mu_s}{\partial \mathbf{R}_a} = \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int d\mathbf{r} \frac{\partial u_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_a} g_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$$

上式中、 $\Delta\mu_s$  は溶媒和自由エネルギー、 $\mathbf{R}_a$  は蛋白原子の座標、 $u_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$  は蛋白質 - 溶媒原子間相互作用、 $g_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r})$  は蛋白質の周りの溶媒の分布関数（統計的重み）である。この理論の応用例として、水中でのアセチルアセトンの構造異性化ダイナミクスを検討した。[*J. Comput. Chem.* **29**, 872–882 (2007) に既報]

#### B-1) 学術論文

**R. ISHIZUKA, S. -H. CHONG and F. HIRATA**, “An Intergral Equation Theory for Inhomogeneous Molecular Fluids: The Reference Interaction Site Model Approach,” *J. Chem. Phys.* **128**, 34504–34513 (2008).

**S. PHONPHANPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “On the Proton Exclusion of Aquaporins: A Statistical Mechanics Study,” *J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **130**, 1540–1541 (2008).

**N. YOSHIDA, T. ISHIDA and F. HIRATA**, “Theoretical Study of Temperature and Solvent Dependence of the Free Energy Surface of the Intramolecular Electron Transfer Based on the RISM-SCF Theory; Application to 1,3-Dinitrobenzene Radical Anion in Acetonitrile and Methanol,” *J. Phys. Chem. (Hynes issue)* **112**, 433–440 (2008).

**B. KIM, S. -H. CHONG, R. ISHIZUKA and F. HIRATA**, “An Attempt toward the Generalized Langevin Dynamics Simulation,” *Cond. Matt. Phys.* **11**, 179–190 (2008).

**Y. IKUTA, S. KARITA, Y. KITAGO, N. WATANABE and F. HIRATA**, “Detecting Reaction Intermediate in Enzymatic Reaction of Cel44A, GH Family 44 Endoglucanase with 3D-RISM Theory,” *Chem. Phys. Lett.* **465**, 279–284 (2008).

**Y. YONETANI, Y. MARUYAMA, F. HIRATA and H. KONO**, “Comparison of DNA Hydration Patterns Obtained Using Two Distinct Computational Methods, Molecular Dynamics Simulation and Three-Dimensional Reference Interaction Site Model Theory,” *J. Chem. Phys.* **128**, 185102 (9 pages) (2008).

**S. -H. CHONG**, “Connections of Activated Hopping Processes with the Breakdown of the Stokes-Einstein Relation and with Aspects of Dynamical Heterogeneities,” *Phys. Rev. E* **78**, 041501 (2008).

#### B-4) 招待講演

**F. HIRATA**, “Statistical theory of molecular recognition, and it’s application to aquaporin,” The 5<sup>th</sup> Open Workshop on “Chemistry of Biological Processes Created by Water and Biomolecules,” Nara (Japan), January 2008.

平田文男, 「分子認識の統計力学と生命現象への応用」金沢大学, 2008年5月.

**F. HIRATA**, “A grand challenge application for the next-generation supercomputer in the nano-science (Plenary),” The grand challenge to Next Generation Integrated Nano-science, Tokyo (Japan), June 2008.

**F. HIRATA**, “Theory of molecular recognition and it’s application to the enzymatic reaction,” The grand challenge to Next Generation Integrated Nano-science, Tokyo (Japan), June 2008.

**F. HIRATA**, “Why ions are not permeated through aquaporins?” International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, Kanazawa (Japan), September 2008.

平田文男, 「炭素細孔内の溶液構造と相転移」第61回コロイドおよび界面化学討論会, 九州大学, 2008年9月.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition Realized by the Statistical Mechanics Theory of Liquids,” Theory and Applications of Computational Chemistry(TACC), Shanghai (China), September 2008.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition in Life Phenomena Probed with the Statistical Mechanics of Liquids,” The 8<sup>th</sup> KIAS-Yonsei Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), October 2008.

**F. HIRATA**, “Statistical-mechanics theory of molecular recognition: water and other molecules recognized by protein,” Water in Biological System, A French-Japanese Workshop, Kyoto November 2008.

平田文男,「化学(分子科学)は地球環境・エネルギー危機の『救世主』となり得るか?」第一回総研大合同フォーラム「未来ある人類社会の構築」葉山, 2008年12月.

**F. HIRATA**, “Molecular Recognition in Life Phenomena Probed with the Statistical Mechanics of Liquids,” IMA Annual Program Tear Workshop “Solvation,” Minneapolis (U.S.A.), December 2008.

平田文男,「生命階層と物質階層の境界: 分子認識」自然科学研究機構「自然科学における階層と全体」シンポジウム, 蒲郡, 2008年12月.

平田文男,「生体分子および溶媒の構造揺らぎと共役した機能発現過程の理論的解明」新学術領域「揺らぎと生体機能」第一回公開シンポジウム, 京都, 2009年1月.

**Y. MARUYAMA and N. YOSHIDA**, “A Grand Challenge Application for the Next-generation Super-computer: Soft-Nano Phenomena Explored by the 3D-RISM Theory,” Second French-Japanese Workshop Petascale Applications, Algorithms and Programing, Toulouse (France), June 2008.

**Y. MARUYAMA**, “Selective ion-binding by human lysozyme studied by the statistical mechanical integral equation theory,” Scientific Impacts and Opportunities in High Performance Computing, Young Investigators Symposium, Oak Ridge (U.S.A.), October 2008.

宮田竜彦,「液体論を取り入れた分子動力学シミュレーション: ミセルのモデル化へ向けて」広域物性研究会広島シンポジウム2008, 広島大学, 2008年10月.

宮田竜彦,「3次元RISM理論に基づく溶媒効果を取り入れた分子動力学シミュレーション: ミセルのモデル化へ向けて」IBM 天城HPC セミナー2008, IBM 天城ホームステッド, 2008年12月.

#### 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

学協会役員等

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.

*Condensed Matter Physics*, Editorial Board.

*J. Chem. Phys.*, Editorial Board (2007–2010).

その他

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」拠点長 (2003-2007).

最先端・高性能スーパーコンピュータの開発利用「次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発」拠点長 (2006-).

B-8) 大学での講義, 客員

金沢大学大学院理学研究科, 集中講義「液体の統計力学: 構造とダイナミクス」7月23日-25日.

B-10) 競争的資金

重点領域研究 (公募研究)「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 (公募研究)「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).

特定領域研究 (計画)「生体内化学過程の統計力学理論」平田文男 (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).

新学術領域 (計画)「生体分子および溶媒の構造揺らぎと共役した機能発現過程の理論的解明」平田文男 (2008年-2013年).

C) 研究活動の課題と展望

我々は過去数年の研究において「分子認識の理論」とも呼ぶべき新しい統計力学理論を構築しつつある。それは溶液内の超分子や蛋白質などによる分子認識 (複合体形成) 過程を第一原理的に実現する方法論である。しかしながら、現在までの理論では十分に扱うことができない問題がある。それは蛋白質の構造揺らぎと共役した機能発現過程 (化学過程) である。酵素反応やイオンチャネルなど蛋白質の機能発現においては基質分子を蛋白内に取り込む過程 (分子認識) が重要であるが、このプロセスは単に「鍵と鍵孔」のような機械的なフィッティング過程ではない。例えば、酵素反応の場合、酵素の反応ポケット周辺の構造が変化して、基質を取り込む現象は実験的にも良く知られている。また、イオンチャネルにイオンを取り込む際の「ゲーティング」という機構も同様の構造揺らぎによって実現される。このような蛋白質の構造揺らぎと共役した化学過程を取り扱うために、溶液のダイナミクスと共役した蛋白質の構造揺らぎを記述する理論の発展は今後の重要な課題である。

このような理論を発展させる上で、構造揺らぎのスケールに応じて二つの方向が考えられる。ひとつは蛋白質のフォールディングのようにグローバルな構造揺らぎを追跡する場合で、この場合は構造変化の時間的分解能よりはそのグローバルな安定構造を探索することが重要である。この問題に対して我々はすでに 3D-RISM 理論と拡張アンサンブル法を組み合わせた方法論を提案しており、最近、分子動力学法と組み合わせた新しい方法論を開発した。一方、酵素反応の反応速度を追跡する場合のように、蛋白質の比較的速い構造揺らぎが関与する場合には、溶液のダイナミクスと蛋白質の構造揺らぎとの動的相関を記述する理論が必要である。我々は一般化ランジェヴィアン理論と 3D-RISM/RISM 理論を結合した新たな理論の開発に着手した。

米 満 賢 治 ( 准教授 ) ( 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) 量子常誘電 - 強誘電相転移の臨界点近傍のコヒーレントな光誘起ダイナミクス
- b)  $\alpha$  型および  $\theta$  型有機塩 (BEDT-TTF) $_2$ X の電荷秩序の異なる光誘起融解ダイナミクス
- c) 光励起された強相関電子系から格子系への速いエネルギー移動を可能にする相互作用
- d) 金属モット絶縁体界面を通した集団的電荷輸送の非平衡グリーン関数による解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 交互積層型電荷移動錯体の DMTTF-QBr $_n$ Cl $_{4-n}$  では常誘電中性相 - 反強誘電イオン性相の転移温度が  $n$  の増大とともに下がり,  $n = 2$  で絶対零度付近となる。中性相では量子常誘電相に特有な誘電率の温度変化を示すことが知られている。この量子相転移付近の中性相で光照射すると, 電荷移動量に敏感な反射率成分が大振幅でコヒーレント振動することが最近報告された。そのメカニズムを, サイトあたり 3 状態をとる統計模型に量子トンネル項を加えて解析した。多体波動関数に対して時間依存シュレディンガー方程式を解いたところ, 量子臨界点近傍で振動の振幅が増大することがわかった。しかしダイナミクスに非線型性は現れず, 相転移を誘起しない実験事実と矛盾しない。
- b) 2次元 1/4 フィリング系の有機導体で全く同様な水平型電荷秩序をもつ  $\alpha$  型および  $\theta$  型の (BEDT-TTF) $_2$ X は, 全く異なる光誘起融解挙動を示すことが知られている。これらの塩の電荷秩序に対して, これまで格子歪みによる安定化の度合いが大きく異なることを, 厳密対角化, 強結合摂動論, 平均場近似で示してきた。これを基に光誘起融解挙動を時間依存シュレディンガー方程式により求めると, 大きな相違が再現できた。格子の安定化度合いが大きい  $\theta$  型塩では, 分子の回転に由来する格子歪みが弱励起で生き残るが, これは一価に近い分子列と中性に近い分子列を交互に生むものの, 光励起による電荷移動では容易に消失しないからである。
- c) 光誘起相転移では分子密度に比べてずっと低い密度の光子で, 電子状態が巨視的に変わるので, 光スイッチなどへの応用が期待されている。そのためには絶縁体を光照射して生成した金属状態が高速に緩和することが期待され, 強相関電子系では実現している。そこで格子振動の重要性を考えて, 異なる型の電子格子相互作用を持つ強相関電子系で, 光励起された電子系から格子系へのエネルギー移動率を厳密な多電子波動関数により調べた。通常の電子格子相互作用は電子状態の対称性に関わる点では重要だが, エネルギー移動率は対称性によって大きく異なる。電子間斥力を変調する型の相互作用は平衡状態の性質には効かないが, 対称性によらずエネルギー移動に大きく関与する。
- d) 一般に異種物質は異なる仕事関数をもつため, 金属絶縁体界面にはショットキー障壁ができる。電位差の向きによって障壁の高さが変わるために, 電流の大きさも変わり, 通常の金属バンド絶縁体界面では整流作用が現れる。しかし金属モット絶縁体界面では電子相関のために整流作用が抑制されることを, 時間依存シュレディンガー方程式の数値解や有機結晶を用いたデバイスの実験から示してきた。定常状態を理論的に扱うために, 新たに非平衡グリーン関数を用いて輸送特性を計算し, 整流作用の抑制を再現するとともに, 電荷分布の計算からそのメカニズムを解明した。モット絶縁体に流入する電子や正孔は, 絶縁体内に非局在化し, 電子の集団運動を可能にしていた。

#### B-1) 学術論文

**Y. TANAKA and K. YONEMITSU**, “Charge Order with Structural Distortion in Organic Conductors: Comparison between  $\theta$ -(ET)<sub>2</sub>RbZn(SCN)<sub>4</sub> and  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034708 (9 pages) (2008).

**N. MAESHIMA and K. YONEMITSU**, “Polaronic States with Spin-Charge-Coupled Excitation in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074713 (6 pages) (2008).

**K. YONEMITSU and K. NASU**, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Itinerant Electron Systems,” *Phys. Rep.* **465**, 1–60 (2008).

**K. ONDA, S. OGIHARA, K. YONEMITSU, N. MAESHIMA, T. ISHIKAWA, Y. OKIMOTO, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMACHI, G. SAITO and S. KOSHIHARA**, “Photoinduced Change in the Charge Ordering Pattern in the Quarter-Filled Organic Conductor (EDO-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> with a Strong Electron-Phonon Interaction,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067403 (4 pages) (2008).

**S. MIYASHITA and K. YONEMITSU**, “Spin and Charge Fluctuations and Lattice Effects on Charge Ordering in  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 094712 (6 pages) (2008).

**K. YONEMITSU**, “Enhanced Coherent Dynamics near a Transition between Neutral Quantum-Paraelectric and Ionic Ferroelectric Phases in the Quantum Blume-Emery-Griffiths Model,” *Phys. Rev. B* **78**, 205102 (5 pages) (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. YAMASHITA and K. YONEMITSU**, “Modified Barrett Formula near the Neutral-Ionic Quantum Phase Transition,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **132**, 012019 (5 pages) (2008).

#### B-3) 総説，著書

米満賢治, 「光誘起相転移の理論——コヒーレント振動と過渡状態——」 *レーザー研究 (The Review of Laser Engineering)* **36**, No. 6, pp. 343–348 (2008).

#### B-4) 招待講演

米満賢治, 前島展也, 「擬1次元電荷格子秩序系の光誘起相転移と緩和過程」 学術創成研究会「金属錯体の固体物性科学最前線——錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして——」 東北大学, 2008年3月.

**K. YONEMITSU, N. MAESHIMA and Y. YAMASHITA**, “Photoinduced Charge Dynamics in Organic Conductors and Coherent Neutral-Ionic/Polarization Dynamics in Quantum Paraelectrics,” International Symposium on Molecular Conductors 2008 “Novel Functions of Molecular Conductors under Extreme Conditions,” Okazaki (Japan), July 2008.

**K. YONEMITSU, N. MAESHIMA, Y. TANAKA and S. MIYASHITA**, “Photoinduced Melting and Charge Order in Quarter-Filled Organic Conductors: Itinerant Electron Systems with Competing Interactions,” Yamada Conference LXIII, 3rd International Conference on “Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena,” Osaka (Japan), November 2008.

米満賢治, 「金属絶縁体界面を通じた輸送の特性：電子相関と界面障壁」 第2回研究会「金属錯体の固体物性科学最前線——錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして——」 東北大学, 2008年12月.

**K. YONEMITSU**, “Photoinduced Phase Transitions and Dynamics: Nonlinear Cooperative Phenomena Caused by Competing Interactions in Correlated Electron Systems,” NIMS Seminar, Tsukuba (Japan), December 2008.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

日本物理学会名古屋支部委員 (1996–1997, 1998–2000).

日本物理学会第56期代議員 (2000–2001).

日本物理学会領域7 (分子性固体・有機導体分野)世話人 (2003–2004).

日本物理学会第63期～第64期代議員 (2007–).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会産学協力研究委員会「分子系の複合電子機能第181委員会」委員 (2008–).

##### 学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998–1999).

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

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「分子集団動力学」2008年1月15日–2月19日.

横浜国立大学大学院工学府, 「固体物性理工学」2008年11月20日–22日.

#### B-10) 競争的資金

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).

基盤研究(C), 「分子性低次元導体の光誘起相転移動力学の理論」米満賢治 (2007年–2010年).

#### C) 研究活動の課題と展望

強相関電子系としての分子性導体における光誘起相転移のダイナミクスを実験研究との協力の下で進めてきた。多数の電子がかかわる超高速な時間変化について, 実験と理論の発展によって, より時間分解能での観測および計算による解釈が可能になってきた。これまで計算の制約上あまり扱えなかったが, これから必要になるものとして, 平衡状態の電子格子物性には関与しない分子軌道にいる電子や分子内振動に対応するフォノンの, 光励起直後の運動である。これらを通じて理解が深まれば, 近い将来に可能になるであろう, 電子励起の直接観測やコヒーレンスを再現でき, 光による電子物性制御に道が開けるだろう。これらと並行し 絶縁体金属界面を通した電荷輸送における 界面障壁と電子相関に由来するデバイス特性を, 実験研究との協力の下で進めてきた。量子的時間変化の直接計算のほかに, 非平衡グリーン関数による定常状態の計算も可能になり, 現象の解釈が容易になった。電位差以外の外場や電流以外の流れにも拡張でき, これまでと異なる視点での共同研究を計画している。

## 計算分子科学研究部門

岡 崎 進 (教授) (2001 年 10 月 1 日 ~ 2008 年 3 月 31 日)\*)

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) 水溶液中における両親媒性溶質分子の自己集合体生成

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，溶質の状態間のエンタングルメントを解析し得る方法論を確立すべく定式化を行い，数値計算プログラムの開発を行った。
- b) 量子 - 古典混合系近似に基づいて，水溶液中における分子内プロトン移動の量子力学シミュレーションによる検討を進めている。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。今年度は，分子内プロトン移動と分子間プロトン移動の 2 つの代表的な実在系について検討を開始した。
- c) ミセルや二重層膜に代表されるような水溶液中における両親媒性溶質分子の集団的な自発的構造形成に対するシミュレーション手法を確立することを目的として，自由エネルギー計算を含めた大規模 MD 計算を行っている。これまでに，特に大規模な MD 計算を効率よく実行することを可能とするため，原子数にして百万個オーダーの計算が可能で高並列汎用 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，ミセルの疎水核中への分子の取り込みについて検討を継続して行った。また，コレステロールを含む脂質二重層膜に対する MD 計算を行い，NMR 実験との関係においてプロトンの関わる結合の回転の相関関数を求めるとともに，実際の細胞膜組成における計算を開始した。

B-1) 学術論文

A. YAMADA and S. OKAZAKI, "A Quantum Equation of Motion for Chemical Reaction Systems on an Adiabatic Double-Well Potential Surface in Solution Based on the Framework of Mixed Quantum-Classical Molecular Dynamics," *J. Chem. Phys.* **128**, 044507 (8 pages) (2008).

I. NAKAI, Y. MATSUMOTO, N. TAKAGI and S. OKAZAKI, "Structure and Thermal Fluctuation of One-Dimensional AgO Chains on Ag(110) Surface Studied with Density Functional Theory and Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Phys.* **129**, 154709 (8 pages) (2008).

B-4) 招待講演

S. OKAZAKI, "Molecular dynamics study of micelle formation in water and solubilization of solute molecules by it," International Symposium on Multi-scale Simulations of Biological and Soft Materials, Tokyo, June 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第 139 委員会委員 (2000-).

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) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科, 「特別講義」

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。

\* ) 2008 年 4 月 1 日名古屋大学大学院工学研究科教授, 分子科学研究所教授兼任

齊 藤 真 司 (教授) (2005 年 10 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 過冷却水のダイナミクス，多孔質媒体中の粒子のガラス転移の理論研究
- b) 生体高分子における構造揺らぎと反応の理論研究
- 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，過冷却液体さらにはガラスとなる。過冷却液体は，様々な興味深い性質を示す。我々は，分子動力学計算を用い過冷却水の構造・密度・エネルギー揺らぎの解析を進め，等圧比熱の特異的温度依存性を与える時空ダイナミクスを明らかにした。また，薄膜や多孔質媒体などの制限空間におけるガラス転移に関する研究も進めている。パーコレーション閾値に近い非常に高い固定粒子密度において，流動粒子密度を増やすと自由体積が減少するにも関わらずガラス相から液体相に転移し，再びガラス相に転移するリエントラント現象があることを明らかにした。
- b) GTP 結合タンパク質 Ras は，細胞増殖に関わるタンパク質である。我々は，GTP 加水分解反応前後の揺らぎや構造変化が，どのように反応（機能発現）に影響しているか分子動力学法，電子状態計算を用い調べている。GTP 結合型 Ras において，標的タンパク質との結合が抑制される状態 1 と活性状態である状態 2 が混在している事が最近の実験研究で明らかとなった。我々は，これらの状態においてスイッチ領域での構造や揺らぎの違いについて分子動力学法を用いて解析を行い，状態 1 ではスイッチ領域の配位が変化し，標的タンパク質の結合部位が構造変化を起こす事，そのため構造揺らぎも大きくなっていることを明らかとした。
- c) 凝縮系のダイナミクスを解析法として，多次元分光法の理論解析を進めている。我々は，2 次元赤外分光法により水の分子間運動の理論研究を行っている。その結果，衡振運動の相関が約 110 fs で喪失すること，また，約 100 fs で衡振運動から分子間並進運動へ緩和することを明らかにした。さらに，非調和性の強い水の分子間並進運動が，これら運動の相関の喪失および緩和に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。また，パンププローブ分光法，異方性減衰の理論解析から，水中の衡振運動のエネルギー緩和機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Liquid Water: A Theoretical Study on Two-Dimensional Infrared Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **128**, 154521 (2008).

**R. YAMAMOTO, K. KIM, Y. NAKAYAMA, K. MIYAZAKI and D. R. REICHMAN**, "On the Role of Hydrodynamic Interactions in Colloidal Gelation," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 084804 (2008).

**Y. NAKAYAMA, K. KIM and R. YAMAMOTO**, "Simulating (Electro) Hydrodynamic Effects in Colloidal Dispersions: Smoothed Profile Method," *Eur. Phys. J. E* **26**, 361–368 (2008).

**Y. NAKAYAMA, K. KIM and R. YAMAMOTO**, "Smoothed Profile Method for Direct Simulation of Flowing (Charged) Colloids in Solvents," *AES Tech. Rev. Int. J. Nano Adv. Eng. Mat.* **1**, 21–28 (2008).

B-4) 招待講演

S. SAITO, "Ultrafast Intermolecular Dynamics of Water," 4th conference on Coherent Multi-Dimensional Spectroscopy, Kyoto, August 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

理論化学討論会世話人会委員 (2002-).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007-).

日本化学会東海支部幹事 (2007-).

分子科学会幹事 (2008-).

B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学理学部, 「物理化学基礎」 2008年前期.

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」 2008年11月5日-7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) 競争的資金

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).

若手研究(B), 「密度揺らぎの多体相関関数による過冷却液体ダイナミクスの解析」, 金 鋼 (2007年度-2008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).

B-11) 産学連携

日本電信電話(株)マイクロシステムインテグレーション研究所, 「テラヘルツ分光スペクトル解析に関する研究」, 斉藤真司 (2008年度-2009年度).

C) 研究活動の課題と展望

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。密度揺らぎによるポテンシャルエネルギーの変化を明らかにし、この結果をもとに、液体構造変化に由来する遅い揺らぎの解析へと展開させていく。また、空間的異方性をもつ系の構造・ダイナミクスへの展開していきたい。

生体高分子における構造揺らぎと反応の解析として、細胞増殖に関わるRasにおけるGTPの加水分解反応の解析をさらに進める。とくに、GTPの加水分解反応がどのような機構で、どのように引き起こされるのかを明らかにしていきたい。

多次元分光による凝縮系ダイナミクスの解析として、2次元赤外分光法に基づく理論研究を過冷却水や氷へ、また分子内振動の解析へと展開し、温度、構造により緩和過程がどのように変化するかを明らかにする。さらに、溶質の存在により水の

運動がどのような影響を受けるのかなど溶液のダイナミクスの詳細を解析する。

イオン水溶液の結晶化過程を明らかにし、どのような構造乱れ・揺らぎがイオンをトラップした氷のテラヘルツ分光に寄与しているかを明らかにする。

## 江 原 正 博 ( 教 授 ) ( 2008 年 6 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 内殻電子過程の理論精密分光
- c) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- d) 表面光化学と表面触媒化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子の励起状態には複雑な電子構造をもつ状態が存在し，励起状態の理論研究ではこれらを正確に記述することが重要である。我々は高精度電子状態理論の開発を行ってきたが，その中で Active space 法は開殻系の励起状態を効率的かつ高精度に記述する理論である。SAC-CI 法に基づく Active space 法を開発し，多電子過程で表現される三原子分子の励起状態に応用した。ラジカル分子の励起状態では多電子過程で表される状態が多く存在するが，Active space 法はこれらの状態に対して高精度であることを示した。また，最低励起状態は CR-CC ( Complete Renormalized Coupled Cluster ) 法によっても精度よく記述できることを示した。
- b) 分子分光法の発展により，内殻電子過程では様々な新しい現象が観測されており，それらの解明には理論の正確な情報は極めて重要となる。N<sub>2</sub>O 分子の O1s 内殻励起スペクトルの温度効果を，精密な理論によるポテンシャル曲線と電子雲の広がり  $\langle r^2 \rangle$  に基づいて明らかにした。また，内殻励起状態における構造変化を解析し，構造変化のメカニズムと励起状態の振動構造を解明した。また価電子励起では，環境科学で重要であるハロエチレンの励起状態の精密な解析や励起状態と分子構造の相関を明らかにした。
- c) 発光材料では分子の励起状態が鍵であり，励起状態の精密な理論研究によってその光物性の詳細を明らかにすることができる。有機 EL 分子である Ir 錯体の発光に関わる励起状態における構造変化を研究し，発光過程を明らかにした。また，バイオセンサーの光誘起電子移動過程の電子的メカニズムを明らかにし，溶媒効果と構造変化が重要であることを示した。
- d) 表面反応は無限系と有限系の接点の現象であり，理論的にも興味深い研究対象である。表面 - 分子系では固体表面と吸着分子の相互作用が本質であり，その理論モデルが鍵となる。直接メタノール燃料電池の反応として重要であるメタノール酸化反応について研究し，O-H 解離に引き続きメチル基の H が解離するメカニズムを提案した。また，銀表面についても検討を行い，アルデヒドの生成に有効である事を示した。

B-1) 学術論文

**S. ARULMOZHIRAJA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, "Electronic Transitions in *cis*- and *trans*- Dichloroethylenes and in Tetrachloroethylene," *J. Chem. Phys.* **129**, 174506 (8 pages) (2008).

**M. EHARA and H. NAKATSUJI**, "Geometry Relaxation after Inner-Shell Electronic Excitations and Ionizations," *Collect. Czech. Chem. Commun.* **73**, 771–785 (2008).

**Y. ABE, K. KURAMOTO, M. EHARA, H. NAKATSUJI, M. SUGINOME, M. MURAKAMI and Y. ITO**, “Mechanism of the Palladium-Catalyzed Regioselective Silaboration of Allene: Theoretical Study,” *Organometallics* **27**, 1736–1742 (2008).

**T. TANAKA, M. HOSHINO, H. KATO, M. EHARA, N. YAMADA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, Y. TAMENORI, J.R. HARRIES, G. PRUEMPER, H. TANAKA and K. UEDA**, “Vibration-Induced Suppression of Valence-Rydberg Mixing in the  $O\ 1s \rightarrow n\sigma$  Rydberg Series in  $N_2O$ ,” *Phys. Rev. A* **77**, 012709 (4 pages) (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Photochemistry of Biological Chemosensors, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” *AIP Conf. Proc.* **995**, Proceedings of the Workshop on Nuclei and Mesoscopic Physics (WNMP 2007), 145–151 (2008).

B-3) 総説，著書

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用」 *化学と工業* **Vol. 61** (6), pp. 576–578 (2008).

B-4) 招待講演

江原正博, 「高精度電子状態理論の開発と応用——理論精密分光と光物性科学への展開」, 第6回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 京都, 2008年12月.

**M. EHARA**, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-shell Electronic Processes,” The 13th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XIII), Michigan (U.S.A.), July 2008.

**M. EHARA**, “Theoretical spectroscopy of the inner-shell electronic processes: SAC-CI study,” The International Workshop on Photoionization (IWP) 2008, Uppsala (Sweden), June 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–).

学会の組織委員等

XII<sup>th</sup> International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

B-8) 大学での講義，客員

京都大学工学研究科, 「物理化学II」 2008年前期.

京都大学工学研究科, 「化学数学I」 2008年後期.

金沢大学理学研究科, 「理論化学特論(理論精密分光：光機能分子から内殻電子過程まで)」 2008年1月29日–30日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」 2008年4月17日–18日.

#### B-10) 競争的資金

基盤研究(C),「生物と機能性材料におけるMCDスペクトル」, 江原正博 (2001年-2002年).

特定領域研究,「高精度電子状態理論の開発と励起状態化学への展開」, 江原正博 (2006年-2009年).

JST シーズ発掘試験研究,「光機能分子における励起ダイナミクスの精密解析と理論テクノロジー」, 江原正博 (2007年).

#### C) 研究活動の課題と展望

我々は、高精度電子状態理論を基盤として光の関わる化学現象を研究し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態に対して信頼性のある情報を提供できる理論は限定されており、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。現在、そのレベルに到達するために、電子状態理論の開発を進め、実験で興味をもたれる化学現象を研究している。当面の課題は、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させ、化学現象に応用することである。理論精密分光では、内殻励起状態の研究を進めると共に、多電子イオン化状態を研究するための方法を開発する。オーグメント過程など電子と核の運動が同じ時間スケールの現象について量子ダイナミクスを導入した方法に基づいて研究する。また、光機能性分子の電子過程の研究では、主に励起状態における構造緩和について検討する。表面-分子系の励起状態を適切に表現できる方法を確立し、光電子スペクトルの解析を行い、電子状態や吸着構造を理論的に解析する。

森 田 明 弘 ( 准教授 ) ( 2004 年 1 月 1 日 ~ 2007 年 3 月 31 日 )<sup>\*</sup>

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) 界面での物質移動の理論
- d) 溶液内光励起反応過程の理論研究
- e) 分子動力学法に基づくイオン液体の研究

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，界界面の振動分光として近年幅広い分野で用いられるようになった。とくに液体界面を詳細に観測する手法として他に類例がなく有力である。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世界に先駆けて開発してきた。これまでの計算では主に電解質水溶液界面での構造を研究対象としてきたが，本年はさらに実験グループとの共同研究によって，硫酸水溶液表面における局所的なイオンの解離平衡を明らかにする成果を得た。硫酸水溶液界面は，硫酸エアロゾル表面で起こる種々の不均質反応の場として大気化学で重要な系であるが，界面での硫酸の酸解離の状況が不明であるため構造を同定することが困難であった。本研究では和周波実験と理論計算を直接比較することによって，界面での局所的な酸解離平衡がバルク中と殆ど変わらないことを実証した。これに基づく分子シミュレーションによって，硫酸水溶液表面でのイオンの分布を明らかにした。
- b) 電子分極の効果は，分子シミュレーションにおける分子力場において重要であるが，上記の和周波発生のような物質の光学的な性質を表現するうえでも必要である。分子間相互作用と分子の光学的性質を同時に表現する分子モデリング手法の開発は，上記の研究においても鍵となる課題であり，本研究グループが開発した charge response kernel (CRK) 理論に基づいて，一般的な電子分極を表す分子モデリング手法を開発した。
- c) 界面における物質移動は，複数の相を含む不均質系での化学反応において一般的な重要性をもっている。そのなかにはバルク相での輸送現象と真の界面現象が同時に含まれており，時間・空間スケールの異なる現象が混在している。本研究では流体拡散シミュレーションを援用してバルク相での拡散輸送を分離し，界面での分子のダイナミックスを分子シミュレーションで取り扱う計算手法を開発した。
- d) 短パルスレーザーによる分光実験データ等により指摘されてきているような，励起後特に約 100 フェムト秒前後で起こっているとされている光励起反応プロセスや溶媒和過程の解析を可能にするため，溶媒分子の並進及び回転運動の効果をも取り入れた形での溶質分子周辺の溶媒分子の分布関数を時間依存形式として定式化することを可能にした。これらの拡張された方法論と，時間依存 RISM-SCF 法を用いることにより，溶質分子の電子状態に関する時間依存変化を記述する方法とを組み合わせ，溶質分子としての色素分子の光励起反応プロセスの研究に応用した。その結果より，提案した方法論は溶液内光励起後の分子内電子移動反応過程の詳細な記述に有用であることがわかった。
- e) イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成される通常の溶融塩とは異なる液体で，イオンのペアを変えて違う種類のイオン液体を合成することが容易にできるため，イオン分子間の相互作用の特性を分子レベルで理解すること

が最重要課題の一つであると考えられる。特に、イオン液体中でのダイナミクスなどを実験観測する際には異なるイオン種間の相互作用や分子内自由度の効果が顕著に表れることが期待されるが、実験データからこのような効果について直接分子レベルでの解釈を試みることは困難であり、コンピュータ・シミュレーションによる研究が有用である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いてイオン液体中における陽イオン、および陰イオンの挙動に関して解析を行い、さらに実験観測との共同研究をととしてイオン間相互作用の特性についての研究を行った。研究結果より、イオン間相互作用の違いが超高速ダイナミクスの測定実験による観測スペクトルの強度の違いに大きく表れていることを見出した。またこれらの結果はイオン液体中の陽・陰イオンの大きさの違いがイオン間相互作用ポテンシャルの違いに表れていることを暗に示していることも明らかになった。

#### B-1) 学術論文

**A. MORITA and T. ISHIYAMA**, “Recent Progress in Theoretical Analysis of Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 5801–5816 (2008).

**A. MORITA and B. C. GARRETT**, “Molecular Theory of Mass Transfer Kinetics and Dynamics at Gas/Water Interface,” *Fluid. Dyn. Res.* **40**, 459–473 (2008).

**T. MIYAMAE, A. MORITA and Y. OUCHI**, “First Acid Dissociation at an Aqueous  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Interface with Sum Frequency Generation Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2010–2013 (2008).

**N. YOSHIDA, T. ISHIDA and F. HIRATA**, “Theoretical Study of Temperature and Solvent Dependence of the Free-Energy Surface of the Intramolecular Electron-Transfer Based on the RISM-SCF Theory: Application to the 1,3-Dinitrobenzene Radical Anion in Acetonitrile and Methanol,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 433–440 (2008).

**T. ISHIDA**, “Optimal Charge and Charge Response Determination through Conformational Space: Global Fitting Scheme for Representative Charge and Charge Response Kernel,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 7035–7046 (2008).

**T. ISHIDA and P. J. ROSSKY**, “Consequences of Strong Coupling between Solvation and Electronic Structure in the Excited State of a Betaine Dye,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 11353–11360 (2008).

#### B-3) 総説，著書

森田明弘, 「界面和周波分光の分子シミュレーション」 *アンサンブル* **10/4**, 21–24 (2008).

#### B-4) 招待講演

**A. MORITA**, “Molecular Dynamics Analysis of Vibrational SFG Spectroscopy,” Telluride Science Research Conference on Nonlinear Optics at Interfaces, Telluride (U.S.A.), June 2008.

**A. MORITA**, “Interface Structure of Electrolyte Aqueous Solutions Studied by a Combination of Sum Frequency Generation Spectroscopy and Molecular Simulation,” Telluride Science Research Conference on Liquid and Solid Aqueous Surfaces and Interfaces, Telluride (U.S.A.), August 2008.

森田明弘, 「分子シミュレーションに基づく和周波分光の理論の深化」 特定研究高次分子系第2回公開シンポジウム, 吹田, 2008年11月.

**T. ISHIDA**, “Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena and Polarization Effects in Solution Systems,” Asian International Symposium, The 88th Spring Meeting of The Chemical Society of Japan, Tokyo (Japan), March 2008.

T. ISHIDA, "Theoretical Study of Ionic Liquids : How can Many-Body Interactions Play a Role in it ?" International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids, Kanazawa (Japan), September 2008.

石田干城,「Theoretical Investigation of Time-Dependent Phenomena in Solution Systems」スーパーコンピュータワークショップ2008, 計算科学研究センター, 岡崎, 2008年2月.

石田干城,「溶液内光励起反応過程における溶媒効果の時間依存解析」特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会, 岡山大学, 2008年3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

学会の組織委員等

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).

第1回分子科学討論会実行委員 (2007).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術審議会学術分科会専門委員 (2007-2008).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」編集委員 (2007-).

競争的資金等の領域長等

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).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007).

特定領域研究「高次分子系」(公募研究) 代表者 (2008-).

特定領域研究「実在系の分子理論」(公募研究) 代表者 (2007-). (石田干城)

特定領域研究「イオン液体の科学」(公募研究) 代表者 (2008-). (石田干城)

#### B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科,「分子の電子分極の理論とモデリング」2008年11月25日-26日.

#### B-10) 競争的資金

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).

特定領域研究,「実験と理論の連携による界面と周波発生分光の解析」森田明弘 (2007年).

特定領域研究,「実験と理論計算の連携による溶液界面構造の微視的解明」森田明弘 (2008年-2009年).

特定領域研究,「分子シミュレーションに基づく和周波発生の理論の深化」森田明弘(2008年-2009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).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城(2007年).

特定領域研究,「溶液内光励起反応プロセスと溶媒和ダイナミクス」石田干城(2008年-2009年).

特定領域研究,「分子動力学法によるイオン液体の理論的研究」石田干城(2008年-2009年).

#### C) 研究活動の課題と展望

昨年度に東北大学に転任となり,本年度は分子研の兼任として研究活動を行った。界面和周波分光の理論計算は,分子研在職中に大きく具体化することができた。分子研での数年間は,私にとって界面の研究を展開する上での基盤をつくる機会となったことを感謝している。今後はその理論をもとに実験との共同研究を広げ,界面の詳細な構造を明らかにするとともに,その構造の知見をもとに界面での化学反応や物質移動など,従来分子レベルの理解が遅れていた不均質系の化学の解明に向けて研究の領域を広げてゆきたい。(森田)

本年度は溶液内光励起反応の解析に必要な方法論に関する研究と,イオン液体中におけるイオン間ダイナミクスの分子動力学法による解析の2つを中心にして研究活動を計画し,行った。溶液内光励起反応の研究においては理論的方法についての改良の結果,計算効率が改善され,色素分子のような比較的大きな分子を対象とした研究に応用することが可能となり,多くの知見と進展を得られた。今後はさらに生体分子系へと展開していきたい。また,イオン液体の研究についてはこれまでではおぼろげであったその対象となる系の本質を探究するための方法と理論研究としての着眼点が次第に明らかになってきたように思われる。実験研究との共同研究をも通してさらに発展させ,研究を進めていきたい。(石田)

\* ) 2007 年 4 月 1 日東北大学大学院理学研究科教授,2007 年 4 月 1 日-2008 年 3 月 31 日分子科学研究所教授兼任

## 6-3 光分子科学研究領域

### 光分子科学第一研究部門

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有機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数年前に完成し，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およびポルフィリン系化合物，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。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，多光子重合反応を分光学的に検討中である。ポルフィリン LB 膜ではモルフォロジーに対応する光学的性質の差を検出すべく実験を開始した。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分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，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。また電子線描画等による任意形状の 2 次元金属ナノ構造で，プラズモン共鳴の特性の解明と制御を目指した研究を行い，特徴的なプラズモンモードが観察されている。また超高速測定とその解析から，光励起後の電子温度上昇がプラズモンモードを変形させることを見いだした。
- 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。我々は近接場イメージングによって，微粒子凝集体における微粒子間空隙に生じる強い光電場とその表面増強ラマン散乱への寄与を，初めて実験的に実証することに成功している。これを発展させ，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研究を進めている。また金属微粒子を用いた新たなイメージング法の開発，光反応場の研究への展開の可能性を探っている。

#### B-1) 学術論文

**M. K. HOSSAIN, T. SHIMADA, M. KITAJIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Raman and Near-Field Spectroscopic Study on Localized Surface Plasmon Excitation from the 2D Nanostructure of Gold Nanoparticles,” *J. Microsc.* **229**, 327–330 (2008).

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Ultrafast Photoinduced Changes of Eigenfunctions of Localized Plasmon Modes in Gold Nanorods,” *Phys. Rev. B* **77**, 041401(R) (4 pages) (2008).

**T. SHIMADA, K. IMURA, M. K. HOSSAIN, H. OKAMOTO and M. KITAJIMA**, “Near-Field Study on Correlation of Localized Electric Field and Nanostructures in Monolayer Assembly of Gold Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 4033–4035 (2008).

**M. K. HOSSAIN, T. SHIMADA, M. KITAJIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Near-Field Raman Imaging and Electromagnetic Field Confinement in the Self-Assembled Monolayer Array of Gold Nanoparticles,” *Langmuir* **24**, 9241–9244 (2008).

**N. N. HORIMOTO, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Dye Fluorescence Enhancement and Quenching by Gold Nanoparticles: Direct Near-Field Microscopic Observation of Shape Dependence,” *Chem. Phys. Lett.* **467**, 105–109 (2008).

#### B-3) 総説，著書

井村考平，岡本裕巳，「近接場顕微分光イメージングによる貴金属微粒子のプラズモンモードの研究」*表面科学* **29**, 336–343 (2008).

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Development of Novel Near-Field Microspectroscopy and Imaging of Local Excitations and Wavefunctions of Nanomaterials,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 659–675 (2008).

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-Field Optical Imaging of Nanoscale Optical Fields and Plasmon Waves,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6055–6062 (2008).

岡本裕巳，「ナノの世界まで光で見えてしまう近接場光学」*「自然科学研究機構シンポジウム講演収録集1 見えてきた！宇宙の謎。生命の謎。脳の謎。」*立花 隆編，自然科学研究機構監修，(株)クパプロ，pp. 157–170 (2008).

#### B-4) 招待講演

岡本裕巳，井村考平，「近接場による金ナノ微粒子上のプラズモンの可視化」*東京工業大学応用セラミックス研究所&物質材料研究機構ナノ計測センター合同研究シンポジウム「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」*東京，2008年2月.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-field imaging of enhanced optical fields and plasmon waves,” *The OSA Topical Conference on Nanophotonics 2008*, Nanjing (China), May 2008.

**H. OKAMOTO**, “Potentiality of Scanning Near-Field Optical Microscopy,” *39th NIPS International Symposium & 7th OIB Symposium “Frontiers of Biological Imaging—Synergy of the Advanced Techniques,”* Okazaki (Japan), November 2008.

井村考平，岡本裕巳，「貴金属ナノ構造体の近接場顕微分光研究」*日本分光学会 高感度表面・界面分光部会 第一回シンポジウム*，筑波，2008年12月.

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).

井村考平, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (2007).

井村考平, 日本化学会進歩賞 (2007).

井村考平, 日本分光学会賞(奨励賞)(2007).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等員

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 (2006–2008).

学会の組織委員等

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).

The 12th Korea-Japan Joint Symposium on Frontiers of Molecular Science (Jeju), Co-chair (2007).

その他

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

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「精密構造化学」2008年6月9日–11日.

北海道大学大学院共通講義, 「ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論(ナノテクノロジー・ナノサイエンスと光科学)」2008年12月15日.

#### B-10) 競争的資金

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-2007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-2007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-).

池谷科学技術振興財団研究助成,「固体表面・界面歪みの利用を目的とした2次元高精度歪み検出系開発」成島哲也 (2007年).

特定領域研究(光-分子強結合場),「近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御」岡本裕巳 (2007年-).

住友財団基礎科学研究助成,「開口散乱型近接場光学顕微鏡の開発」井村考平 (2007年-2008年).

科学技術振興機構さきがけ研究,「プラズモン物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平 (2008年-).

#### C) 研究活動の課題と展望

数年前から,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を引き出すこと,微小空間での反応の誘起等が可能になっており,今後もこのような方向を一つの軸として行く。そのための新たな手法の開発も行う予定である。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い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つつある。これが今後の研究の今一つの軸と考えている。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目指しており,今少しの努力で20 fs程度の時間分解能が可能な段階に来ている。またこれまでの金属微粒子の研究によって,金属ナノ構造の性質・機能(特に光電場増強に基づく光学特性,新たな光反応場としての機能)の新たな可能性や,プラズモン電場,波動関数の空間特性に関する新たな可能性を見いだしつつあり,それらを発展させる方向も継続して積極的に進める。

## 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) 非断熱相互作用による量子固有状態分布移動の実現
- b) 非断熱励起によって生成する量子波束の実験的特定
- c) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- d) 右 / 左方向に回転する量子波束の生成と観測
- e) 高分解能非線形コヒーレント分光の開発
- f) 強レーザー場イオン化ダイナミクスについての分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高強度な極短パルス光と分子との相互作用によって量子状態分布を非断熱的に移動する手法の開発を行なってきた。特に 非共鳴光によるインパルスラマン励起と状態選択的プローブを組み合わせた実験手法を独自に開発し、回転運動に関する非断熱励起の実現と励起プロセスの詳細な追跡に利用してきている。これまでの 2 原子分子に関する研究に加えて、多原子分子の典型例としてベンゼンについて重点的に研究を行なっている。初期回転状態によって励起経路が顕著に変化することが理論的に予想されており、現在、ダブルパルス励起を用いた実験的検証を進めている。
- b) 前項で述べた非断熱回転励起では、高強度極短パルス光による多段階のラマン過程によって回転波束が生成する。この波束生成は極めて鋭敏に光強度に左右されるため、量子波束の実験的な特定が本質的に重要となる。そこで、ダブルパルス励起後の状態選択的プローブに基づいた新規決定法を提案し、さらに、ベンゼンを対象として実験を行なうことにより、回転量子波束の振幅および位相情報を初めて決定した。
- c) 上記 a) の非断熱励起は分子の分極に起因する現象であるため振動に関しても実現可能であり、特に、分子間振動のような低波数の振動モードの励起に有効と考えられる。このような発想に基づいて、ベンゼンクラスターを対象として実験を行い、分子間振動状態分布の非断熱移動を初めて実現した。さらに、振動量子波束の干渉を実時間領域のスペクトルとして直接観測することにも成功した。特に、通常のポンプ - プローブ法ではイオン化後の解離によって中性クラスターのサイズ選別が困難であるのに対して、状態選択的プローブの利点を活用することにより、2 量体と 3 量体のスペクトルを明確に分離して測定することができた。
- d) 通常の非断熱励起では、古典的な右もしくは左回転に対応する量子波束の生成は不可能である。チャープした円偏光パルスを用いる手法が提案されているが、実験的な検証例はない。今回始めて、直線偏光を利用しても適切にタイミングと偏光面を調節すれば、右 / 左方向回転の量子波束が生成できることを理論的に明らかにした。さらに、提案したスキームに則って回転励起した後に円偏光プローブによってスペクトルを観測することにより、空間的な orientation が実現されていることを実験的に検証した。
- e) 分子間相互作用ポテンシャルの詳細決定などへの展開を目指した高分解能非線形コヒーレント分光用光源として、半導体レーザー出力をシード光とするパラメトリック発振レーザーの製作を行なってきた。光学系に様々な改良を加えることにより、 $\sim 7$  mJ/pulse という十分な出力のもとに安定に単一縦モード発振するシステムを完成した。

- f) 強レーザー場中における分子のトンネルイオン化過程について，分光学的手法を活用して解明する研究を行っており，イオン化の影響によって回転状態分布が有意に変化することを実験的に明らかにした。

#### B-1) 学術論文

**H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA**, “Nonadiabatic Rotational Excitation of Benzene by Nonresonant Intense Femtosecond Laser Fields,” *Chem. Phys. Lett.* **454**, 148–152 (2008).

**H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA**, “Quantum State Reconstruction of a Rotational Wave Packet Created by a Nonresonant Intense Femtosecond Laser Field,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 053002 (4 pages) (2008).

**P. ANTOINE, E. FOUMOUO, B. PIRAUX, T. SHIMIZU, H. HASEGAWA, Y. NABEKAWA and K. MIDORIKAWA**, “Two-Photon Double Ionization of Helium: An Experimental Lower Bound of the Total Cross Section,” *Phys. Rev. A* **78**, 023415 (11 pages) (2008).

#### B-4) 招待講演

**Y. OHSHIMA**, “Quantum-state manipulation of molecular motions with intense coherent light pulses,” The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting, Biomedical Research Center, KAIST, Deajeon (Korea), March 2008.

**Y. OHSHIMA**, “Coherent rotational dynamics of molecules in intense laser field,” The 15th International School on Quantum Electronics “Laser Physics and Applications,” Bourgas (Bulgaria), September 2008.

**Y. OHSHIMA**, “Coherent rotational/vibrational dynamics of molecules induced by intense ultrafast laser fields,” 8th Symposium on Extreme Photonics, Gamagori (Japan), November 2008.

**Y. OHSHIMA**, “Coherent rotational/vibrational dynamics of molecules induced by intense ultrafast laser fields,” 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Perth (Australia), November 2008.

#### B-6) 受賞，表彰

大島康裕，分子科学研究奨励森野基金 (1994).

北野健太，第23回化学反応討論会ベストポスター賞 (2007).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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 (2005–2006).

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–).

分子科学会幹事 (2008–).

日本分光学会先端レーザー分光部会幹事 (2006–).

#### 学会の組織委員等

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).

分子科学討論会実行委員 (2008–2009).

#### 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 (2006–2007).

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「精密構造化学」2007年7月9日–10日.

東京大学教養学部, 大学院総合文化研究科「基礎科学特別講義XIII, 関連基礎科学特殊講義VIII(光と分子のコヒーレントダイナミクス)」2008年7月15日–17日.

横浜市立大学理学専攻,「基盤科学序説(レーザー光で分子の運動を制御する)」2008年11月17日.

#### B-10) 競争的資金

三菱油化学研究奨励基金,「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(公募研究)「強光子場分子制御」「強光子場による分子配列・変形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).

萌芽研究,「マルチカラー同時発振レーザーの開発とコヒーレント分子科学への展開」, 大島康裕 (2008年–2009年).

特定領域研究(公募研究)「高次系分子科学」「非線形コヒーレント分光による分子間相互作用の精密決定」, 大島康裕 (2008年–2009年).

### C) 研究活動の課題と展望

非共鳴な高強度極短パルス光との非断熱相互作用によって、振動自由度に関しても量子状態分布や量子波束の操作を実現できたことは、極めて大きな前進であったと言える。当研究グループ独自の方法論は、多様な分子系への適用の可能性を有しており、特に、サイズを明確に規定した分子クラスターにおける分子間振動の実時間ダイナミックスの研究に威力を発揮すると期待される。ベンゼンを含むヘテロクラスターへと対象を広げ、汎用性を実際に検証したい。また、回転励起の場合同様に、多段階のラマン過程が関与した量子波束生成も可能のはずである。光強度の制御や多重パルス励起の利用などによって実際に多段階励起を実現し、高振動励起分子の生成や構造異性化の誘起などへ繋げたい。また、右 / 左方向回転の量子波束を生成する方法論は実験的にも確立したので、イオンイメージング技術と結合することによって量子力学的な「右もしくは左回転」の画像化に取り組む。一方、高分解能レーザーを用いた非線形コヒーレント分光に関しては、複数のコヒーレントパルス光源の開発・整備がようやく完了したので、高い状態選択性を保持した断熱的分布移動の実現に早急に着手する。

## 光分子科学第二研究部門

大 森 賢 治 ( 教授 ) ( 2003 年 9 月 1 日着任 )

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) 強レーザー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を照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器 ( APM ) を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。
- b) APM を用いて、分子内の 2 個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉をデコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを実験的に検証した。
- c) 光電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、光電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。さらに、分子波束を用いた量子フーリエ変換を開発した。

- e) 分子の振動波束を構成する振動固有状態の振幅と位相を強レーザー場で制御することに成功した。
- f) 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-2) 総説，著書

**K. OHMORI**, “Development of Ultrahigh-Precision Coherent Control and Its Applications,” *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **84**, 167–175 (2008).

大森賢治, 「コヒーレンスの極限と制御～量子のさざ波を光で制御する～」 *化学と工業* **61**, 108–111 (2008).

香月浩之, 大森賢治, 「アト秒精度の波束干渉制御」 *レーザー研究* **36**, 31–36 (2008).

#### 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」平成20年度(社)日本分光学会年次講演会, 仙台, 2008年11月.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Coherent Control of Picometric Quantum Ripples in Molecules,” 8th Symposium on Extreme Photonics “Ultrafast Meets Ultracold,” Gamagori (Japan), November 2008.

大森賢治, 「Visualizing and Controlling Picometric Quantum Ripples in Molecules」第四回量子情報未来テーマ開拓研究会, 南城, 2008年9月.

大森賢治, 「量子さざ波をアト秒精度で制御する」2008年秋季第69回応用物理学会, 春日井, 2008年9月.

大森賢治, 「量子さざ波：量子の波を光で制御する」池上研究会(先端科学セミナー)名古屋, 2008年8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」ERATO 上田マクロ量子プロジェクト研究戦略セミナー, 東京, 2008年7月.

大森賢治, 「量子さざ波；量子の波を光で制御する」名古屋大学グローバルCOEプログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」講義「化学系セミナー」名古屋, 2008年6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2回分子科学会シンポジウム, 大阪, 2008年5月.

**K. OHMORI**, “Visualizing and Controlling Picometric Quantum Ripples in Molecules,” Norman Hascoe Distinguished Lecture Series, University of Connecticut, Storrs (U.S.A.), March 2008.

大森賢治, 「分子の中のピコメートルスケールの量子さざ波を可視化して制御する」物質・材料研究機構ナノ計測センター——東京工業大学応用セラミックス研究所シンポジウム「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」東京, 2008年2月.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Coherent Control of Picometric Quantum Ripples in Molecules,” The 6th Asia Pacific Laser Symposium, Nagoya (Japan), January 2008.

**K. OHMORI**, “Quantum Coherence in Molecules; Observation and Control,” COAST/CORAL Winter School on Advanced Laser Science, Echigo Yuzawa (Japan), January 2008.

**K. OHMORI**, “Tailoring Picometric Quantum Carpets by Controlling Ultrafast Wave-Packet Interference,” 38th Winter Colloquium on The Physics of Quantum Electronics, Snowbird (U.S.A.), January 2008.

**H. KATSUKI**, “Influence of Strong Laser Pulses on the Amplitudes and Phases of Vibrational Wave Packets; Model Study of Decoherence,” 5th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, National university of Singapore (Singapore), January 2008.

B-6) 受賞，表彰

香月浩之，光科学技術研究振興財団研究表彰 (2007).

大森賢治，日本学士院学術奨励賞 (2006).

大森賢治，日本学術振興会賞 (2006).

大森賢治，光科学技術研究振興財団研究表彰 (1998).

大森賢治，東北大学教育研究総合奨励金 (1995).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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 (2006–2008).

原子衝突研究協会運営委員 (2006–2008).

学会の組織委員等

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

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

The 5<sup>th</sup> 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 Symposium “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」

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—「量子のさざ波を光で制御する」

B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学グローバルCOE プログラム「分子性機能物質科学の国際教育研究拠点形成」講義，「化学系セミナー（量子さざ波；量子の波を光で制御する）」 2008年6月10日.

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” “Quantum Ripples in Molecules; Observation and Control,” 2008年12月11日.

東京工業大学応用セラミックス研究所，客員教授，2007年4月–2008年3月.

#### B-10) 競争的資金

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。

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。

量子散逸系でのコヒーレント制御の実現: 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。

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。さらに, 単一分子の操作を目指して, 冷却分子の生成を試みる。

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。

## 光分子科学第三研究部門

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，液体・溶液（溶質，溶媒）分子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る。現在，有機デバイス材料の評価に利用を開始した。
- 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 を引き続き開発・整備している。

B-1) 学術論文

**B. WINTER, E. F. AZIZ, N. OTTOSSON, M. FAUBEL, N. KOSUGI and I. V. HERTEL**, "Electron Dynamics in Charge-Transfer-to-Solvent States of Aqueous Chloride Revealed by  $\text{Cl}^-$  2p Resonant Auger-Electron Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7130–7138 (2008).

M. YAMAZAKI, J. ADACHI, Y. KIMURA, A. YAGISHITA, M. STENER, P. DECLEVA, N. KOSUGI, H. IWAYAMA, K. NAGAYA and M. YAO, “Decay Channel Dependence of the Photoelectron Angular Distributions in Core-Level Ionization of Ne Dimers,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 043004 (4 pages) (2008).

A. LINDGREN, N. KOSUGI, M. GISSELBRECHT, A. KIVIMÄKI, F. BURMEISTER, A. NAVES de BRITO and S. L. SORENSEN, “Core Localization and  $\sigma^*$  Delocalization in the O 1s Core-Excited Sulfur Dioxide Molecule,” *J. Chem. Phys.* **128**, 114311 (10 pages) (2008).

I. L. BRADEANU, N. KOSUGI, R. FLESCH and E. RÜHL, “Site-Dependent Spectral Shifts in Core-to- $\pi^*$  Excitations of Pyridine Clusters,” *J. Phys. Chem. A* **112**, 9192–9199 (2008).

M. NAGASAKA, T. HATSUI and N. KOSUGI, “Exchange Interaction in Kr 3d Excitations of Small Krypton Clusters,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **166-167**, 16–20 (2008).

M. NAGASAKA, H. KONDOH, K. AMEMIYA, T. OHTA and Y. IWASAWA, “Proton Transfer in a Two-Dimensional Hydrogen-Bonding Network: Water and Hydroxyl on a Pt(111) Surface,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 106101 (4 pages) (2008).

#### B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Resonant Auger spectra of Kr clusters and aqueous chlorides,” 21<sup>th</sup> International Conference on X-ray and Inner-shell Processes X’08 Paris (France), June 2008.

#### 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

##### 学協会役員等

日本放射光学会評議員 (1994–1995, 1998–1999, 2002–2003, 2006–2008), 庶務幹事 (1994), 特別委員会委員 (将来計画 2001–2003, 先端のリング型光源計画 2005–2006).

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2001–2002).

##### 学会の組織委員等

VUV 真空紫外光物理国際会議国際諮問委員 (2004–2008).

X線物理及び内殻過程の国際会議国際諮問委員 (2006–2008).

VUVX 真空紫外光物理及びX線物理国際会議国際諮問委員 (2008–2012).

VUV-12, VUV-14 真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).

SRI シンクロトロン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994, 1997, 2000, 2003, 2006, 2009).

ICESS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).

ICESS-11 電子分光及び電子構造国際会議・共同議長, 国際プログラム委員長 (2007–2009).

ICESS-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, 2008).

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 X線吸収微細構造国際会議実行委員 (1992), 組織委員 (2000), プログラム委員 (1992, 2000), 国際諮問委員 (2003).

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).

日仏自由電子レーザーワークショップ副組織委員長 (2002).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員(研究計画・評価分科会) (2005–2007).

文部科学省放射光施設の連携・協力に関する連絡会議作業部会委員 (2007–2008).

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 (2003–2004).

日本学術振興会国際科学協力事業委員会委員 (2002–2003), 科学研究費委員会専門委員 (2007–2008).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(さきがけ)領域アドバイザー (2008–).

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), 物質構造科学研究所運営協議会委員 (2001–2003), 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).

学会誌編集委員

*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Editorial Board member (2005–2006), Editor (2007–).

その他

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).

アジア・オセアニア放射光フォーラム AOFSSR Cheiron School 国際諮問委員 (2007).

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 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004), 専用施設審査委員会委員 (2007–), 登録機関利用活動評価委員会委員 (2008).

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), 放射光研究施設評価分科会委員 (2001–2002), 放射光戦略ワーキンググループ会議委員 (2007–), 放射光科学国際諮問委員会電子物性分科会委員 (2008).

台湾放射光科学国際諮問委員会委員 (2008–).

#### B-8) 大学等での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 共通専門基礎科目「基礎光化学」2008年12月.

Université Pierre et Marie Curie, Laboratoire de Chimie Physique-Matière et Rayonnement, 客員教授, 2008年–2009年.

#### B-10) 競争的資金

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).

基盤研究(B), 「軟X線内殻分光による分子間相互作用系の局所電子構造研究」小杉信博 (2008年–2010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-2008年).

#### C) 研究活動の課題と展望

昨年度まで4年ほど掛けた方法論の開発研究もほぼ終了し,測定を順次,開始している。測定対象の現象としてはこれまでの内殻励起過程から脱励起過程に研究の重点をシフトし,測定対象の物質系としてはこれまでの孤立分子系や分子固体を中心とした研究からクラスターや液体・溶液の研究に重点をシフトしつつある。そのため,基底状態からの直接過程では見ることのできない価電子領域のイオン化・励起状態の研究を液体・溶液のようにこれまで困難とされてきた系に展開すべく実験装置と理論計算コードを整備した。内殻励起状態を中間状態とする二次光学過程では,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,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。現在,完全に入れ替わった新しい研究室メンバーによって,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弱い相互作用系における基礎過程の研究を展開している。

## 見 附 孝一郎 (准教授) (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) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化状態の分光学と動力学

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展開している（装置に関し特許取得）。最近は気相及び凝縮相の  $C_{60}$  や  $C_{70}$  の絶対光吸収断面積を測定し，巨大共鳴ピーク（ $\sim 20$  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，第一段階として  $C_{60}$  分子線の 3 次元速度分布画像を直接測定し解析・評価した（特許出願中）。
- 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。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，偏極励起原子の光イオン化ダイナミクスの研究を行った。また，特定の化学結合を選択的に切断したり，特異的な化学反応を起こすような光励起過程を実現するための方法論の開発と実用化を目指している。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行った。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置と正イオン・負イオン同時計測装置を製作し， $CO_2$ ， $SO_2$ ，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。

B-1) 学術論文

**B. YANG, Y. Y. LI, L. X. WEI, C. HUANG, J. WANG, Z. Y. TIAN, R. YANG, L. S. SHENG, Y. W. ZHANG and F. QI,** “An Experimental Study of the Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame with Tunable Synchrotron Photoionization,” *Proc. Combust. Inst.* **31**, 555–563 (2007).

**B. P. KAFLE, H. KATAYANAGI, MD. S. I. PRODHAN, H. YAGI, C. HUANG and K. MITSUKE,** “Absolute Total Photoionization Cross Section of  $C_{60}$  in the Range of 25–120eV: Revisited,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 014302 (5 pages) (2008).

**H. KATAYANAGI, B. P. KAFLE, J. KOU, T. MORI, K. MITSUKE, Y. TAKABAYASHI, E. KUWAHARA and Y. KUBOZONO,** “The  $4d \rightarrow 4f$  Dipole Resonance of the Pr Atom in an Endohedral Metallofullerene,  $Pr@C_{82}$ ,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 1590–1598 (2008).

**M. HASHIMOTO, T. YOSHIDA, H. YAGI, M. TAKIZAWA, A. FUJIMORI, M. KUBOTA, K. ONO, K. TANAKA, D. H. LU, Z. -X. SHEN, S. ONO and Y. ANDO,** “Doping Evolution of the Electronic Structure in the Single-Layer Cuprate  $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_{6+\delta}$ : Comparison with Other Single-Layer Cuprates,” *Phys. Rev. B* **77**, 094516 (9 pages) (2008).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「フラーレンの運動量画像分光——装置の設計, 製作と所期性能」理研シンポジウム 原子衝突から生体分子分析までに広がる化学反応研究の最前線, 理化学研究所, 和光, 2008年1月.

見附孝一郎, 片柳英樹, 「電気化学の基礎とその実生活への利用」科学技術振興機構 平成20年度サイエンスパートナーシッププロジェクト, 海陽中等教育学校, 蒲郡, 2008年6月及び11月.

見附孝一郎, 「色素増感太陽電池の基本原理」講演と実習指導, 東海北陸地区国立大学等法人技術職員研修, 分子科学研究所, 岡崎, 2008年9月.

B-5) 特許出願

特願 2008-113645, 「原子 / 分子ビームの3次元速度分布測定方法及び装置」見附孝一郎, 片柳英樹(自然科学研究機構) 2008年.

B-6) 受賞, 表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ 賞 (2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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 (2004–2008).

学会の組織委員等

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).

第3回分子科学討論会実行委員 (2008–).

学会誌編集委員

原子衝突研究協会誌編集委員 (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).

サイエンスパートナーシッププロジェクト連携担当機関実施責任者 (2007–).

#### B-8) 大学での講義, 客員

The Winter School of Sokendai/Asian Core Program “Frontiers of Material, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences,” “Electronic structures and electron dynamics of free molecules,” 2008年1月24日–26日.

#### B-9) 学位授与

Bhim P. Kafle, “Study of Photoionization and Dissociation Dynamics of the Fullerene C<sub>60</sub>,” 2008年3月, 博士(理学)

#### B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

若手研究(B), 「放射光を用いた“イオン液体”の液体および気体状態での光電子分光」片柳英樹 (2005年–2006年).

基盤研究(B), 「炭素ナノチューブ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).

特定領域研究, 「放射光を用いたイオン液体のドメイン構造の検証と磁性イオン液体の構造解析」片柳英樹, 見附孝一郎 (2006年–2007年).

基盤研究(C), 「フラーレンの光解離で生成する中性フラグメント散乱分布の状態選択的画像観測」片柳英樹 (2008年–2010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: 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, 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, 有機太陽電池の発電メカニズム解明とエネルギー変換効率の向上。

菱 川 明 栄 ( 准教授 ) ( 2003 年 4 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：強レーザー場科学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 強レーザー場における分子の核および電子ダイナミクスを明らかにするために下記の研究を行った。
  - (i) 強レーザー場 ( $8 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>) におけるアセチレン ( $C_2H_2$ ) の異性化反応  $HCCH \rightarrow CCH_2$  を、3体クーロン爆発過程,  $C_2H_2^{3+} \rightarrow H^+ + C^+ + CH^+$ , に着目して調べた。レーザーパルス幅が 9 fs と極めて短い場合はアセチレン型構造がほぼ保たれているのに対して、パルス幅を 35 fs とした場合にはビニリデン型への構造変形が誘起されることが見いだされ、この異性化反応が極めて短い時間でおこることを明らかにした。
  - (ii) 9 fs 強レーザー場 ( $1 \times 10^{15}$  W/cm<sup>2</sup>) によって生成した  $C_6D_6^{3+}$  からの3体解離が、すべて  $C_4D_4^{2+}$  等の生成を経由した段階的な過程によること、RRKM 理論による統計的な予想には従わない特異な過程であることを見いだした。
  - (iii) 新たに電子 - イオンコインシデンス運動量画像計測系の構築を行った。親イオン  $CS_2^+$  の光電子画像には多光子吸収を反映した同心円状の分布が観測されたのに対して、解離性イオン化によって生成した  $S^+$  および  $CS^+$  イオンとのコインシデンス光電子画像は、明瞭な構造のないブロードな分布を示すことを見だし、強レーザー場における解離性イオン化過程が 従来考えられてきたような親分子イオン  $CS_2^+$  の光吸収によるものではないことを初めて示した。
- b) 希ガス非線形媒質 (Ne) を用いて発生させた高調波を、希ガス圧, セル長, 集光強度を制御変数として最適化を行い、その特性を評価をした。また、特定次数の高調波を取り出すための誘電多層膜ミラーと、ポンプ・プローブ時間遅延部を備えたビームラインを構築した。これによって得られた単一次数 (59 次) 高調波を用いて、Xe および  $CH_3I$  からの内殻光電子およびオージェ電子の観測に成功した。

B-1) 学術論文

A. HISHIKAWA, A. MATSUDA, M. FUSHITANI and E. J. TAKAHASHI, "Acetylene-Vinylidene Isomerization in Ultrashort Intense Laser Fields Studied by Triple-Ion Coincidence Momentum Imaging," *J. Chem. Phys.* **128**, 084302 (5 pages) (2008).

B-3) 総説, 著書

菱川明栄, 「アト秒ダイナミクス」, *パリティ* vol. 23, No. 01, pp. 13-15 (2008).

菱川明栄 松田晃孝 伏谷瑞穂 高橋栄治, 「クーロン爆発イメージングによる分子内水素移動反応の実時間可視化」, *レーザー加工学会誌* **15**, 46-49 (2008).

#### B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, “Visualizing Chemical Reactions by Few-cycle Intense Laser Pulses,” 11th International Conference on Multiphoton Processes, Heidelberg (Germany), September 2008.

M. FUSHITANI, A. MATSUDA, E. J. TAKAHASHI and A. HISHIKAWA, “Time-resolved Reaction Imaging by using Intense Few-cycle Laser Pulses and Laser High Order Harmonics,” 8th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics, Perth (Australia), November 2008.

菱川明栄, 「極短パルス強レーザー場における分子過程」東京工業大学応用セラミックス研究所&物質材料研究機構ナノ計測センター合同シンポジウム「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」東京工業大学, 大岡山, 2008年2月.

菱川明栄, 「サブ 10 フェムト秒クーロン爆発イメージングでみる超高速分子過程」理研・分子研合同シンポジウム「エクストリームフォトリクス研究」理化学研究所, 和光, 2008年5月.

菱川明栄, 「高強度極短レーザーパルスによる実時間反応イメージング」応用物理学会シンポジウム「アト秒量子ダイナミクス」中部大学, 春日井市, 2008年9月.

伏谷瑞穂, 「レーザー高次高調波を用いた超高速反応イメージング法の開発」日本分光学会先端レーザー分光部会, 第4回先端のレーザー分光の若手シンポジウム, 理化学研究所, 和光市, 2008年12月.

菱川明栄, 「極短パルス強レーザー場における分子過程」分光学会中部支部平成20年度講演会, 名古屋大学, 名古屋, 2008年12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).

菱川明栄, 平成19年度分子科学奨励森野基金 (2007).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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, 2006–2007).

分子科学研究会委員 (2002–2006).

日本分光学会中部支部幹事 (2003–2008).

強光子場科学懇談会企画委員 (2004–2007).

日本化学会東海支部代議員 (2007–2008).

強光子場科学懇談会幹事 (2007–).

##### 学会の組織委員等

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).

レーザー学会第28回年次大会プログラム委員 (2007–2008).

Asia Pacific Laser Symposium (APLS)2008 プログラム委員 (2007–2008).

東京工業大学応用セラミックス研究所 & 物質材料研究機構ナノ計測センター合同シンポジウム「凝縮系の超高速現象とコヒーレント制御」主催者 (2008).

#### B-8) 大学での講義，客員

京都大学大学院理学研究科化学専攻，連携併任准教授，2005年4月–2008年3月.

#### B-10) 競争的資金

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(公募研究)「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) 非共鳴強レーザー場中分子における電子励起過程を明らかにするため，解離性イオン化過程に着目し，電子 - イオン多重相関計測からその理解を進める。特に繁政グループと共同で進めている多重電子 - イオン同時計測は，これまでにない新しいアプローチを提案するものと期待している。
- b) クーロン爆発イメージングを利用した光誘起反応過程の実時間追跡および，強レーザー場における分子過程の「その場」観測を行う。
- c) レーザー高次高調波が有する高い時間分解能と，軟X線領域の高い光子エネルギーを利用した実時間反応追跡のための新規手法の開発を行い，超高速核ダイナミクスの追跡だけにとどまらず，反応過程を決定づける電子の運動を明らかにしたい。

## 光源加速器開発研究部門（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1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) シンクロトロン光源加速器の研究
- 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年度の大幅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を進めている。ハードウェアの整備はほぼ完了し、試験的なトップアップ運転を開始した。入射効率，放射線遮蔽，放射光利用実験への影響低減などの課題に取り組んでいる。
- b) 自由電子レーザーでは施設の最短波長記録を更新し続けており，発振波長は 199 nm に達した。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進めている。これまでに TiSa の三倍波の発生に成功し，さらに円偏光高調波の発生にも成功した。
- c) 外部レーザーを用いて電子パルス上に微細な密度構造を形成することでコヒーレント放射光をテラヘルツ領域において生成することに成功しているが，特に，周期的な密度構造を形成することで準単色のコヒーレント放射光を一様磁場中で生成することに世界で初めて成功した。

B-1) 学術論文

**S. BIELAWSKI, C. EVAIN, T. HARA, M. HOSAKA, M. KATOH, S. KIMURA, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, C. SZWAJ, T. TAKAHASHI and Y. TAKASHIMA**, “Tunable Narrowband Terahertz Emission from Mastered Laser–Electron Beam Interaction,” *Nat. Phys.* **4**, 390–393 (2008).

**M. LABAT, G. LAMBERT, M. E. COUPRIE, M. SHIMADA, M. KATOH, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, T. HARA and A. MOCHIIHASHI**, “Coherent Harmonic Generation Experiments on UVSOR-II Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **593**, 1–5 (2008).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. LABAT, C. BRUNI, G. LAMBERT, M. E. COUPRIE, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, M. KATOH, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA and T. HARA**, “Electron Beam Dynamics under Coherent Harmonic Generation Operation at UVSOR-II,” *Proc. 29th Internat. Free Electron Laser Conf.* 236–239 (2007).

M. LABAT, G. KHALILI, M. E. COUPRIE, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, M. KATOH, M. HOSAKA and N. YAMAMOTO, “Operation of the UVSOR-II CHG FEL in Helical Configuration,” *Proc. 11th Euro. Particle Accel. Conf.* 106–108 (2008).

N. YAMAMOTO, M. KATOH, M. ADACHI, M. SHIMADA, S. KIMURA, A. MOCHIIHASHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, S. BIELAWSKI, C. SZWAJ, C. EVAIN, T. HARA and T. TAKAHASHI, “Microfabrication of Relativistic Electron Beam by Laser and Its Application to THz Coherent Synchrotron Radiation,” *Proc. 11th Euro. Particle Accel. Conf.* 163–165 (2008).

M. ADACHI, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA and N. YAMAMOTO, “Status of UVSOR-II and Light Source Developments,” *Proc. 11th Euro. Particle Accel. Conf.*, 2046–2048 (2008).

#### B-3) 総説，著書

加藤政博，島田美帆，持箸 晃，安達正浩，保坂将人，高嶋圭史，山本尚人，「UVSOR-IIにおけるコヒーレントシンクロトロン光の研究」，*放射光( Journal of Japanese Society for Synchrotron Radiation Research )* **21**, No.5, 262–268 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員等

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– ).

日本加速器学会評議員 (2008– ).

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).

##### 競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金基盤研究(B)(2) 代表者 (2003–2004).

科学研究費補助金基盤研究費(B) 代表者 (2005–2007).

科学研究費補助金基盤研究(B) 代表者 (2008– ).

##### その他

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).

佐賀県シンクロトロン光応用研究施設・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).

理化学研究所X線自由電子レーザー安全性評価委員会委員 (2006– ).

#### B-8) 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) 競争的資金

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–2007年).

基盤研究(B),「電子ビームのレーザー微細加工によるコヒーレント光発生」加藤政博(2008年–).

文部科学省光・量子科学研究拠点形成に向けた基盤技術開発プロジェクト 量子ビーム基盤技術開発プログラム, 高度化ビーム技術開発課題,「リング型光源とレーザーを用いた光発生とその応用」, 加藤政博(2008年–).

#### C) 研究活動の課題と展望

UVSOR は2003年度の大規模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導入に向けて, シンクロトロンのフルエネルギー化を実現, 現在は, 試験運転を通じて, 入射効率の向上, 漏洩放射線の低減, 放射光利用実験への影響の低減に関する技術開発に取り組んでいる。

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。調整の省力化, 安定性の向上, 実験ステーションへのレーザー光の輸送などに取り組んでいる。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。これまでに 199nm での発振に成功したが, 今後更に短波長化を試みる。

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の研究を進めている。準単色のテラヘルツ光を一様磁場中で生成することに世界で初めて成功した。今後は実用化を意識して, 更に研究を進めていきたいと考えている。この研究テーマは, 量子ビーム基盤技術開発プログラムに採択され, 2008年度から5年間の予定で委託研究として実施されることが決まった。電子蓄積リングの一部改造を含むシステムの増強により, 大強度化, 安定化, 利用法の開拓を進めていく予定である。

## 光物性測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

木 村 真 一（准教授）（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) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究
- b) 低エネルギー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) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究：磁性と伝導が複雑に絡み合うことにより，新しい機能性が期待できる物質について，低温・高圧・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光と高分解能三次元角度分解光電子分光を行うことにより，機能性の起源である電子状態を詳細に決定している。また，それらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで，機能性固体・薄膜の電子状態の総合的な情報を得ている。本年度実施した研究内容は，以下の通りである。

巨大磁気抵抗物質電子ドーパ EuO 単結晶薄膜の育成と電子状態の評価

低温・高圧下テラヘルツ分光による SmS の excitonic instability による絶縁体金属転移

重い電子系 CeIn<sub>3</sub> の高圧下赤外分光による局在から遍歴に至る電子状態

強相関層状物質 CeTe<sub>2</sub> の CDW の三次元効果

強相関系 YbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>，Yb<sub>14</sub>MnSb<sub>11</sub>，Ba<sub>8</sub>Ga<sub>16</sub>Ge<sub>30</sub> の電荷ダイナミクス

- b) 低エネルギー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 三次元角度分解光電子分光（BL5U）と赤外・テラヘルツ顕微分光（BL6B），SPring-8 の多重極限環境下赤外分光（BL43IR）は順調に結果を出している。新しいアイデアで開発してきた UVSOR-II 真空紫外高分解能角度分解光電子分光ビームライン（BL7U）では  $h\nu = 6 \sim 40$  eV のエネルギー範囲で 実用分解能では世界トップレベルの性能が得られ 昨年度後期からユーザー利用が進行している。この分光器の特徴は，UVSOR-II 光源の高輝度性を使って入射スリットをなくすことにより，光電子分光に必要な高フラックスかつ高分解能が実現できるようにした点である。このビームラインは，光源の性能に依存するため，今後予定されている UVSOR-II のトップアップ運転によって，さらなる性能アップが期待できる。

B-1) 学術論文

H. J. IM, T. ITO, H. -D. KIM, S. KIMURA, K. E. LEE, J. B. HONG, Y. S. KWON, A. YASUI and H. YAMAGAMI, “Direct Observation of Dispersive Kondo Resonance Peaks in a Heavy-Fermion System,” *Phys. Rev. Lett.* **100**, 176402 (4 pages) (2008).

T. MIZUNO, T. IIZUKA, S. KIMURA, K. MATSUBAYASHI, K. IMURA, H. S. SUZUKI and N. K. SATO, “Excitonic Instability in the Transition from the Black Phase to the Golden Phase of SmS under Pressure Investigated by Infrared Spectroscopy,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 113704 (4 pages) (2008).

S. KIMURA, T. ITO, H. MIYAZAKI, T. MIZUNO, T. IIZUKA and T. TAKAHASHI, “Electronic Inhomogeneity EuO: Possibility of Magnetic Polaron States,” *Phys. Rev. B* **78**, 052409 (4 pages) (2008).

- S. BIELAWSKI, C. EVAIN, T. HARA, M. HOSAKA, M. KATOH, S. KIMURA, A. MOCHIIHASHI, M. SHIMADA, C. SZWAJ, T. TAKAHASHI and Y. TAKASHIMA**, “Tunable Narrowband Terahertz Emission from Mastered Laser-Electron Beam Interaction,” *Nat. Phys.* **4**, 390–393 (2008).
- J. ONOE, T. ITO and S. KIMURA**, “Time Dependence of the Electronic Structure of an Electron-Beam-Irradiated C<sub>60</sub> Film,” *J. Appl. Phys.* **104**, 103706 (3 pages) (2008).
- K. E. LEE, C. I. LEE, H. J. OH, M. A. JUNG, B. H. MIN, H. J. IM, T. IIZUKA, Y. S. LEE, S. KIMURA and Y. S. KWON**, “Optical Properties of the Charge-Density-Wave Compound CeTe<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B* **78**, 134408 (5 pages) (2008).
- K. E. LEE, C. I. LEE, H. J. OH, H. J. IM, T. PARK, S. KIMURA and Y. S. KWON**, “Optical Evidence for a Change in the Heavy Electron Fermi Surface at a Magnetic Quantum Critical Point of CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>,” *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 285202 (5 pages) (2008).
- G. FUNABASHI, H. FUJIWARA, A. SEKIYAMA, M. HASUMOTO, T. ITO, S. KIMURA, P. BALTZER and S. SUGA**, “Ultrahigh-Resolution Vacuum Ultraviolet Light Source System for Extremely Low Energy Photoelectron Spectroscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2265–2269 (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

- S. KIMURA, H. OKAMURA, T. NANBA and H. KIMURA**, “Preface,” *Infrared Phys. Tech.* **51**, 361–362 (2008).
- T. YAJI, Y. YAMAMOTO, T. OHTA and S. KIMURA**, “A New Beamline for Infrared Microscopy in the SR Center of Ritsumeikan University,” *Infrared Phys. Tech.* **51**, 397–399 (2008).
- Y. Y. SONG, K. E. LEE, J. B. HONG, H. J. IM, S. KIMURA and Y. S. KWON**, “Dramatic Change of Optical Properties at a Quantum Critical Point in the Heavy Fermion System CeNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Ge<sub>2</sub>,” *Infrared Phys. Tech.* **51**, 485–487 (2008).
- C. I. LEE, K. E. LEE, Y. Y. SONG, H. J. IM, S. KIMURA and Y. S. KWON**, “Hybridization Gap-Open in CeIn<sub>3</sub>,” *Infrared Phys. Tech.* **51**, 488–490 (2008).
- S. KIMURA, T. MIZUNO, K. MATSUBAYASHI, K. IMURA, H. S. SUZUKI and N. K. SATO**, “Infrared Study on the Electronic Structure of SmS in the Black Phase,” *Physica B* **403**, 805–807 (2008).
- H. MIYAZAKI, T. ITO, S. OTA, M. KATO, S. YAGI, K. SODA, H. J. IM and S. KIMURA**, “Angle-Resolved Photoemission Study on the Ferromagnetic Ordering of EuO Thin Films,” *Physica B* **403**, 917–918 (2008).
- J. SICHELSCHEIDT, S. KIMURA, C. KRELLNER, C. GEIBEL and F. STEGLICH**, “Optical Properties of YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and YbIr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: A Comparison,” *Physica B* **403**, 775–777 (2008).

#### B-4) 招待講演

- S. KIMURA**, “Infrared Synchrotron Radiation,” India-Japan Workshop on Quantum Beam Science, Kolkata (India), March 2008.
- S. KIMURA**, “Optical and photoelectrical studies on the electronic structure of Ce-compounds,” The First Nagoya Summer School on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems, Okazaki (Japan), August 2008.
- S. KIMURA**, “Origin of Middle-Infrared Peaks in Cerium-Compounds,” Joint Workshop on Heavy Fermion Systems 2008, Suwon (Korea), October 2008.

S. KIMURA, “Optical and photoelectrical studies on the electronic structure of rare-earth compounds across the quantum critical point,” JAEA Actinide Network 1st International Workshop on Synchrotron Radiation Light Source for Actinide Research, Tokai (Japan), October 2008.

木村真一, 「大強度THz光源への期待」第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 草津, 2008年1月.

木村真一, 「強相関電子系の量子臨界点近傍の電子状態」名古屋大学物理教室セミナー, 名古屋市, 2008年5月.

木村真一, 高橋俊晴, 「相対論的電子ビームからの大強度THzコヒーレント放射光」第69回応用物理学会学術講演会, THz電磁波技術研究会企画「高強度テラヘルツ波光源開発の最先端」愛知県春日井市, 2008年9月.

木村真一, 「赤外放射光の利用」電気学会「量子ビームによるナノバイオエレクトロニクス技術調査専門委員会」愛知県岡崎市, 2008年11月.

木村真一, 「重い電子系の角度分解光電子分光」PF研究会「高分解能角度分解光電子分光研究と将来展望」つくば市, 2008年12月.

T. ITO, “Evidence of Three-Dimensional Charge-Density-Wave Formation on CeTe<sub>2</sub>: VUV Three-Dimensional Angle-Resolved Photoemission Study,” Joint Workshop on Heavy Fermion Systems 2008, Suwon (Korea), October 2008.

伊藤孝寛, 「光電子分光によるf電子系の電子物性」平成19年度東工大原子炉研・COE-INESワークショップ「f電子系の化学と物理」東京, 2008年1月.

伊藤孝寛, 「放射光を用いた光物性実験による強相関電子系の電子状態」エクストリームフォトリクスセミナー, 和光, 2008年7月.

H. J. IM, “Variation of Bulk Ce 4f-Fermi Surface in Heavy Fermion Systems,” Joint Workshop on Heavy Fermion Systems 2008, Suwon (Korea), October 2008.

寺嶋健成, “Autocorrelation Analyses of Photoemission Data and FT-STs Experiments,” 日本物理学会2008年秋季大会, 盛岡市, 2008年9月.

T. IIZUKA, “Infrared Spectroscopy on CeIn<sub>3</sub> under Pressure,” Joint Workshop on Heavy Fermion Systems 2008, Suwon (Korea), October 2008.

#### B-6) 受賞, 表彰

木村真一, 平成20年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)(2008).

木村真一, 平成20年度森田記念賞(2008).

木村真一, 日本放射光学会・第5回若手奨励賞(2001).

宮崎秀俊, 第17回学生による材料フォーラム奨励賞(2007).

宮崎秀俊, 第21回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム学生会員口頭発表賞(2008).

宮崎秀俊, 第18回学生による材料フォーラム奨励賞(2008).

宮崎秀俊, PF研究会「高分解能角度分解光電子分光研究と将来展望」優秀ポスター賞(2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会評議員(2006–2008).

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).

日本放射光学会行事委員 (2003–2004, 2007–2010).

日本物理学会名古屋支部委員 (2007–).

VUV・SX 高輝度光源利用者懇談会幹事 (2006–2007, 2008–2010).

UVSOR 利用者懇談会世話人 (2000–2001).

#### 学会の組織委員等

11<sup>th</sup> International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Member of International Program Committee (Nara, Japan, October 2009).

5<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, International Advisory Board (Banff, Canada, September 2009).

3<sup>rd</sup> Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, Member of Program Advisory Committee, (Melbourne, Australia, December 2008).

第21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, 実行委員 (2007).

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).

UVSOR Workshop on Terahertz Coherent Synchrotron Radiation, Co-Chair (Okazaki, 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, 大学共同利用機関等の委員等

(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 (2003–2008).

(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 (2003–2008).

#### 学会誌編集委員

真空誌編集委員 (2007–2009).

*Proceedings of 4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator-Based Sources, Special Issue of Infrared Science and Technology* Vol. 51, Elsevier, Editor (2008).

B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学物理教室学生向けセミナー，「シンクロトロン光を用いた固体電子物性」2008年5月23日。

名古屋大学大学院理学研究科，客員准教授，2008年4月–2009年3月。

立命館大学グローバル・イノベーション研究機構，特別招聘准教授，2008年4月–2009年3月。

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–。(伊藤助教)

(財)理化学研究所播磨研究所，非常勤連携研究員，2003年4月–。(伊藤助教)

B-10) 競争的資金

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(公募研究)，「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)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)，「マイクロ機能イメージングによる強相関電子系のフェルミオロジー」伊藤孝寛 (2008年–2009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)。

特別研究員奨励費，「低エネルギー高輝度放射光励起光電子分光による高温超伝導体電子・ホール対称性の研究」寺嶋健成 (2008年–2010年)。

C) 研究活動の課題と展望

2006年から建設してきた真空紫外高分解能角度分解光電子分光ビームライン(BL7U)が稼働しはじめ，これまでに立ち上げた三次元角度分解光電子分光ビームライン(BL5U)と赤外・テラヘルツ顕微分光ビームライン(BL6B)を使った研究の場が整備され，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)の研究が順調に進んでいる。また，機能性薄膜試料を育成し，そのままの状態電子状態を評価する手法(in-situ 光電子，X線磁気円二色性)を確立しつつある。これらの方法を用いて，今後は電子状態を評価することによる新奇物質開発への道を切り開いていく方針である。

## 光化学測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

繁 政 英 治（准教授）（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。2008年夏，高分解能斜入射分光器を有する新しいアンジュレータビームラインとして，BL6Uの建設を行い，現在，ビームラインの調整作業を進めている。BL6Uは，30～600 eVの光エネルギー範囲で，分解能10000以上を達成する事を目指している。分光器は，UVSORでは初めての導入となる不等刻線平面回折格子を用いた可変偏角タイプである。このビームラインでは，主として気体の高分解能光電子分光を行う予定であり，関連する装置の準備も合わせて進めている。
- b) 分子の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継続して行っている。具体的には，二次元光電子分光法を用いた共鳴オージェ電子スペクトル及び低速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，二原子分子については，多電子励起状態の崩壊過程における複雑な脱励起過程が明らかにされた。これらの実験研究は，現在，SPring-8のBL27SUで行っているが，これをBL6Uがカバーする低エネルギー領域に拡張し，新たな国際共同研究を実施するべく，高分解能電子エネルギー分析装置の開発を開始した。
- c) 国際共同研究の一つの柱として，磁気ボトル型電子エネルギー分析器を利用した，原子分子の多重光電離過程の解明に関する研究を継続している。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，更には，内殻電子が二つ放出される過程や価電子の三重光電離過程の観測にも成功した。これらの実験研究は，KEK-PFやドイツの放射光施設 BESSY で行われてきたが，2007年度に同様の磁気ボトル型分析器を UVSOR に整備し，テスト実験を行ってきた。フェムト秒レーザーによる多重電離過程の直接観測を目指して，菱川グループとの共同研究も継続して行っている。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, E. SHIGEMASA, T. AOTO and K. ITO, "Sub-Natural Linewidth Spectroscopy on Core-Valence Doubly Ionized States of OCS," *J. Phys. B* **41**, 025103 (4 pages) (2008).

T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, P. LABLANQUIE, F. PENENT and K. ITO, "Auger Decays of 1s Shake-Up and Shake-Off States in N<sub>2</sub> Molecules," *J. Phys. B* **41**, 135101 (6 pages) (2008).

Y. HIKOSAKA, Y. VELKOV, E. SHIGEMASA, T. KANEYASU, Y. TAMENORI, J. LIU and F. GEL'MUKHANOV, "X-Ray Absorption Measured in the Resonant Auger Scattering Mode," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 073001 (4 pages) (2008).

**Y. HIKOSAKA, T. AOTO, K. ITO, Y. TERASAKA, R. HIRAYAMA and E. MIYOSHI**, “Threshold Photoelectron Spectroscopy on Inner-Valence States of NO,” *J. Chem. Phys.* **128**, 044320 (6 pages) (2008).

**Y. VELKOV, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, S. GAVRILYUK and F. GEL’MUKHANOV**, “X-Ray Absorption Spectroscopy Measured in Resonant X-Ray Scattering Mode: How Unnatural Is the Resolution beyond the Natural Width?” *Chem. Phys. Lett.* **465**, 153–156 (2008).

**T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, L. ANDRIC, G. GAMBLIN, J. H. D. ELAND, Y. TAMENORI, T. MATSUSHITA and E. SHIGEMASA**, “Mechanisms of Spontaneous Two-Electron Emission from Core-Excited States of Molecular CO,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 183003 (4 pages) (2008).

**Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU and E. SHIGEMASA**, “Formation of Metastable Fragments around the Cl 2p Ionization Thresholds of HCl,” *J. Korean Phys. Soc.* **53**, 3798–3801 (2008).

#### B-4) 招待講演

彦坂泰正, 「多電子同時計測による原子分子の多重イオン化の研究」理研シンポジウム「原子衝突から生体分子分析まで拡がる化学反応研究の最前線」理化学研究所, 2008年1月.

彦坂泰正, 「PF シングルバンチ運転を利用した原子多重光電離ダイナミクスの研究」第25回PF シンポジウム, 高エネルギー加速器研究機構, 2008年3月.

彦坂泰正, 「多電子同時計測による原子分子の多重イオン化の研究」日本物理学会第63回年次大会, 第2回(2008年)日本物理学会若手奨励賞受賞講演, 近畿大学, 2008年3月.

彦坂泰正, 「磁気ボトル型電子エネルギー分析による原子分子の多重電離の研究」PF 研究会「PF リングのトップアップ・シングルバンチ運転利用研究と今後の発展について」高エネルギー加速器研究機構, 2008年11月.

**Y. HIKOSAKA**, “Electron coincidence study on multiple photoionization dynamics in atoms,” The International Workshop on Photoionization (IWP) 2008, SättraBrunn (Sweden), June 2008.

#### B-6) 受賞, 表彰

彦坂泰正, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

日本放射光学会渉外委員 (2005–2006).

日本放射光学会評議員 (2006–2008).

日本放射光学会渉外幹事 (2007–).

##### 学会の組織委員等

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).

第21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 (2007).

第2回AOFSRR (放射光研究アジア - オセアニアフォーラム)プログラム委員 (2007).

#### 学会誌編集委員

*Synchrotron Radiation News*, Correspondent (2001–).

日本放射光学会学会誌編集委員 (2005–2006).

日本放射光学会学会誌編集委員 (2008–). (彦坂泰正)

#### その他

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員 (2005–2006).

#### B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学小型シンクロトン光研究センター, 客員准教授, 2007年9月–.

#### B-10) 競争的資金

基盤研究(B)(2), 「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).

若手研究(B), 「同時計測法で探る分子2価イオン状態の解離ダイナミクス」 彦坂泰正 (2004年–2005年).

松尾学術研究助成, 「分子クラスターを用いたイオン-分子反応の立体ダイナミクスの解明」 彦坂泰正 (2006年).

基盤研究(B), 「多重同時計測法で探る内殻励起分子の超高速緩和ダイナミクス」 繁政英治 (2007年–2008年).

若手研究(B), 「分子配向を制御した低速イオン-分子反応実験」 彦坂泰正 (2007年–2008年).

若手研究(B), 「多電子相関解析で探る原子分子の多重電離ダイナミクス」 金安達夫 (2007年–2008年).

島津財団研究開発助成, 「超高効率・高分解能電子エネルギー分析器の開発研究」 彦坂泰正 (2008年).

#### C) 研究活動の課題と展望

我々の専用ビームラインとして建設計画を立案した新しいアンジュレータライン, BL6U は, 当初の予定通り, 2008年の夏期シャットダウン中に, 全てのビームライン構成要素の設置作業が終了した。その後, 光学素子のインストール, 真空系の立ち上げ, 及びインターロック・ビームライン制御系の構築におけるUVSOR 技術職員の献身的な努力の結果, 2008年最後のユーザー利用の週に, 最初のアンジュレータ放射をビームラインに導入することが出来た。今後, 光学系の調整作業を進めながら, 制御系の不具合の洗い出しや, 計測システム及びビームライン全体の整備を進めて行く予定である。このビームラインでは, 分子の多電子励起状態の電子構造とその崩壊過程を二次元電子分光法によって解明することを計画している。そのために必要となる実験システムの構築を行っている。これにより, SPring-8で行っている300 eV以上の光エネルギー領域での電子分光実験を, 低エネルギー領域に拡張することが可能となる。また, BL6Uの分光性能を活かして, 高励起一価分子イオンや二価分子イオンの分光情報を取得する実験手法の開発も併せて行う予定である。

## 先端レーザー開発研究部門（分子制御レーザー開発研究センター）

平 等 拓 範（准教授）（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) マイクロドメイン構造制御に関する研究
- b) マイクロドメイン光制御に関する研究
- c) マイクロ固体フォトニクスの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

近年のマイクロ固体フォトニクスの進展 [ マイクロチップ Nd:YVO<sub>4</sub> レーザー（1990年）, Yb:YAG レーザー（1993年）, セラミックレーザー（1997年）バルク擬似位相整合 (QPM) 素子: 大口径周期分極反転 MgO:LiNbO<sub>3</sub> (PPMgLN) ] を先導すると共に、固体レーザー、非線形光学波長変換に関し最も権威ある Advanced Solid-State Photonics (OSA のトピカルミーティング) を初めてアジアに誘致し、奈良で開催することで研究室の成果を世界に紹介すると共に日本の当該分野における先進性を世界に示した。

- a) マイクロドメイン構造、界面（粒界面、結晶界面、さらには自発分極界面）を微細に制御する固相反応制御法の研究であり、レーザーセラミックス、レーザー素子、分極反転素子の作製プロセスの高度化を図っている。
- b) 光の発生、増幅、変換の高度制御を可能とする為の研究として、希土類イオンの発光・緩和機構の解明、固体中の光、エネルギー伝搬、さらにはマイクロドメイン構造と光子及び音子の相互作用機構解明、非線形光学過程の解明、モデル化を進めている。Yb レーザーの機構解明、Nd レーザーの直接励起可能性、希土類レーザーの励起光飽和特性、YVO<sub>4</sub> の高熱伝導率特性の発見、実証に繋がったばかりでなく、マイクロ共振器の高輝度効果、レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。
- c) 開発した光素子を用いた新規レーザー、波長変換システムの開発と展開を図っている。エッジ励起セラミック Yb:YAG マイクロチップレーザーにおける連続波 (CW) 414W 発生 (出力密度 200 kW/cm<sup>2</sup>)、手のひらサイズ高輝度温度マイクロチップ Q スイッチレーザー (エネルギー: ~4 mJ, 光強度: ~16 MW), 200mJ 級の高効率・高出力のナノ秒光パラメトリック発生、波長 5 ~ 12 μm に至る広帯域波長可変中赤外光発生、マイクロチップレーザーからの UV 光 (波長: 266 nm) からテラヘルツ波 (波長: ~200 μm), さらに 2 サイクル中赤外光からのコヒーレント軟 X 線 (波長: ~5 nm)・アト秒 (200–300 as) 発生などをマイクロ固体フォトニクスで実証した。さらには、新素子は高品質スクイーズド光の高効率発生も可能と期待されており、量子テレポーテーションなどの量子光学などの分野へも展開されつつある。

B-1) 学術論文

R. BHUSHAN, H. YOSHIDA, K. TSUBAKIMOTO, H. FUJITA, M. NAKATSUKA, N. MIYANAGA, Y. IZAWA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, "Generation of High Efficiency 2μm Laser Pulse from a Periodically Poled 5 mol% MgO-Doped LiNbO<sub>3</sub> Optical Parametric Oscillator," *Appl. Phys. Express* **1**, 022007 (3 pages) (2008).

- R. BHUSHAN, H. YOSHIDA, K. TSUBAKIMOTO, H. FUJITA, M. NAKATSUKA, N. MIYANAGA, Y. IZAWA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “High Efficiency and High Energy Parametric Wavelength Conversion Using a Large Aperture Periodically Poled MgO:LiNbO<sub>3</sub>,” *Opt. Commun.* **281**, 3902–3905 (2008).
- J. SAIKAWA, M. MIYAZAKI, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “High-Energy, Broadly Tunable, Narrow-Bandwidth Mid-Infrared Optical Parametric System Pumped by Quasi-Phase-Matched Devices,” *Opt. Lett.* **33**, 1699–1701 (2008).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Mg-Doped Congruent LiTaO<sub>3</sub> Crystal for Large-Aperture Quasi-Phase Matching Device,” *Opt. Express* **16**, 16963–16970 (2008).
- K. XU, P. LOISEAU, G. AKA, R. MAILLARD, A. MAILLARD and T. TAIRA**, “Nonlinear Optical Properties of Ca<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F Crystal,” *Opt. Express* **16**, 17735–17744 (2008).
- H. SAKAI, H. KAN and T. TAIRA**, “>1 MW Peak Power Single-Mode High-Brightness Passively Q-Switched Nd<sup>3+</sup>:YAG Microchip Laser,” *Opt. Express* **16**, 19891–19899 (2008).
- Y. SATO, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Novel Model of Thermal Conductivity for Optical Materials,” *Rev. Laser Eng. Supplemental Volume 2008*, **36**, 1081–1084 (2008).

## B-2) 国際会議のプロシーディングス

- M. TSUNEKANE, T. INOHARA, A. ANDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “High Peak Power, Passively Q-Switched Cr:YAG/Nd:YAG Micro-Laser for Ignition of Engines,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MB4 (2008).
- Y. OISHI, T. DASCALU, K. MIDORIKAWA and T. TAIRA**, “Thermal-Birefringence-Induced Local Depolarization in Thin YAG Ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MC15 (2008).
- K. YAMAOKA, M. SASAKI, R. KOSEKI and T. TAIRA**, “AO Q-Switching Operation in Edge-Pumped Composite All-Ceramic Yb:YAG Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MC17 (2008).
- R. BHUSHAN, H. YOSHIDA, K. TSUBAKIMOTO, H. FUJITA, M. NAKATSUKA, N. MIYANAGA, Y. IZAWA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Efficient Wavelength Conversion Based on Periodically Poled MgO:LiNbO<sub>3</sub> Optical Parametric Oscillator,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MC27 (2008).
- S. HAYASHI, T. SHIBUYA, H. SAKAI, H. KAN, T. TAIRA, Y. OGAWA, C. OTANI and K. KAWASE**, “Tunable Terahertz-Wave Parametric Generation Pumped by Microchip Nd:YAG Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MC30 (2008).
- J. SAIKAWA, M. MIYAZAKI, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Tunable, Narrow-Bandwidth Mid-IR Generation in ZnGeP<sub>2</sub> Crystals Pumped by a Large Aperture Periodically Poled Mg Doped LiNbO<sub>3</sub> Optical Parametric System,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MC46 (2008).
- X. GU, G. MARCUS, Y. DENG, N. ISHII, T. FUJI, M. SCHULTZE, T. TAIRA, R. HARTMANN, S. ROITHER, M. KITZLER, A. BALTUSKA, R. KIENBERGER and F. KRAUSZ**, “A Few-Cycle Sub-Millijoule Infrared OPCPA System and its Application in High-Harmonic Generation,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuA4 (2008).
- T. SUZUDO, M. HIROI, Y. HIGASHI, Y. SATOH, Y. SATO, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and Y. FURUKAWA**, “9.6-W CW Green Output from Diode Edge-Pumped Composite Vanadate Microchip Laser with Small Packaged Volume,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WD4 (2008).

- K. XU, P. LOISEAU, G. AKA and T. TAIRA**, “A Promising NLO Crystal for UV Light Generation:  $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WD5 (2008).
- T. FUJIKAWA, K. AKIHAMA, M. EBINA and T. TAIRA**, “Laser-Induced Breakdown of Air with Double-Pulse Excitation,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WE1 (2008).
- Y. SATO, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “A Study of a Thermal Conductivity: a General Model for Optical Materials,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WE19 (2008).
- K. TOJO, N. ISHIGAKI, A. KADOYA, K. WATANABE, Y. IDO and T. TAIRA**, “Intra-Cavity Frequency Tripling in Actively Q-Switched Miniature Nd:YVO<sub>4</sub> Laser for MALDI/TOFMS,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WE35 (2008).
- H. SAKAI, A. SONE, H. KAN and T. TAIRA**, “High Brightness Diode-Pumped Passively Q-Switched Nd:YAG Microchip Laser with Amplifier,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WE38 (2008).
- Y. SATO, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Novel Model of Thermal Conductivity for Optical Materials,” *The 6<sup>th</sup> Asia Pacific Laser Symposium (APLS 2008)*, 31Bp8 (2008).
- J. SAIKAWA, M. MIYAZAKI, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Tunable, Narrow-Bandwidth Difference Frequency Generation in ZnGeP<sub>2</sub> Crystals Pumped by a Large Aperture Periodically Poled Mg Doped LiNbO<sub>3</sub> Optical Parametric System,” *ILLMC2008*, 23-TP1-3 (2008).
- M. TSUNEKANE, T. INOHARA, A. ANDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Compact, High Peak Power, Passively Q-Switched Micro-Laser for Ignition of Engines,” *CLEO 2008*, CFJ4 (2008).
- Y. SATOH, Y. HIGASHI, M. HIROI, T. SUZUDO, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Over 10W Single-Pass Second Harmonic Green Light Generation with Periodically Poled MgO Doped Congruent LiNbO<sub>3</sub>,” *CLEO 2008*, CFK2 (2008).
- Y. PETIT, B. BOULANGER, P. SEGONDS, P. BRAND, C. FELIX, B. MENAERT, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Angular Quasi-Phase-Matching in MgO:PPLN,” *CLEO 2008*, CFK7 (2008).
- Y. OISHI, T. DASCALU, K. MIDORIKAWA and T. TAIRA**, “Thermally Induced Local-Depolarization in Thin YAG Ceramics for High-Power Lasers,” *CLEO 2008*, CFQ5 (2008).
- K. TOJO, N. ISHIGAKI, A. KADOYA, K. WATANABE, K. TOKUDA and T. TAIRA**, “Intra-Cavity Frequency Tripling in Actively Q-Switched Ceramic Nd:YAG Micro-Laser,” *CLEO 2008*, CThX3 (2008).
- S. HAYASHI, T. SHIBUYA, H. SAKAI, T. TAIRA, C. OTANI, Y. OGAWA and K. KAWASE**, “Palmtop Terahertz-Wave Parametric Generator with Wide Tunability,” *CLEO 2008*, CTuHH7 (2008).
- J. SAIKAWA, M. MIYAZAKI, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Narrow-Bandwidth Mid-IR Generation Based on a Large Aperture Periodically Poled Mg-Doped LiNbO<sub>3</sub> Optical Parametric Pump System,” *CLEO 2008*, CTuII4 (2008).
- Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Novel Model on Thermal Conductivity in Laser Media: Dependence on Rare-Earth Concentration,” *CLEO 2008*, CTuQ7 (2008).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Mg-Doped Congruent LiTaO<sub>3</sub> Crystal for Large-Aperture Quasi-Phase Matching Device,” *CLEO 2008*, CWG1 (2008).
- K. XU, P. LOISEAU, G. AKA, R. MAILLARD, A. MAILLARD and T. TAIRA**, “Nonlinear Optical Properties of  $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ ,” *3<sup>rd</sup> EPS-QEOD Europhoton Conference*, tUp.11 (2008).

**Y. PETIT, B. BOULANGER, P. SEGONDS, P. BRAND, C. FELIX, B. MENAERT, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Angular Quasi-Phase-Matching : A New Concept,” *3<sup>rd</sup> EPS-QEOD Europhoton Conference*, thp.20 (2008).

**M. TSUNEKANE, T. INOHARA, A. ANDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Compact and High-Brightness Passively Q-Switched Cr:YAG/Nd:YAG Laser for Ignition of Engines,” *3<sup>rd</sup> EPS-QEOD Europhoton Conference*, frob.2 (2008).

#### B-3) 総説，著書

**T. TAIRA and Y. SATO**, “Thermal Conductivity Model of Optical Materials,” *SPIE Defense & Security 2008*, 6952-13 (2008).

**T. TAIRA**, “Giant Micro Photonics,” *Rev. Laser Eng.* **36**, 109 (2008).

**T. TAIRA and Y. SATO**, “A General Model of a Thermal Conductivity for Optical Materials,” *Proc. SPIE*, **6952**, E-1~3 (2008).

平等拓範, 「光シンセサイザーをてのひらに——マイクロ固体フォトリクスの新展開——」, 「自然科学研究機構シンポジウム収録集 爆発する光科学の世界——量子から生命体まで——」(株)クパプロ, pp. 35-66 (2007).

**R. WON**, “Ceramic Future,” *Nat. Photonics* **2**, 216-217 (2008).

**D. G. ROWE**, “Lasers for Engine Ignition,” *Nat. Photonics* **2**, 515-517 (2008).

#### B-4) 招待講演

**T. TAIRA**, “Micro Solid-State Photonics for Brightness and Wavelength Converters,” Max-Planck-Institut fuer Quantenoptik, Munich (Germany), October 2007.

**T. TAIRA**, “Ceramic Microchip Lasers,” University of Applied Science, Munster (Germany), February 2008.

**T. TAIRA and Y. SATO**, “Thermal Conductivity Model of Optical Materials,” SPIE Defense & Security 2008, Orland (U.S.A.), March 2008.

**T. TAIRA**, “The Promise of Giant Micro-Photonics,” NIPS-JST International Workshop, Okazaki (Japan) April 2008.

**T. TAIRA**, “Ceramic Lasers and Ceramic-Crystal Lasers,” 4<sup>th</sup> International Workshop on Crystal Growth Technology (IWCGT-4), Beatenberg (Switzerland), May 2008.

**T. TAIRA**, “Ceramic Microchip Lasers,” 17<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop (LPHYS’08), NTNU, Trondheim (Norway), June-July 2008.

**T. TAIRA**, “High Brightness Ceramic Microchip Laser and its Application,” 4<sup>th</sup> Laser Ceramics Symposium (2008LCS), Shanghai (China), November 2008.

**T. TAIRA**, “Ceramic Lasers,” The 110<sup>th</sup> Microoptics Meeting, Microoptics News 26, Tokyo (Japan), December 2008.

#### 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).  
**NICOLAE 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).  
 秋山 順, 愛知県若手研究者奨励事業第2回「わかしゃち奨励賞(優秀賞)」(2008).  
 平等拓範, 第24回光産業技術振興協会櫻井健二郎氏記念賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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).  
 レーザー学会研究会委員 (1999–).  
 電気学会高機能全固体レーザと産業応用調査専門委員会幹事 (1998–2002).  
 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).  
 光産業技術振興協会光材料・応用技術研究会幹事 (2004–).  
 NEDO 評価委員 (2005).  
 レーザー学会評議員 (2005–).  
 レーザー学会「マイクロ固体フォトニクス」専門委員会主査 (2006–2009).

##### 学会の組織委員等

OSA, Advanced Solid-State Photonics (ASSP 2008), 国際会議プログラム委員会共同議長 (2007–2008).  
 OSA, Nonlinear Optics (NLO 2009), 国際会議プログラム委員会共同議長 (2008–2009).  
 CLEO/PacificRim 2009, 国際会議分科委員会共同議長 (2008–2009).  
 OSA, Advanced Solid-State Photonics (ASSP 2009), 国際会議プログラム委員会共同統括議長 (2008–2009).  
 LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001).  
 レーザー学会学術講演会プログラム委員 (2001, 2004, 2006).  
 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–).  
 23<sup>rd</sup> International Laser Radar Conference, 国際会議実行委員 (2005–2006).  
 Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics—ROMOPT 2006,” プログラム委員 (2005–2006).  
 CLEO, Nonlinear Optics Application, 国際会議分科委員 (2006–).  
 OSA, Nonlinear Optics, 国際会議プログラム委員 (2006–), グループ議長 (2008–).  
 3<sup>rd</sup> International Laser Ceramics Symposium, プログラム委員 (2006–2007).  
 APLS 2008, 国際会議プログラム委員 (2007–2008).  
 3<sup>rd</sup> EPS Europhoton Conference on Solid-State and Fiber Coherent Light Sources, 国際会議分科委員 (2007–2008).  
 レーザー学会学術講演会第28回年次大会実行委員会委員 (2007–2008).  
 レーザー・光波・マイクロ波国際会議 2008 (ILLMC2008) 国際学会諮問委員 (2007–2008).  
 International Workshop on Holographic Memories (IWHM) 2008, プログラム委員会委員 (2008).  
 OECC2008「CLEO Focus: Frontiers in Photonics」プログラム分科委員会委員 (2008).

応用物理学会日本光学会レーザーディスプレイ技術研究グループ 顧問 (2008-).

4th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Laser, 国際会議諮問委員 (2008-).

Int. Conf. " Micro- to Nano-Photonics II —ROMOPT 2009, "プログラム委員 (2008-2009).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員及び国際事業委員会書面審査員 (2008-2009).

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-).

日本学術振興会第130委員会委員 (2007-), 幹事 (2008-).

その他

愛知県産業労働部愛知県若手奨励賞審査員 (2007-).

日本原子力研究開発機構研究業績評価委員会委員 (2008).

#### B-8) 大学での講義, 客員

豊橋技術科学大学先端フォトニック情報メモリリサーチセンター, 客員教授, 2008年.

東京工業大学統合研究院, 統合研究院ソリューション研究教員, 2008年.

#### B-10) 競争的資金

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).

科学技術振興機構福井県地域結集型共同事業, 「光ビームによる機能性材料加工創成技術開発」サブグループ研究代表 平等拓範 (2000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-2006年).

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).

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業, 「イオン化光源としてのマイクロチップレーザーの開発」再委託(研究代表 東京工業大学) (2007年-).

若手研究(B), 「マグネシウム添加タンタル酸リチウムを用いた高効率・高出力中赤外レーザー発生」石月秀貴 (2007年-2008年).

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業，育成ステージ，「車載型マイクロレーザ点火エンジンの低燃費・高出力特性の実証研究」研究リーダー，平等拓範(シーズ育成プロデューサ (株)日本自動車部品総合研究所 )(2008年-)。

#### B-11) 産学連携

- (株)島津製作所，「小型高輝度UV光源の研究」平等拓範(2008年)。
- (株)コンボン研究所，「マイクロ固体フォトニクスの基礎研究」平等拓範(2008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(2008年)。
- (株)リコー，「側面励起型小型高出力レーザ光源の研究」平等拓範(2008年)。
- 共栄社化学(株)「超短パルスレーザを使ったホログラム記録」平等拓範(2008年)。
- (株)日本自動車部品総合研究所，「中赤外 4.3  $\mu$ m CW レーザの研究」平等拓範(2008年)。
- 三菱電機(株)情報技術研究所，「導波路型レーザ用固体レーザ材料の研究」平等拓範(2008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。すでに，マイクロ固体フォトニクスは，医療，バイオ，エネルギー，環境，ディスプレイ，光メモリ分野での展開が図られつつある。一方で，コヒーレントX線からテラヘルツ波発生，超高速レーザの極限であるアト秒発生，さらには量子テレポーテーション等の光科学の最先端分野も，このキーワードで深化しつつあり，その学術的拠り所としての基盤構築が必要な時期となっている。

## 極限精密光計測研究部門（分子制御レーザー開発研究センター）

松 本 吉 泰（教授）（2003 年 4 月 1 日～2007 年 3 月 31 日）<sup>＊）</sup>

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) 金属表面上での反応の時間・空間発展に関する研究
- c) 和周波顕微分光による埋もれた界面の構造とダイナミックスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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による金属表面上に吸着した原子の振動核波束のダイナミックスの研究の一環として，本年度は Cu(111) 表面におけるアルカリ金属吸着系（Na，K，Cs）について系統的な測定を行った。特に，K/Cu(111) 吸着系について詳しい実験を行った。この系では被覆率増大に伴って六方晶形の超構造が圧縮され，基本的には下地とは整合しない構造をとっているため，Na/Cu(111) とは異なり吸着サイトはさまざまである。このような不均一な吸着サイトにもかかわらず，観測された K-Cu 伸縮振動モードはほとんど Cu のバルクフォノンと結合せず，また，その位相緩和は Na に比べて遅いことが判明した。この結果，K-Cu 伸縮振動が下地のモードと非常に弱く結合していることが明らかとなった。
- b) 表面反応は不均一反応の典型的な例であり，巨視的に平均化された反応速度論的な知見と共に，どのように空間的に反応が進行するかを研究することが必要である。本研究課題では，Ag(110) 表面上に準備した擬一次元化合物である AgO 鎖が CO との反応において鎖端の反応効率が著しく高いという実験結果の原因を明らかにするために，AgO 鎖の鎖端の構造と AgO 鎖の鎖長分布の温度依存性について密度汎関数法とモンテカルロシミュレーションを用いて研究を行った。その結果，鎖端は O 末端である可能性が高く，また，鎖間の遠距離反発力が鎖長分布と表面での AgO 鎖の配置にとって重要な役割を果たしていることがわかった。
- 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である。本年度は，ペンタセンを用いた有機電界効果トランジスターにおける有機半導体・誘電体界面における和周波分光を行った。その結果，ゲート電圧を印可することにより和周波発生が著しく増強されることを見だし，これが注入されたキャリアの局所電場に由来するものであることを明らかにした。

B-1) 学術論文

I. NAKAI, Y. MATSUMOTO, N. TAKAGI and S. OKAZAKI, "Structure and Thermal Fluctuation of One-Dimensional AgO Chains on Ag(110) Surfaces Studied with Density Functional Theory and Monte Carlo Simulations," *J. Chem. Phys.* **129**, 154709 (8 pages) (2008).

B-4) 招待講演

松本吉泰，「超高速非線形分光による吸着種振動ダイナミックスの観測」レーザー学会第28回年次大会，名古屋，2008年1月。

松本吉泰，「非線形分光で観る表面・界面の分子の構造とダイナミックス」マイクロ化学懇話会，京都，2008年6月。

Y. MATSUMOTO, "Excitation mechanism and decay dynamics of coherent phonons at metal surfaces adsorbed by alkali-metal atoms," The 6th Conference on Ultrafast Surface Dynamics, Kloster Banz (Germany), July 2008.

B-6) 受賞, 表彰

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

松本吉泰, 日本化学会学術賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1993–1994).

日本化学会近畿支部代議員 (2008–).

学会の組織委員等

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51回岡崎コンファレンス組織委員 (1994).

IMS International Conference 組織委員 (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).

表面・界面スペクトロスコープ2008幹事 (2008).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術参与 (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–).

競争的資金等の領域長等

総合研究大学院大学グループ研究「光科学の新展開」研究代表 (1997–1999).

その他

総合研究大学院大学光科学専攻長 (1999–2001).

総合研究大学院大学先導科学研究科科長 (2001–2005).

#### B-10) 競争的資金

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).

特定領域研究(A),「表面フォノンによる表面反応制御機構の解明」松本吉泰 (2007年).

特定領域研究(A),「表面反応ダイナミクスにおける電子 - 格子相互作用の役割の解明」松本吉泰 (2008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、表面第2高調波発生、赤外・可視和周波発生分光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、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コピーの手法を新たに開発したので、これを埋もれた界面に応用し、従来では観測が困難であった埋もれた界面における分子構造や電荷ダイナミクスを明らかにする。

\* ) 2007年4月1日京都大学大学院理学研究科教授、分子科学研究所教授兼任

## 6-4 物質分子科学研究領域

### 電子構造研究部門

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) 金属と炭素によるナノ構造体の創成とその機能発現（金属アセチリド化合物を用いた機能性物質の創成）
- b) 炭素 - 金属結合を持つ有機エチ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・金属ドット列
- c) アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属アセチリドを用いて，芳香族 2 次元縮合シートであるグラフェンで出来たナノセル積層体を 1 段階の反応で合成する事は，基礎科学的にも応用の面に於いても極めて重要な課題であった。電池の負極などに用いられる炭素電極は，電気的には連続的でない炭素粒子の圧着体として制作されるために大きな抵抗が問題となっていた。ところが，銀アセチリドはこの問題に革新的な解決法をもたらした。即ち，銀アセチリドを超音波を用いた合成法によって，サブミリの大きさのナノ樹状結晶として析出させ，急激な加熱刺激によってこの樹状形状を保ったまま内部の銀を突沸噴出させ，銀蒸気にふれた炭素は膨れ広がって化学的に安定な最薄のグラフェン壁となり，メソ多孔性炭素ナノ樹状体 (MCND) を生成させることに成功した。これは，BET 表面積が  $1600 \sim 1760 \text{ m}^2/\text{g}$ ，窒素ガスの分圧が 0.95 に於ける吸着量は  $2,000 \text{ mL/g}$  と極めて大きな値を示した。ラマンスペクトルはナノサイズの単層グラフェンと一致した。最も重要なことは，これが数百ミクロンの範囲で 1 体であり電導性が高く，大電流を流しても発熱が少なく電気容量が極めて少ないことである。これは，これまで例がなかった革新的新物質であり，無数のグラフェン壁を持った空孔中に様々な金属や合金のナノ結晶を成長させると大表面の金属反応サイトが反応や電子移動の場として出現する。スーパーキャパシタとしての性能は，これまでのものより各段に優れた性能を発揮している。現在，様々な機能を発現する金属内包 MCND の開発とその物性研究を展開している。一方，炭素被覆銅ナノケーブルから合成されるアモルファス炭素 / 銅ハイブリッドナノ構造体は，数重量 % の水素吸蔵能力がある事が判って来た。現在，水素吸蔵機構の解明によって更にこの性能を向上させる研究が進行している。
- b) 銀 - フェニルエチル超長クラスター分子のワイヤー結晶のサイズを，溶媒分子のサイズを変えることによって制御し，このワイヤーに光を照射すると銀原子が粒子状に析出して疑似 1 次元銀ドット列を簡便に作成することが出来るが，ラマン分光によって銀ナノ粒子の表面が電気二重層構造になっている事，マトリックスの脱水素化が進行し炭素物質に変化し，一層電気伝導度が高くなっている事が明らかになった。
- c)  $[\text{Mn}_2(\text{Saloph})_2(\text{OH})]$   $[\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{CH}_3\text{CN})_2$  という新規強磁性体を合成し， $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]^-$  アニオン間の強磁性相互作用が平面上垂直的配置に起因していることを明らかにした。

- d) 金属陽イオンの水和錯体は生体内でも重要な機能を発現するが、その水和構造は中心となる金属イオンの電子構造によって大きな違いを見せる。 $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 3-8$ ) の分子線赤外光励起光解離スペクトルをクラスターサイズを選別して測定したところ、銀イオンは4個のアンモニア分子を第1配位圏に等価に配置した四面体構造を取り、これがより多くのアンモニア分子を第2配位圏以降に付加する骨格錯体として共通の構造となる事が明らかになった。a) の課題において銀アセチリドをアンモニア水溶液中の銀イオンから合成するが、この中に於いても銀イオンは同様の骨格錯体構造をとって安定となるが、アセチレン分子が陰イオ的な状態となってアセチリドが生成すると結論される。

#### B-1) 学術論文

- K. JUDAI, S. NUMAO, A. FURUYA, J. NISHIJO and N. NISHI, "Increased Electric Conductance through Physisorbed Oxygen on Copper Nanocables Sheathed in Carbon," *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **130**, 1142–1143 (2008).
- B. -H. BOO, S. -J. KIM, M. -H. LEE and N. NISHI, "Molecular Structures and Energies of Low-Lying  $\text{Li}_x\text{Si}_x$  ( $x = 1-4$ ) Clusters: Comparison with  $\text{Li}_xC_x$  ( $x = 1, 2, 4$ ) Clusters," *Chem. Phys. Lett.* **453**, 150–154 (2008).
- K. YAMAMOTO, S. IWAI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI, "Strong Optical Nonlinearity and its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).
- K. HINO, R. SHINGAI, T. MORITA, K. TOKU, T. KITANO, H. YOSHIKAWA, H. NAKANO and N. NISHI, "Size Distribution of Gold Nanoparticles Covered with Thiol-Terminated Cyanobiphenyltype Liquid Crystal Molecules Studied with Small-Angle X-Ray Scattering and TEM," *Chem. Phys. Lett.* **460**, 173–177 (2008).
- K. INOUE, K. OHASHI, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Coordination Structures of the Silver Ion: Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 3-8$ )," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3052–3062 (2008).

#### B-4) 招待講演

- 西 信之, "Structure and Functions of Nanomaterials produced from Metal Acetylides: NanoCrystals, NanoWires, NanoSheets, NanoSponge, and Carbon NanoDendrites," The 9th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, 2008年1月.
- 西 信之, 「水溶液系に於ける会合性分子のミクロな相分離について: 混合と分離の原則」サントリー水科学研究所, 2008年2月.
- 西 信之, 「金属アセチリドを用いた機能性ナノ構造体の創成」新日鉄化学総合研究所, 2008年7月.

#### B-5) 特許出願

- 特願 2008-120233, 「炭素ナノ構造体を用いたキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 水内和彦, 2008年.
- 特願 2008-281741, 「水素吸蔵ナノワイヤ, 及び水素吸蔵ナノワイヤの製造方法」西 信之, 十代 健, 水内和彦, 2008年.
- 特願 PCT/JP2008/072330, 「金属内包樹状炭素ナノ構造物, 炭素ナノ構造体, 金属内包樹状炭素ナノ構造物の作製方法, 炭素ナノ構造体の作製方法, 及びキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 十代 健, 西條純一, 水内和彦, 2008年.

#### B-6) 受賞, 表彰

- 西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).  
西條純一, 日本化学会優秀講演賞 (2007).  
十代 健, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).  
沼尾茂悟, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

九州大学理学部運営諮問委員 (2007.4–2009.3).

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委員 (2008–2009).

日本学術振興会グローバルCOE プログラム委員会専門委員.

「元素戦略プロジェクト」における審査検討会委員 (2008–2009).

学会誌編集委員

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

競争的資金等の領域長等

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 (2002–2006).

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-10) 競争的資金

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).

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).

若手研究(B), 「銅アセチリド分子の自己組織化を用いたナノワイヤー合成法の確立と応用展開」十代 健 (2005年–2007年).

基盤研究(B), 「新規な金属原子単層担持グラファイト性多孔質ナノカーボンの創成」西 信之 (2008年–2010年).

若手研究(B), 「アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発」西條純一 (2008年–2010年).

#### C) 研究活動の課題と展望

金属アセチリドの研究の中から, その大きな発熱性を利用して金属を突沸によって系外に排出し, グラフェン壁で出来た炭素ナノ樹状構造体(MCND)を作るという手法を開発した。これは, ガス吸着体としてばかりでなく, 全体が1体となっており, グラファイト構造に富むために, スーパーキャパシタや各種2次電池, 燃料電池の電極として活用されることが期待される全く新しい炭素構造体である。このグラフェン壁で出来たナノセルの中で, 金属ナノ粒子を小さな出入り口からは脱出出来なくなるまで成長させると, 全てのナノ結晶表面を安定に露出させ, 気相ガス分子や溶媒中のイオン種や反応性分子と相互作用出来るようになる。即ち, MCNDの持つ膨大な表面積に近い表面が活性となり, 且つ, 樹状体の持つ気体や液体の高い透過性を最大限に活かした高効率の反応場, 電極電荷移動・蓄積場を構築出来る。これは, 水素や酸素吸蔵体ばかりでなく, イオン2次電池や金属空気電池等の高出力電極としても極めて有用であると期待される。更に, 膨大な表面で発現される金

属素子としての新しい物性機能を開拓して行きたい。

スーパークラスター研究の究極である、金属エチニル超超クラスター分子の研究も、芳香属分子の無限スタック構造が実現しているために様々なモディフィケーションによって電子構造的にも興味深い分子系が構築できそうである。特に、電導性や磁性に焦点を当てて、この分子から生成する金属ナノ粒子配列系の研究を進めて行きたい。

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の表面磁性
- b) 一光子・二光子紫外光電子磁気円二色性および光電子顕微鏡法の方法論開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。当研究室では，実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 法に加え，UVSOR-II BL4B を用いた高磁場極低温 X線磁気円二色性法 (XMCD) を用いて，様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行ってきた。今年度は，Cu(001) 表面上にエピタキシャル成長させた強磁性 FeN 薄膜の STM，LEED/IV による構造評価と XMCD による磁気特性評価など共同研究も含めて多彩に検討を進めた。
- b) 一昨年度に我々が発見した，光エネルギーを仕事関数しきい値付近に合わせることで紫外磁気円二色性感度が 10% [ 試料は 12 原子層 Ni/Cu(001) 垂直磁化膜 ] にも達するという現象に基づいて，紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発してきた。昨年度末に納入された深紫外レーザー (Ti:sapphire レーザー 3,4 倍波，210–310 nm) を用いることでほぼ完成した。今年度はこれまで全く検討されていない二光子紫外光電子磁気円二色性法の検討を行った。やはり仕事関数近傍で同じ試料に対し 7% もの大きな円二色性が観測でき，さらには入射角 45° 程度では 28% にも達した。垂直磁化膜において斜入射で磁気円二色性感度が向上することは大変興味深く，また光電子顕微鏡観測にも非常に好都合な現象であり，今後の発展がおおいに期待できる成果であった。

B-1) 学術論文

**T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, Y. MATSUMOTO and T. YOKOYAMA**, “Enhancements of Spin and Orbital Magnetic Moments of Submonolayer Co on Cu(001) Studied by X-Ray Magnetic Circular Dichroism Using a Superconducting Magnet and a Liquid He Cryostat,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2132–2136 (2008).

**D. MATSUMURA, T. NAKAGAWA, H. WATANABE, H. ABE, K. AMEMIYA, T. OHTA and T. YOKOYAMA**, “Magnetization Process of Co/Pd(111) Thin Films: Chemisorption-Induced Spin Reorientation Transition,” *Surf. Sci.* **602**, 1999–2003 (2008).

**Y. ITO, A. MIYAZAKI, K. FUKUI, S. V. VEETIL, T. YOKOYAMA and T. ENOKI**, “Pd Nanoparticle Embedded with Only One Co Atom Behaves as a Single-Particle Magnet,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 103701 (4 pages) (2008).

**X. D. MA, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, M. PRZYBYLSKI, F. M. LEIBSLE and T. YOKOYAMA**, “Magnetic Properties of Self-Assembled Co Nanorods Grown on Cu(110)-(2×3)N,” *Phys. Rev. B* **78**, 104420 (9 pages) (2008).

**Y. TAKAGI, K. HANAI, H. HOSOKAWA, H. ISHIBASHI, T. ISHIKAWA, A. SAITO, Y. KUWAHARA and Y. TAGUCHI**, “Roughening Surface of Layered Manganite  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  by Scanning Tunneling Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 6456–6458 (2008).

Y. TAKAGI, K. NAKATSUJI, Y. YOSHIMOTO, T. IIMORI, K. YAJI, K. TOMATSU, Y. HARADA, T. TAKEUCHI, T. TOKUSHIMA, Y. TAKATA, S. SHIN, T. ISHIKAWA and F. KOMORI, “Soft X-Ray Emission Spectroscopy of Co Nanoislands on a Nitrogen-Adsorbed Cu(001) Surface,” *Surf. Sci.* **602**, L65–L68 (2008).

A. SAITO, Y. TAKAGI, K. TAKAHASHI, H. HOSOKAWA, K. HANAI, T. TANAKA, M. AKAI-KASAYA, Y. TANAKA, S. SHIN, T. ISHIKAWA, Y. KUWAHARA and M. AONO, “Nanoscale Elemental Identification by Synchrotron-Radiation Based Scanning Tunneling Microscopy,” *Surf. Interface Anal.* **40**, 1033–1036 (2008).

K. NAKATSUJI, Y. YOSHIMOTO, D. SEKIBA, S. DOI, T. IIMORI, K. YAGYU, Y. TAKAGI, S. OHNO, H. MIYAOKA, M. YAMADA and F. KOMORI, “Electron Correlation Effects in Co Nanoscale Islands on a Nitrogen-Covered Cu(001) Surface,” *Phys. Rev. B* **77**, 235436 (8 pages) (2008).

K. NAKATSUJI, T. IIMORI, Y. TAKAGI, D. SEKIBA, S. DOI, M. YAMADA, T. OKUDA, A. HARASAWA, T. KINOSHITA and F. KOMORI, “Surface Restructuring Process on a Ag/Ge(001) Surface Studied by Photoelectron Spectroscopy,” *Appl. Surf. Sci.* **254**, 7638–7641 (2008).

I. YAMAMOTO, M. MIKAMORI, R. YAMAMOTO, T. YAMADA, K. MIYAKUBO, N. UENO and T. MUNAKATA, “Resonant Two-Photon Photoemission Study of Electronically Excited States at the Lead Phthalocyanine/Graphite Interface,” *Phys. Rev. B* **77**, 115404 (6 pages) (2008).

I. YAMAMOTO, N. MATSUURA, M. MIKAMORI, R. YAMAMOTO, T. YAMADA, K. MIYAKUBO, N. UENO and T. MUNAKATA, “Imaging of Electronic Structure of Lead Phthalocyanine Films Studied by Combined Use of PEEM and Micro-UPS,” *Surf. Sci.* **602**, 2232–2237 (2008).

#### B-3) 総説，著書

T. YOKOYAMA, T. NAKAGAWA and Y. TAKAGI, “Magnetic Circular Dichroism for Surface and Thin Film Magnetism: Measurement Techniques and Surface Chemical Applications,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **27**, 449–505 (2008).

#### B-4) 招待講演

中川剛志, 「レーザー誘起光電子による磁気二色性とドメイン観察」日本物理学会第63回年次大会シンポジウム「反転対称性の破れた表面におけるスピンと軌道」大阪, 2008年3月.

高木康多, 「走査トンネル顕微鏡を用いたキャリア注入によるGe(001)表面構造変化の研究」日本物理学会第63回年次大会若手奨励賞受賞記念講演, 大阪, 2008年3月.

#### B-6) 受賞，表彰

中川剛志, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

高木康多, 日本物理学会 第2回若手奨励賞受賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

日本学術振興会科学研究補助金学術創成研究費評価委員 (2008).

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 (2001.1-2007.12).

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).

#### 学会の組織委員等

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 (1998-2008).

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).

#### 競争的資金等の領域長等

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).

#### その他

文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業「ナノテクノロジーネットワーク」中部地区ナノテク総合支援: ナノ材料創製加工と先端機器分析」拠点長 (2007-2011).

#### B-8) 大学での講義, 客員

理化学研究所播磨研究所( RIKEN/SPring-8 )協力研究員, 2007年9月-.( 高木康多 )

#### B-10) 競争的資金

萌芽研究, 「レーザー誘起磁気円二色性STM の開発」横山利彦 (2008年-2009年).

基盤研究(A), 「フェムト秒時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2007年-2009年).

若手研究(A), 「磁性薄膜でのレーザー光電子による偏光可変・多光子磁気二色性と光電子顕微鏡の研究」中川剛志 (2007年-2009年).

若手研究(B), 「半導体表面のドーパントの元素識別 - 放射光STM を用いて - 」高木康多 (2007年-2009年)

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).

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).

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).

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).

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(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).

#### C) 研究活動の課題と展望

2002 年 1 月着任以降,磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁氣的性質,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目指し,超高真空表面磁気光学 Kerr 効果法,高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR 利用),磁氣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などの手法を展開している。また,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,さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し,極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。

佃 達 哉 ( 准教授 ) ( 2000 年 1 月 1 日 ~ 2007 年 9 月 30 日 )<sup>\*</sup>

A-1) 専門領域：物理化学，クラスター化学

A-2) 研究課題：

- a) 有機保護金クラスターの触媒機能の探索・解明
- b) 有機保護金属クラスターの精密合成と構造評価

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相金属クラスターの構造と反応素過程の相関を念頭におきながら，合理的な指針に基づいた高活性金属クラスター触媒の開発を目指している。ポリビニルピロリドン (PVP) 保護金クラスターの電子状態とアルコールの空気酸化に対する触媒活性の相関を調べた。その結果，PVP からの電子供与によって微小金クラスター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。マイクロミキサーを利用して粒径 1 nm 程度の単分散金クラスター触媒を合成し，これがアルコール空気酸化に対して高い活性を示すことを明らかにした。サイズ規定された配位子保護金クラスターを前駆体とする担持金触媒の合成法を開発した。
- b) 化学組成が厳密に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。チオラート保護金クラスターの組み立て原理を解明することを目指して， $\text{Au}_{38}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{24}$  や  $\text{Au}_{144}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{59}$  などの幾何構造を X 線回折法を用いて調べた。

B-1) 学術論文

**Y. MURASE, T. KITAGAWA, M. IMAMURA, A. TANAKA, H. YASUDA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA, S. UEDA, Y. YAMASHITA, H. YOSHIKAWA and K. KOBAYASHI**, “Electronic Structure of Dendrimer-Au Hybrid Nanoparticle: Hard X-Ray Photoemission Study,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 169–172 (2008).

**N. K. CHAKI, Y. NEGISHI, H. TSUNOYAMA, Y. SHICHIBU and T. TSUKUDA**, “Ubiquitous 8 and 29 kDa Gold: Alkanethiolate Cluster Compounds: Mass-Spectrometric Determination of Molecular Formulas and Structural Implications,” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8608–8610 (2008).

**E. S. SHIBU, M. A. HABEED MUHAMMED, T. TSUKUDA and T. PRADEEP**, “Ligand Exchange of  $\text{Au}_{25}\text{SG}_{18}$  Leading to Functionalized Gold Clusters: Spectroscopy, Kinetics and Luminescence,” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12168–12176 (2008).

**F. S. HAN, M. HIGUCHI, T. IKEDA, Y. NEGISHI, T. TSUKUDA and D. G. KURTH**, “Luminescence Properties of Metallo-Supramolecular Coordination Polymers Assembled from Pyridine Ring Functionalized Ditopic Bis-Terpyridine and Ru(II) Ion,” *J. Mater. Chem.* **18**, 4555–4560 (2008).

**H. TSUNOYAMA, N. ICHIKUNI and T. TSUKUDA**, “Microfluidic Synthesis and Catalytic Application of PVP-Stabilized, ~1 nm Gold Clusters,” *Langmuir* **24**, 11327–11330 (2008).

B-3) 総説，著書

佃 達哉, 「原子数を制御した金属ナノ粒子・クラスター」 「ナノ粒子の創製と応用展開」 米澤徹編, フロンティア出版, pp. 110–117 (2008).

角山寛規, 佃 達哉, 「ポリマー保護金クラスターのサイズ選択合成と水中触媒作用」*ナノ学会会報* **6**, 61–66 (2008).

佃 達哉, 「チオラートによる金クラスターの安定化のメカニズム: staple (ホッチキス針) 型界面の形成」*化学と工業* **61**, 868–869 (2008).

佃 達哉, 「金属ナノクラスターのキラリティー」*化学* **63**, 72–73 (2008).

#### B-4) 招待講演

佃 達哉, 「有機保護金クラスターのサイズ選択合成と触媒作用」PF 研究会「時間分解 XAFS 研究の動向と展望」つくば, 2008 年 3 月.

佃 達哉, 「魔法組成配位子保護金クラスターの合成と構造・物性」2008 年春季第 55 回応用物理学会, 船橋, 2008 年 3 月.

T. TSUKUDA, “In Search of Magic Au:SR Cluster Compounds,” ISMPC, Jyväskylä (Finland), September 2008.

T. TSUKUDA, “Ligand-Protected Gold Clusters—Synthesis, Structures, and Stabilities—,” ISSPIC 14, Valladolid (Spain), September 2008.

佃 達哉, 「ポリマー保護金クラスターの空気酸化触媒活性——サイズ依存性とその起源」第 102 回触媒討論会, 名古屋, 2008 年 9 月.

T. TSUKUDA, “Ligand-Protected Gold Clusters—Synthesis, Structures, and Stabilities—,” FACSS 2008, Reno (U.S.A.), September 2008.

佃 達哉, 「有機保護金クラスターの合成と触媒への展開」ナノ統合拠点分子科学 WG 連続研究会「元素戦略・ナノクラスター連続研究会」岡崎, 2008 年 12 月.

佃 達哉, 「有機保護金クラスターの構造と安定性」放射光 / 表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム・第 4 回放射光表面部会シンポジウム, 札幌, 2008 年 12 月.

#### B-6) 受賞, 表彰

佃 達哉, 第 11 回井上研究奨励賞 (1995).

角山寛規, 第 16 回日本 MRS 学術シンポジウム奨励賞 (2005).

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).

根岸雄一, 第 1 回 PCCP Prize (2007).

根岸雄一, 第 57 回日本化学会進歩賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (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 (2005–2007).

学会の組織委員等

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，大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術調査官 (2005–2007).

学会誌編集委員

「ナノ学会会報」編集委員 (2003–2004).

*Chemistry Letters*, Associate Editor (2008–).

#### B-10) 競争的資金

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

高分子保護金クラスターの電子構造と酸化触媒活性の相関を調べていくなかで，気相金クラスターの場合と多くの類似点があることを実感した。今後は，金属クラスター自体の性質を理解し，その特質を生かすための合理的な設計指針に基づいて触媒を開発することによって，モデル系と実在系のギャップを埋めていきたい。

\* ) 2007 年 10 月 1 日北海道大学触媒化学研究センター教授，分子科学研究所教授兼任

唯 美津木 ( 准教授 ) ( 2008 年 10 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：触媒化学，物理化学，錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) 触媒反応の選択制御を意図した新規高活性構造の創出
- b) ゼオライト担持 Re 触媒によるベンゼンと酸素からのフェノール一段合成
- c) 時間分解 XAFS による触媒反応過程の動的構造解析による構造速度論の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 酸化物固体表面に金属錯体や有機官能基を固定化し，触媒活性構造へと選択的に変換することで，表面特異的な高活性構造を分子レベルで作分けすることに成功した。特に，シリカ表面に固定化した Ru 単核錯体の配位子を紫外光照射によって選択的に脱離させ触媒活性構造を作り出す新しい活性構造形成法を見出し，生成した配位不飽和活性種が酸素を酸化剤としたアルカン類の選択酸化に触媒活性を有することを明らかにした。
- b) ベンゼンと酸素からのフェノール一段合成に世界最高の触媒性能を示す HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒の触媒活性構造を各種分光法，及び in-situ XAFS 測定により決定した。実用レベルに到達する触媒活性の向上を実現するために第二金属の添加効果を検討し，HZSM-5 担持 Re-Pt 触媒がベンゼン転化率 30%，フェノール選択性 90% という驚異的な触媒性能を示すことを見出した。
- c) 燃料電池作動過程における Pt ナノ粒子の in-situ 時間分解 XAFS 測定を実現し，電極反応進行時の Pt ナノ触媒の構造変化をリアルタイム計測することに成功し，カソード電極表面の反応機構を明らかにした。また，担持バナジウム酸化物触媒のアルコール酸化反応過程の in-situ 時間分解 DXAFS 測定を行い，アルコールによるバナジウムの還元過程，酸素による酸化過程におけるバナジウム種の構造変化の速度定数を算出することに成功した。

B-1) 学術論文

**T. SASAKI, M. TADA, C. ZHONG, T. KUME and Y. IWASAWA**, “Immobilized Metal Ion-Containing Ionic Liquids: Preparation, Structure and Catalytic Performances in Kharasch Addition Reaction and Suzuki Cross-Coupling Reactions,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **279**, 200–209 (2008).

**K. MOTOKURA, M. TOMITA, M. TADA and Y. IWASAWA**, “Acid-Base Bifunctional Catalysis of Silica-Alumina-Supported Organic Amines for Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions,” *Chem. Eur. J.* **14**, 4017–4027 (2008).

**M. L. KANTAM, U. PAL, B. SREEDHAR, S. BHARGAVA, Y. IWASAWA, M. TADA and B. M. CHOUDARY**, “Aerobic Alcohol Oxidation by Ruthenium Species Stabilized on Nanocrystalline Magnesium Oxide by Basic Ionic Liquids,” *Adv. Synth. Catal.* **350**, 1225–1229 (2008).

**M. TADA, K. MOTOKURA and Y. IWASAWA**, “Conceptual Integration of Homogeneous and Heterogeneous Catalyses,” *Top. Catal.* **48**, 32–40 (2008).

**K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA**, “Acid-Base Bifunctional Catalytic Surfaces for Nucleophilic Addition Reaction,” *Chem.–Asian J.* **3**, 1230–1236 (2008).

**K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA**, “Cooperative Catalysis of Primary and Tertiary Amines Immobilized on Oxide Surface for One-Pot C–C Bond Forming Reactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9230–9235 (2008).

**M. TADA, Y. AKATSUKA, Y. YANG, T. SASAKI, M. KINOSHITA, K. MOTOKURA and Y. IWASAWA**, “Photoinduced Reversible Structural Transformation and Selective Oxidation Catalysis of Unsaturated Ruthenium Complexes Supported on SiO<sub>2</sub>,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9252–9255 (2008).

#### B-3) 総説，著書

唯美津木，「固定化触媒の調製法」『触媒便覧』講談社サイエンティフィック，pp. 287–290 (2008).

唯美津木，岩澤康裕，「金属錯体を用いた表面上の3次元活性構造の構築と触媒作用」『表面』**33**, 267–283 (2008).

唯美津木，「サイズと形の違うPt ナノ粒子を作り分ける」『化学』**63**, 63–64 (2008).

**T. E. MUELLER, K. HULTZSCH, M. YU, F. FOUBELO and M. TADA**, “Hydroamination: Direct Addition of Amines to Alkenes and Alkynes,” *Chem. Rev.* **108**, 3795–3892 (2008).

#### B-4) 招待講演

唯美津木，「表面の精密設計による触媒機能創出と動的構造解析」第101回半導体表面化学セミナー，東京，2008年1月.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Utrecht University, Utrecht (Netherlands), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Netherlands), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Technische Universität München, München (Germany), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, CNRS-CPE Lyon, Lyon (France), February 2008.

**M. TADA**, “Advanced Catalyst Design and In-situ Characterization of Metal-Complex Catalysts at Oxide Surfaces,” GCOE Lectureship, Paris University 6 Pierre & Marie Curie, Paris (France), February 2008.

唯美津木，「表面を媒体とした高活性金属錯体触媒設計と反応機構解明」第2期菅野シンポジウム(第4回) 東京，2008年3月.

唯美津木，「In-situ 時間分解 XAFS による実高活性触媒のダイナミック構造解析」第25回PF シンポジウム，つくば，2008年3月.

唯美津木，「ダイナミック XAFS による燃料電池触媒のリアルタイム解析」第63回日本物理学会年次大会，大阪，2008年3月.

唯美津木，「選択触媒機能創出を目指した表面を媒体とする高活性金属錯体の構築と反応機構解明」第88回日本化学会春季年会(日本化学会進歩賞受賞講演) 東京，2008年3月.

**M. TADA**, “Reaction Mechanism of Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen on Re<sub>10</sub>N<sub>2</sub>-Cluster/HZSM-5 Catalysts,” 235<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans (U.S.A.), April 2008.

**M. TADA**, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub> on a Novel Supported Re Catalyst,” ULP-JSPS Joint Forum on Frontiers in Biology/Chemistry/Physics, Strasbourg (France), May 2008.

**M. TADA**, “Novel Molecularly-Organized Materials for O<sub>2</sub> Activation in Catalysis,” 2008 Gordon Research Conference on Catalysis, New London (U.S.A.), June 2008.

**M. TADA**, “In-situ Time-resolved XAFS Study on Reaction Dynamics of Pt/C Cathode Catalysts in Fuel Cell,” International Symposium on Creation and Control of Advanced Selective Catalysis as the Celebration of 50<sup>th</sup> Anniversary of the Catalysis Society of Japan (ICC 14 Pre-Symposium), Kyoto, July 2008.

**M. TADA**, “Active Structure and Dynamic Mechanism for Direct Phenol Synthesis from Benzene and O<sub>2</sub> on a Novel Re<sub>10</sub>(N)<sub>2</sub>-Cluster/HZSM-5 Catalyst,” 14<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Seoul (Korea), July 2008.

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS による触媒活性構造の動的解析」第11回 XAFS 討論会, 姫路, 2008年 8月.

唯美津木, 「担持 Re 触媒によるベンゼンからのフェノール直接合成」第102回触媒討論会, 名古屋, 2008年 9月.

**M. TADA**, “SiO<sub>2</sub>-Supported Coordinatively-Unsaturated Ru-Complex Catalysts Highly Active for Selective Oxidation Using O<sub>2</sub>,” 7<sup>th</sup> China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Sapporo, October 2008.

唯美津木, 「触媒表面反応の動的解析」第28回表面科学講演大会, 東京, 2008年 11月.

#### B-5) 特許出願

特願 2008-098460, 「ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法」岩澤康裕, 唯美津木, 王林勝, 及川隆(国立大学法人東京大学, 三井化学(株)) 2008年.

#### B-6) 受賞, 表彰

**M. TADA**, 3<sup>rd</sup> International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

**M. TADA**, 18<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting Kokes Travel Award (2003).

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

**M. TADA**, 5<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis Best Oral Presentation Award (2005).

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

**M. TADA**, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

唯美津木, 東京大学グローバルCOE 若手海外レクチャーシップ賞 (2008).

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会関東地区幹事 (2005).

触媒学会代議員 (2006).

触媒学会若手会代表幹事 (2006).

触媒学会有機金属研究会世話人 (2007–).

## 学会の組織委員等

International COE Symposium for Young Scientists on Frontiers of Molecular Science 組織委員会委員 (2006).

第22回日本放射光学会年会実行委員会委員 (2007–2008).

## B-10) 競争的資金

特別研究員奨励費, 「表面モレキュラーインプリンティング法による不斉金属錯体触媒の構築と不斉触媒作用」 唯美津木 (2003年–2004年).

若手研究(B), 「モレキュラーインプリンティングマンガン錯体触媒の表面設計と不斉光酸化反応の制御」 唯美津木 (2005年–2006年).

特定領域研究(公募研究)「配位空間の化学」, 「固定化金属錯体の不斉自己組織化を利用した多機能不斉触媒空間の構築と触媒反応制御」 唯美津木 (2006年–2007年).

特定領域研究(計画研究)「協奏機能触媒」, 「表面を媒体とする選択酸化触媒機能の創出と高度反応制御に関する研究」 唯美津木 (2006年–2009年).

若手研究(A), 「ベンゼン及び炭化水素類の高選択酸化反応を実現する担持レニウムクラスター触媒の開発」 唯美津木 (2008年–2011年).

## B-11) 産学連携

日産自動車(株)総合研究所, 「XAFS法を用いた白金触媒表面の電子状態・構造解析」 唯美津木 (2008年).

三井化学(株)触媒科学研究所, 「炭化水素類の選択酸化触媒の開発研究」 岩澤康裕, 唯美津木 (2006年–2008年).

## C) 研究活動の課題と展望

環境有害な副産物を作らず目的の有用物質のみを効率良く合成できる, 優れた固体触媒の合理的設計法の確立が望まれているが, 選択触媒反応制御を意図した固体触媒表面の分子レベル設計は依然として確立されていない。金属錯体の表面固定化, 孤立化, 表面化学修飾, 表面モレキュラーインプリンティング等の触媒表面の設計手法を駆使し, 固体表面上に電子的, 立体的に制御された触媒活性構造とその上の選択的触媒反応空間を同時構築する新しい触媒表面の設計法を提案し, 選択酸化反応や不均一系不斉触媒等の高難度触媒反応の制御を実現することを目指している。

更に, 放射光硬X線を用いた時間分解XAFS法の開発, 改良に取り組み, 触媒反応が進行するその場(in-situ)で実高活性金属触媒や燃料電池ナノ粒子触媒の働きをリアルタイム計測し, 触媒自身の構造速度論を明らかにすることで, 次世代の触媒開発に通じる分子レベルでの触媒構造情報を引き出したい。

## 電子物性研究部門

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と隣接する電子相の研究
- b) 分子導体における電子強誘電性の研究

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

電子間のクーロン反撥エネルギーが電子の運動エネルギー利得を上回るとき電子は局在化する。分子導体の多くの物質では両エネルギーが拮抗する境界領域にあるために、電子の局在化に起因する金属・絶縁体転移が数多く観測されている。我々はこの境界領域に位置する物質の多彩な電子状態を主に振動分光法を用いて研究している。

- a) これまでの数年間蓄積してきた  $\beta$ -type BEDT-TTF 塩のデータを整理して、電荷不均化率と超伝導発現との関係を局在模型を用いて精査した。分子配列に由来する不均一なクーロン力によって基底状態近傍に複数の電子配置が発生するが、これらの非等価な電子配置が不均化の原因であると解釈した。この考えによると、僅かなエネルギー差の電子配置間を時間的にゆらいでいる状態が小さな不均化率をもたらす、この小さな（しかしゼロではない）不均化率をもつ状態が超伝導相に隣接していることを見出した。また、本年度より  $\alpha$ -型の BEDT-TTF 塩の電子状態を系統的に調べる研究を開始した。まずバンド幅の狭い  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> の相転移の研究を行い、この物質の低温相が電荷秩序相であることを明らかにした。この他、多数の超伝導体を有する BDA-TTP 錯体の研究も新たに開始し、まず、この分子の基準振動解析を行い、電荷鋭敏モードの帰属を行った。
- b) 電荷秩序相をもつ物質の中には反転対称性を失って自発分極を発生する強誘電性の物質がある。強誘電性に関する研究では  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> について非線形分光法を用いて第二高調波の観測や対向分極した分域の観測などの研究を行ってきた。本年度は自作した SHG 顕微鏡を用いて新たに  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br と  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> において自発分極の観測に成功した。前者の物質は  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub> に類似しているが、後者の物質では電気抵抗が跳ぶ温度よりかなり低い温度で不均一な強誘電相を示すなど異常な結果が得られた。

### B-1) 学術論文

M. TANAKA, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, T. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, S. KIMURA and H. MORI, "Charge-Ordering Phase Transition in  $\beta$ -(DMBEDT-TTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> Neighboring on a Superconducting State," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 024714 (8 pages) (2008).

S. IWAI, K. YAMAMOTO, F. HIRAMATSU, H. NAKAYA, Y. KAWAKAMI and K. YAKUSHI, "Hydrostatic Pressure Effect on Photoinduced Insulator-to-Metal Transition in Layered Organic Salt  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>," *Phys. Rev. B* **77**, 125131 (5 pages) (2008).

- T. YAMAMOTO, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. SATO-AKUTSU, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY**, “Inhomogeneous Site-Charges at the Boundary between the Insulating, Superconducting, and Metallic Phases of  $\beta$ ”-Type ET Molecular Charge-Transfer Salts, (ET = bisethylene-dithiatetrathiafulvalene),” *Phys. Rev. B* **77**, 205120 (14 pages) (2008).
- H. NAKAYA, F. HIRAMATSU, Y. KAWAKAMI, S. IWAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “30 fs Infrared Spectroscopy of Photo-Induced Phase Transition in 1/4 Filling Organic Salt,” *J. Luminescence* **128**, 1065–1068 (2008).
- K. YAMAMOTO, S. IWATI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI**, “Strong Optical Nonlinearity and Its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).
- T. MURATA, G. SAITO, Y. ENOMOTO, G. HONDA, Y. SHIMIZU, S. MATSUI, M. SAKATA, O. DROZDOVA and K. YAKUSHI**, “Complex Formation between a Nucleobase and Tetracyanoquinodimethane Derivatives: Crystal Structures and Transport Properties of Charge-Transfer Solids of Cytosine,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 331–344 (2008).
- K. KUBO, A. NAKAO, Y. ISHII, T. YAMAMOTO, M. TAMURA, R. KATO, K. YAKUSHI and G. MATSUBAYASHI**, “Electrical Properties and Electronic States of Molecular Conductors Based on Unsymmetrical Organometallic-Dithiolene Gold(III) Complexes,” *Inorg. Chem.* **47**, 5495–5502 (2008).
- M. URUICHI, C. NAKANO, M. TANAKA, K. YAKUSHI, T. KAIHATSU and J. YAMADA**, “Infrared and Raman Spectroscopic Study of BDA-TTP [1,5-bis(1,3-dithian-2-ylidene)-1,3,4,6-tetrathiapentalene] and Its Charge-Transfer Salts,” *Solid State Commun.* **47**, 484–489 (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

- I. SHIROTANI, J. HAYASHI, K. TAKEDA, H. KAWAMURA, M. INOKUCHI, K. YAKUSHI and H. INOKUCHI**, “Effects of Pressure and Shear Stress on the Absorption Spectra of Thin Films of Pentacene,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **461**, 111–122 (2007).
- Y. NAKANO, H. YAMACHI, G. SAITO, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Isotope Effect on Metal–Insulator Transition of (EDO-TTF)<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As) with Multi-Instability of Metallic State,” *Solid State Sci.* **10**, 1780–1785 (2008).
- Y. YUE, C. NAKANO, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and A. KAWAMOTO**, “Charge-Ordering Phase Transition in  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012007 (7 pages) (2008).
- A. A. KOWALSKA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Ferroelectric Polarization in  $\alpha$ -(ET)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br Studied by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *J. Phys.: Conf. Series* **132**, 012006 (5 pages) (2008).

#### B-4) 招待講演

薬師久弥, 「赤外・ラマン分光法でみた分子導体の電荷秩序状態」分子研ナノフォーラム, 岡崎, 2008年3月.

**K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman studies of  $\alpha$ -type BEDT-TTF salts,” International Symposium of Molecular Conductors ISMC2008, Okazaki, July 2008.

山本 薫, 「電子の結晶化で分極する有機強誘電体: その光学非線形性と超高速光応答」分子研コロキウム, 2008年10月.

B-6) 受賞，表彰

山本 薫, ISCOM2007 ( International Symposium on Crystalline Organic Metals, superconductors, and ferromagnets ) Poster Prize (2007).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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).

学会の組織委員等

第3, 4, 5, 6, 7, 8, 9回日中合同シンポジウム組織委員( 第5回, 7回, 9回は日本側代表, 6回, 8回は組織委員長 )(1989, 1992, 1995, 1998, 2001, 2004, 2007).

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，大学共同利用機関等の委員等

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, 2007–2008).

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-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性化学」 2008年 10月 14日–11月 25日.

B-10) 競争的資金

基盤研究(B), 「金属フタロシアニンを中心とする $\pi$ -d 電子系の研究」 葉師久弥 (1997年–2000年).

特定領域研究(B), 「 $\pi$ -d および $\pi$  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).

基盤研究(B), 「電荷秩序系を中心とする不均一な電子状態をもつ電荷移動塩の研究」 葉師久弥 (2007年–2009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).

萌芽研究,「有機伝導体の電子強誘電転移における分域成長の観測と分域壁への光電荷注入」山本 薫 (2007年).

### C) 研究活動の課題と展望

電荷秩序相に隣接する電子相で重要な課題は電荷密度ゆらぎと超伝導の関係で、これまでに我々の研究を含めて超伝導相に電荷密度ゆらぎの発達した電子状態が隣接しているとの研究が発表されているが、まだ電荷密度ゆらぎを直接観測した例はない。ゆらぎを直接観測するにはより局在性の強い物質が有利である。今後は $\alpha$ -型BEDT-TTF塩における電荷密度ゆらぎと超伝導との関係を調べる方向へ向かう。局在性の強い $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>の遠赤外領域の反射率は広い温度範囲での相転移のゆらぎ現象を示唆している。 $\theta$ -型BEDT-TTF塩その他の物質の高温相で発生する遅いゆらぎと共通の現象である。このような物質で温度変調反射率の測定を試み、可視領域で十分な反射率変化を確認した後、ゆらぎを観測する手段として動的光散乱法を適用することを計画している。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電相である。現在強誘電相の確定しているのは $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>だけであるので、できるだけ多くの物質で強誘電相を見出すことが重要であるとの視点で研究を進めている。本年度 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Brにおいて強誘電相を発見できたのは有意義であった。ただし、この物質のその他の物性については何も分かっていない。電気、磁気、熱などの基本的な物性を明らかにすべきである。また、同型ではないが類似の構造をもつ $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>において不均一な強誘電相を発見した。巨視的な分極が発生する温度がこの物質の電気抵抗に現れる相転移温度よりかなり低いなど、この物質についてはさらに詳しい研究が必要である。

## 中 村 敏 和 ( 准教授 ) ( 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) NMR 法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) 導電性・磁性非晶性分子性物質の電子状態研究
- c) 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) 有機導体・導電性分子性固体・低次元スピン系の特異な電子状態に興味を持ち、微視的な観点からその電子状態やスピン・電荷ダイナミクスを明らかにするため NMR 測定を行っている。吸収線の温度依存性・異方性ならびにスピン格子緩和率  $T_1^{-1}$ 、スピンエコー緩和 ( $T_{2G}^{-1}$ ,  $T_{2L}^{-1}$ ) を測定すると共に詳細な解析を行っている。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、非常に興味を持たれている。この系の競合電子相の起源に迫るために、高圧力下の測定ならびに新規の塩を作成し、電荷秩序相および基底状態に対する研究を行っている。この他、二次元電荷秩序系やディラック粒子系に対しても研究を行っている。
- b) 上記の結晶性分子性固体研究のほかに、種々の導電性・磁性自己組織化系に対する研究も行っている。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により調べている。ヨウ素をドーピングすると、スピンを持ったキャリアが生成し高い伝導性を持っていることが分かる。 $^1\text{H}$  NMR スピン格子緩和時間  $T_1$  は、極低温で非常に遅くなり量子極限状態に入っているものと考えられる。これは幾何学的かつ電子状態的に特異な構造を持つスピン系に由来するものと考えている。この他、同グループが開発したヘリカル磁性体や、分子研江グループの開発した自己組織化 Cu, Ni 錯体の磁性研究も行っている。
- c) 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ダイナミクス計測といった種々な点から、スピン科学研究展開を行っている。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

**K. MAEDA, T. HARA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA**, "Multi-Frequency ESR Studies on Low-Dimensional Antiferromagnets,  $\zeta$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ (THF) and  $\gamma$ -(BEDT-TTF) $_2$ PF $_6$ ," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 84–90 (2008).

**H. M. YAMAMOTO, Y. KOSAKA, R. MAEDA, J. YAMAURA, A. NAKAO, T. NAKAMURA and R. KATO**, "Supramolecular Insulating Networks Sheathing Conducting Nanowires Based on Organic Radical Cations," *ACS Nano* **2**, 143–155 (2008).

**M. ITOI, C. ARAKI, M. HEDO, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA**, "Anomalously Wide Superconducting Phase of One-Dimensional Organic Conductor (TMTTF) $_2$ SbF $_6$ ," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 023701 (4 pages) (2008).

T. HARA, K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, Y. YAMAMOTO, A. KOSAKA, W. JIN, T. FUKUSHIMA and T. AIDA, "Possible One-Dimensional Helical Conductor: Hexa-*peri*-hexabenzocoronene Nanotube," *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 034710 (6 pages) (2008).

R. CHIBA, K. HIRAKI, T. TAKAHASHI, H. M. YAMAMOTO and T. NAKAMURA, "Charge Disproportionation and Dynamics in  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>CsZn(SCN)<sub>4</sub>," *Phys. Rev. B* **77**, 115113 (10 pages) (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "<sup>13</sup>C NMR Study of the Chemical Pressure Effect in (TMTTF)<sub>2</sub>[(AsF<sub>6</sub>)<sub>x</sub>(SbF<sub>6</sub>)<sub>1-x</sub>] ( $x \sim 0.5$ )," *J. Phys.: Conf. Series B* **132**, 012015 (4 pages) (2008).

#### B-3) 総説, 著書

古川 貢, 中村敏和, 「W-band ESR による分子性固体の物性研究」*日本赤外線学会誌* **16**, No.2特集「ミリ波, テラヘルツ, 赤外分光の物性応用」40-44 (2007).

中村敏和, 古川 貢, 「光誘起相転移・光誘起現象の観点から迫る分子性固体」*レーザー研究* **36**, No.6特集「光誘起相転移とその計測技術」339-342 (2008).

荒木千恵子, 上床美也, 糸井充穂, 辺土正人, 中村敏和, 「超高压下における(TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>の異常超伝導—擬一次元有機導体の新規な相図の提案—」*固体物理* **43**, No.7, 409-418 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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 (2001-2007).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002).

電子スピンサイエンス学会担当理事 (2004-2006).

電子スピンサイエンス学会運営理事 (2006- ).

Asia-Pacific EPR/ESR Society, Secretary/Treasure (2004-2008).

東京大学物性研究所物質合成・設備共同利用委員会委員 (2005-2007).

##### 学会の組織委員等

Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, Novosibirsk, Russia, International Organizing Committee (2006).

分子構造総合討論会2006 (静岡) プログラム委員 (2006).

A Joint Conference of the International Symposium on Electron Spin Science and the 46th Annual Meeting of the Society of Electron Spin Science and Technology (ISESS-SEST2007) Shizuoka, Japan Organizing Committee (2007).

Asia Pacific EPR Society—EPR Symposium 2008, Cairns, Queensland, Australia, International Advisory Committee (2008).

##### 学会誌編集委員

電子スピンサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンサイエンス学会編集委員長 (2004-2005).

電子スピンサイエンス学会編集アドバイザー (2006- ).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「電子状態動力学・分子エネルギー変換」2008年12月15日-17日.

B-10) 競争的資金

基盤研究(B)，「低次元系の特異な電子相を利用したデバイス創製ならびにスピンダイナミクス研究」中村敏和 (2008年-2011年).

特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」公募班「シアロバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」中村敏和 (2008年-2009年).

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).

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。

## 分子機能研究部門

江 東 林 ( 准教授 ) ( 2005 年 5 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

- a)  $\pi$  電子系共役多核金属集積体の創製と電子機能の開拓
- b)  $\pi$  電子系シート状高分子および共有結合性有機骨格構造の創製と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、 $\pi$  電子系で連結した新規な共役多核遷移金属錯体を設計し、 $\pi$ - $\pi$  相互作用を活用することにより金属錯体の空間配置が精密に制御された集積体の構築に成功した。この場合、金属サイトは互いに共役しているため、分子内の磁氣的・電子的な相互作用に加え、集積化することにより、 $\pi$  共役系を介した長距離分子間相互作用が期待できる。二核金属錯体は軸比の極めて高いベルトを与えることを見いだした。この場合、反強磁性相互作用が観察され、二つの金属は互いに逆のスピン向きを保つことが分かった。興味深いことに、ベルトは電子伝導とホール伝導を持ち合わせるという特異な伝導機能を示した。これまでに、有機反強磁性半導体材料は有機半導体と磁性金属塩の共結晶のみに実現されている。この分子のバージョンアップとして、周囲に両親媒性ユニットを導入した。この場合、異種金属イオンを位置選択的に搭載できるという著しい特徴を持つ。特に、金属種を種ごとに整列して並ぶことで、これまでに困難であった異方性の持った金属集積体の構築が可能となった。興味深いことに、常磁性金属を用いた場合、温度に依存しない Pauli 常磁性が観察された。さらに、PCI-AFM 法を用いて検討したところ、中性分子にもかかわらず、伝導性を示すというユニーク現象を見いだした。これは、中性有機分子の集積体で伝導を示す例として、注目されている。以上とは関連して、共役三核金属錯体は二次元シートを形成し、光励起エネルギーを運搬でき、光伝導であることを見いだした。
- b) 共有結合性有機骨格はメゾやマイクロサイズの細孔を有する結晶性高分子である。重縮合反応により合成され、細孔サイズが骨格により一義的に規定されるため、ガス吸着・貯蔵ための多孔性物質として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機骨格が提供する規則正しい配列構造に着目し、 $\pi$  電子系シート状高分子を設計し、光、電子、ホールなどの相互作用を通じて、世界に先駆けて光・電子機能性共有結合性有機骨格構造の創出に成功した。具体的に、拡張  $\pi$  共役分子であるトリフェニレンやピレン誘導体をモノマーとして使い、重縮合反応により新規な  $\pi$  電子系共有結合性高分子骨格構造を合成した。この場合、シート状ポリマーを形成し、 $\pi$ - $\pi$  スタックにより厚さが約百ナノ、長さが数ミクロンという軸比の極めて高いベルトを与える。紫外線や可視光を用いてトリフェニレンやピレンユニットを励起すると、いずれも強い青色蛍光を放すことが分かった。励起スペクトル測定からユニット間のエネルギー移動が示唆された。また、励起子は特定のユニットに局在することなく、骨格を移動していることが分かった。すなわち、有機骨格構造体は紫外から可視光まで幅広い領域の光を捕集し、青色発光に効率的に変換できることを実証した。さらに、電気伝導を示し、p 型半導体であることを見いだした。『光・電子機能性有機骨格構造体』の初めての例として注目されている ( *Angew. Chem., Int. Ed.* の VIP およびアメリカ化学会会員誌 *C&EN* にハイライト )。

B-1) 学術論文

S. WAN, J. GUO, J. KIM, H. IHEE and D. JIANG, "A Belt-Shaped, Blue Luminescent and Semiconducting Covalent Organic Framework," *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 8826–8830 (2008).

D. YANG, G. GUO, J. HU, C. WANG and D. JIANG, "Hydrothermal Treatment to Prepare Hydroxyl Group Modified Multi-Walled Carbon Nanotubes," *J. Mater. Chem.* **18**, 350–354 (2008).

B-4) 招待講演

D. JIANG, "Supramolecular Approach to Spin Functional Materials," China-Japan Joint Symposium on the  $\pi$ -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing (China), February 2008.

D. JIANG, "Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Materials," The 2008 Asian-Core Symposium and Annual Meeting, KAIST, Deajeon (Korea), March 2008.

D. JIANG, "Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photofunctional Nanomaterials," The Second CAS Symposium on Applied Chemistry, Changchun (China), September 2008.

D. JIANG, "Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photo and Spin Functional Nanomaterials," 5th International Symposium on High-Tech Polymer Materials (HTPM-V), Beijing (China), October 2008.

D. JIANG, "Macromolecular and Supramolecular Approaches to Photofunctional Nanomaterials," 2008 National Symposium on Solar Energy Photochemistry and Photocatalysis, Shanghai (China), November 2008.

D. JIANG, "Topological Design of Sheet-Shaped Macromolecules and Organic Frameworks," China-Japan Joint Symposium on Functional Supermolecular Architecture, Beijing (China), December 2008.

B-6) 受賞，表彰

江 東林, 2000年度日本化学会年次大会講演賞 (2000).

江 東林, 2005年度日本化学会若手特別講演賞 (2005).

江 東林, 2006年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).

江 東林, 2006年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2006).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

Winter School of JSPS Asian Core Program on Frontiers of Materials, Photo and Theoretical Molecular Science, Beijing, December 5–8, Organizer (2006).

China-Japan Joint Symposium on the  $\pi$ -Conjugated Molecules towards Functional Materials, Beijing, February 24–25, Organizer (2008).

Sokendai Asian Winter School "Molecular Sciences on Different Space-Time Scales," Okazaki, December 9–12, Co-Organizer (2008).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing, December 20–21, Organizer (2008).

#### B-10) 競争的資金

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

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

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

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

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

基盤研究(B),「光・磁気スイッチング配位高分子の設計と機能」江 東林 (2008年–2010年).

#### C) 研究活動の課題と展望

分子研に着任して4年目になりますが,『ゼロ』からの設計と合成をもとに出発しました。今頃やっと芽がすこし見えてきています。これから大きな木になれるように育てていきます。

## 西 村 勝 之 (准教授) (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) 膜表在性タンパク質フォスホリパーゼ C- $\delta 1$ PH ドメインの膜曲率依存性構造・機能変化に関する固体 NMR による研究
- b) 固体 NMR 研究のための膜表在性タンパク質結合自発磁場配向脂質膜試料調製法の開発
- c) 静止試料を対象とした新規固体 NMR 分極移動法の開発
- d) Spin-1 核の高感度固体 NMR 測定法の開発
- e) 920MHz 超高磁場固体 NMR 用試料温度調節機能付き MAS プローブの開発
- f) 固体 NMR 装置周辺機器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 細胞内情報伝達に關与する膜表在性タンパク質フォスホリパーゼ C(PLC)- $\delta 1$  は基質である  $IP_3$  に特異的に結合する脂質結合ドメインであるプレクストリンホモロジー (PH) ドメインを有する。PH ドメインはまた、非特異的に脂質膜表面に結合するアンカー部位が存在することが発見されている。本研究では、これらの脂質結合部位が脂質膜表面の曲率によって構造変化することを見出し、当該タンパク質への構造的影響について固体 NMR を用いて解析を行った。
- b) バイセルは一般に飽和脂質からなり、含有脂質が液晶相となる温度域において静磁場下で円盤状の平面膜を形成して自発的磁場配向する。本研究では適切な割合で不飽和脂質を添加することにより、脂質膜厚を調整すると共に、室温付近で自発磁場配向するバイセル試料の調製法開発を行った。さらに、低水和条件下で凝集し易い膜表在性タンパク質が低水和条件を経ずに本研究で開発したバイセル表面に結合させる試料調製法を開発した。上述の PLC- $\delta 1$  PH ドメイン - バイセル試料の  $^{31}P$ -NMR を観測し、自発磁場配向を確認した。
- c) 配向試料を対象とした新規の異種核間分極移動法を開発した。本測定法では、既存の測定法に対して、双方の核種でラジオ波の搬送周波数への依存性を著しく改善し、定量的な信号強度が得られることを、液晶試料を用いて検証した。
- d) 重水素核 ( $^2H$ ) や窒素核 ( $^{14}N$ ) など核スピン  $I = 1$  四極子核の固体 NMR において、シフト項が存在する場合にもスペクトルの感度を向上させ得る手法を開発した。本手法は微量試料で測定が可能であり、高温や極低温等での測定にも適用できる。本手法の有用性を、モデル化合物の  $^2H$  NMR で実証した。
- e) 共同利用に供する試料温度調節が可能な 920MHz 超高磁場固体 NMR 用の MAS プローブの開発を日本電子社と共同で開始した。既存の 920MHz 用 MAS プローブのベアリングガスのラインに真空ガラス二重管デュアーを導入して断熱し、ベアリングガスをデュアー内部に設置したヒーターの発熱調節により試料温度を調節する方式を用いた。本機構の導入により 0 ~ 80 °C まで試料温度を精密に調節することを目標にしている。現在、接合部位周辺の断熱性の改善のため設計変更を行っており、来年度の完成、運用を目指している。
- f) 誘電損失の大きい含水生体試料に有効な静止プローブの開発を行っている。これに試料状態を変調する機構を組み込み、年度内の完成を目指す。また、無機材料の観測を目的として、既存の市販プローブを小径コイル仕様に改造し、強いラジオ波の照射と温度可変測定を可能なプローブを作成した。

B-4) 招待講演

西村勝之,「固体 NMR の基礎」第 20 回高分子学会 NMR 講座,東京工業大学,2008 年 10 月.

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

学協会役員等

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) 競争的資金

萌芽研究,「試料状態変調型固体 NMR プローブ開発とその適用」西村勝之 (2008 年-2009 年).

若手研究(B),「揺動磁場下の固体高分解能 NMR——二次元展開と高速化——」飯島隆広 (2008 年-2009 年).

若手研究(B),「新規な多量子コヒーレンス生成法に基づく固体高分解能 NMR」飯島隆広 (2006 年-2007 年).

(財)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).

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).

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).

C) 研究活動の課題と展望

当グループで研究対象としている膜表面タンパク質の検出感度が著しく低いため,多次元固体 NMR 測定を行うことができない状況にあった。本年度は検出感度改善を目的に試料調製法の開発に多くの時間を費やした。今後,これまで開発した測定法を膜表面タンパク質に適用して本格的な解析を行いたいと考えている。また,この試料調製により試料感度の改善に加え,当該試料に必要な測定条件での磁場配向能も確立しつつある。今後は当該タンパク質の配向条件下での構造解析に備え,それに向けた配向試料を対象とした新規測定法の開発を行っていく予定である。また,その過程で得られたアイデアに基づき,分子材料等を対象とした測定法開発も行いたい。

## ナノ分子科学研究部門（分子スケールナノサイエンスセンター）

平 本 昌 宏（教授）（2008年4月1日着任）

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) 超高純度化有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池
- b) 有機薄膜太陽電池の長期動作試験
- c) 近赤外域に感度を有する有機薄膜太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機半導体もシリコンと同じ半導体であるので，その真の性質，機能を見いだして実用デバイスに利用するには，精製によって，シリコンと言われるイレブンナイン（11N）並みに，超高純度化する技術が欠かせない。我々のグループでは，有機半導体を1気圧の窒素気流中で昇華精製することで，大きな有機単結晶の形で取り出し，精製効率を格段に向上させることに成功した。例えば， $C_{60}$  の場合，数ミリ角の単結晶が得られ，純度はセブンナイン（99.99999%，7N）以上であることを確認した。7N- $C_{60}$  と 5N- $H_2Pc$ （無金属フタロシアニン）の共蒸着 i 層を有する，p-i-n 接合セル [Ag/NTCDA(透明 n 層：600 nm)/ $C_{60}$ : $H_2Pc$ (共蒸着 i 層：1 ミクロン)/ $H_2Pc$ (p 層：30 nm)] において，曲線因子（FF）の値は，共蒸着 i 層膜厚 1 ミクロンという驚くべき厚さでも低下せず，セルは黒茶色で，可視域の太陽光をほぼ 100% 吸収利用できたため，シリコン太陽電池とほぼ同等の，20 mA/cm<sup>2</sup> 近い短絡光電流（ $J_{sc}$ ），世界最高の変換効率 5.3% を観測した。なお，低純度  $C_{60}$  を用いた p-i-n セルでは，共蒸着 i 層を 130 nm を越えて厚くすると，セルの内部抵抗が増大して，深刻な FF， $J_{sc}$  の低下が起きるため，可視光すべてを吸収利用できず， $J_{sc}$  は 10 mA/cm<sup>2</sup> どまりで高効率を得られない。以上の結果は，有機半導体の電子材料レベルの高純度化が，セル性能の本質的な向上にいかに重要であるかを示している。
- b) 有機薄膜太陽電池の実用化のためには，長期動作を実証する必要がある。今回は，p-i-n 接合セルを，透明電子輸送層として働く，Al ドープ ZnO（AZO）で被覆し，長期動作試験を行った。セル構造は，[Ag(100 nm)/AZO(50 nm)/In(20 nm)/ $C_{60}$ (50 nm)/ $H_2Pc$ : $C_{60}$  共蒸着 i 層(100 nm)/ $H_2Pc$ (15 nm)/ITO] である。AZO は，空気導入下（ $10^{-4}$  Torr），基板温度 +50 °C において，電子ビーム蒸着によって有機薄膜上に堆積した。伝導度は  $3.7 \times 10^3$  Scm<sup>-1</sup> で，ITO に匹敵する値が得られた。AZO は，ショート防止層として非常に有効で，面積 1 cm<sup>2</sup> のセルを歩留まり良く作製できた。高真空（ $< 10^{-7}$  Torr），短絡状態光照射下での，1000 時間（42 日）動作テストを行ったところ，42 日（1000 時間）後も，効率低下は 5% 内におさまっており，ほぼ安定動作を実証できた。
- c) シリコン太陽電池は 1100 nm までの近赤外まで感度を持っているが，有機太陽電池は，これまで 700 nm までの可視域にしか感度を持っていなかった。今回，我々のグループでは，鉛フタロシアニンと  $C_{60}$  の共蒸着による活性層によって，700 nm から 1000 nm の近赤外域に感度を持つ有機太陽電池を初めて作製することに成功した。外部量子収率は 900 nm で約 50% に達した。可視域に感度を持つセル（結果 (a)）と，本セルを組み合わせることで，20 mA/cm<sup>2</sup> を越える短絡光電流（ $J_{sc}$ ）の実現も可能と考えている。

#### B-1) 学術論文

**K. SAKAI and M. HIRAMOTO**, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Consisting of Highly Purified Organic Semiconductors,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 284–289 (2008).

**H. SHIOKAWA and M. HIRAMOTO**, “Nanostructure Control by Interlaminated Fullerene/Phthalocyanine Ultrathin Films in p-i-n Organic Solar Cells,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **491**, 277–283 (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. HIRAMOTO**, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Composed of Highly Purified Organic Semiconductors,” *Proc. SPIE Vol. 7052*, Organic photovoltaics IX, 70520H-1–6 (2008).

#### B-3) 総説，著書

平本昌宏, 「有機太陽電池」, *応用物理(基礎講座)* 77(5), 539–544 (2008).

平本昌宏, 「超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池」, *機能材料(特集企画「有機薄膜太陽電池の最新動向」)* シーエムシー出版, 28(6), 25–32 (2008).

平本昌宏, 「実用化に向けた有機薄膜太陽電池技術動向」, *ディスプレイ(特集「燃料電池・太陽電池」)* 14(10), 34–38 (2008).

平本昌宏, 「低分子系有機固体太陽電池の開発」, *化学工業* 59(10), 776–781 (2008).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の現状と将来」, *未来材料(特集: エネルギー化学材料・デバイスの現状と将来)* 8(12), 25–30 (2008).

平本昌宏, 「有機半導体の超高純度化による高効率有機薄膜太陽電池」, *Molecular Electronics & Bioelectronics*, 19(4), 221–230 (2008).

平本昌宏, 「有機太陽電池」, 「プリンタブル有機エレクトロニクスの最新技術」, 第7章第6節, シーエムシー出版(株) pp. 220–230 (2008).

平本昌宏, 「分子袋小路の概念と有機増幅型光センサー」, 「有機薄膜形成とデバイス応用展開」, 第2章ドライプロセスによる薄膜形成技術とデバイス応用 第7節, シーエムシー出版(株) pp. 70–79 (2008).

平本昌宏, 「有機太陽電池の高効率化と耐久性評価」, 「新世代(プリンタブル)太陽電池——印刷プロセスと材料技術」, 第3章第5節色素増感太陽電池, 有機太陽電池, シーエムシー出版(株) pp. 220–230 (2008).

#### B-4) 招待講演

**M. HIRAMOTO**, “Efficient organic p-i-n solar cells having very thick codeposited i-layer composed of highly purified organic semiconductors,” *SPIE Vol. 7052*, Organic photovoltaics IX, San Diego (U.S.A.), August 2008.

**M. HIRAMOTO**, “Efficient Organic p-i-n Solar Cells Having Very Thick Codeposited i-Layer Using Seven-Nine Purified Fullerene,” 8<sup>th</sup> International Conference on Nano-Molecular Electronics, Kobe Portopia Hotel, Kobe (Japan), December 2008.

平本昌宏, 「有機太陽電池の界面制御技術と実用化への課題」, *JCII 界面制御による化学と電子工学の融合研究会(第2回)——電子材料の極限構造制御と超機能発現——「次世代有機電子デバイス・材料開発」実用化への期待(財)化学技術戦略推進機構(JCII)* 東京, 2008年3月.

平本昌宏,「実用化に向けた有機薄膜太陽電池技術動向」オルガテクノプレセミナー「フィルム型太陽電池技術動向——有機薄膜太陽電池の現状と未来」お茶の水「総評会館」東京, 2008年4月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の現状と動向」電子ジャーナル193回技術セミナー: 有機薄膜太陽電池徹底解説, お茶の水「総評会館」東京, 2008年6月.

平本昌宏,「わかりやすく解説:有機薄膜系太陽電池」プレスジャーナル太陽電池入門セミナー, 学士会館, 東京, 2008年6月.

平本昌宏,「Efficient organic p-i-n solar cells having very thick codeposited i-interlayer consisting of highly purified organic semiconductors」第5回「次世代の太陽光発電システム——薄膜太陽電池のイノベーションと地域連携——」宮崎市民プラザ, 2008年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状技術と将来」自然順応型ネオマテリアル創成研究会新エネルギー技術創成研究会第1回合同研究会——新エネルギー分野での材料資源枯渇対策(減量・代替技術)——, 大阪リバーサイドホテル, 2008年7月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体を用いた高効率有機薄膜太陽電池」第4回有機太陽電池シンポジウム——ハイブリッドソーラーセルへの展開——, 京大会館, 2008年7月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体を用いた低分子系有機薄膜太陽電池」日本学術振興会合同研究会情報科学用有機材料第142委員会, 東京理科大学森戸記念館, 2008年7月.

平本昌宏,「有機半導体高純度化技術の太陽電池への応用」第69回応用物理学会シンポジウム「有機結晶はどこまで進化するか?(有機結晶成長の最新動向と光機能の発現)」中部大学, 2008年9月.

平本昌宏,「低分子系薄膜有機太陽電池の開発」出光興産(株)先進技術研究所, 2008年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の高効率化, 耐久性, 将来展望」技術情報協会セミナー「有機薄膜太陽電池の高変換効率化・高耐久化と最適構造制御」ゆうぼうと, 五反田, 東京, 2008年9月.

平本昌宏,「有機ヘテロ太陽電池」第35回アモルファスセミナー「薄膜太陽電池の現状と新展開」京都ガーデンパレス, 2008年10月.

平本昌宏,「低分子有機太陽電池の基礎と将来展望」オルガテクノ2008有機ビジネステクニカルセミナー B2有機薄膜太陽電池技術展望, 東京ビッグサイト, 2008年10月.

M. HIRAMOTO, “Development of organic p-i-n solar cells,” Prof. Ching Tang Lab.seminar, University of Rochester, Chemical Engineering, Rochester (U.S.A.), November 2008.

平本昌宏,「有機太陽電池の最前線」平成20年度日本化学会東北支部講演会「次世代有機エレクトロニクスデバイス・材料の最前線」東北大学青葉記念会館, 2008年11月.

平本昌宏,「有機太陽電池における有機半導体の基礎科学——特徴・作動メカニズムと高性能化へのアプローチ——」情報機構セミナー, 大田区産業プラザ, 東京, 2008年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池に関する最近の技術動向」(社)電子情報技術産業協会薄膜系太陽電池技術調査分科会セミナー, 千代田ファーストビル南館, 東京, 2008年11月.

平本昌宏,「有機系太陽電池実用化開発の現状」第5回集積光デバイス技術研究会——集積光デバイス技術のコンシューマ展開——, 大阪大学銀杏会館, 2008年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の実用化に向けて」第3回「太陽電池実用化技術研究会」名古屋桜華会館, 2008年12月.

平本昌宏,「高純度有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池」日本画像学会シンポジウム「電子写真用材料の新展開」東京発明会館, 東京, 2008年12月.

平本昌宏,「有機半導体の超高純度化技術と有機太陽電池への応用」故関一彦先生追悼シンポジウム「有機エレクトロニクス関連薄膜・界面の電子構造と電子過程」名古屋大学野依記念学術交流館, 2008年12月.

平本昌宏,「有機材料の純度と精製方法,物性への影響」大阪大学有機エレクトロニクス研究会 Winter School「有機エレクトロニクスにおける物性値の意味と評価法」神戸しあわせの村, 2008年12月.

平本昌宏,「有機半導体高純度化技術の有機太陽電池への応用」放射光/表面電子顕微鏡とナノ精密材料科学シンポジウム(第4回放射光表面科学部会シンポジウム)北海道大学, 2008年12月.

#### B-5) 特許出願

韓国特許出願 10-2008-0022605,“ Organic photoelectric conversion film and photoelectric conversion device having the same,” 平本昌宏, Kim, 2008年.

韓国特許出願 10-2008-0049678,“ Organic photoelectric conversion film, and photoelectric conversion device and image sensor having the same,”平本昌宏, Kim, 2008年.

韓国特許出願 10-2008-0108509,“ Photoelectric conversion film, photoelectric conversion device and color image sensor having the photoelectric conversion film,”平本昌宏, Kim, 2008年.

#### B-6) 受賞,表彰

平本昌宏,国立大学法人大阪大学教育・研究貢献賞 (2006).

平本昌宏,応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会論文賞 (2006).

平本昌宏, JJAP(Japanese Journal of Applied Physics) 編集貢献賞 (2004).

平本昌宏,電子写真学会研究奨励賞 (1996).

#### B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会幹事 (1997–1998, 2001–2002).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員 (2002–2003).

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

「有機固体における伝導性・光伝導性および関連する現象」に関する日中合同シンポジウム組織委員 (2007–).

応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会年会講演プログラム委員長 (2008–2009).

学会誌編集委員

*Japanese Journal of Applied Physics (JJAP)* 誌 編集委員 (2001–2002, 2004–2007).

*Japanese Journal of Applied Physics (JJAP)* 誌 ゲストエディター (2005).

競争的資金等の領域長等

東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機半導体デバイスの基礎と応用」研究代表者 (2003–2005).

#### B-10) 競争的資金

基盤研究(C)(2),「高効率有機3層接合型固体太陽電池の開発」平本昌宏(2006年–2007年).

基盤研究(C)(2),「垂直接合型有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2004年–2005年).

基盤研究(C)(2),「分子結晶におけるステップ構造制御と増幅型光センシングデバイス」平本昌宏(2002年–2003年).

基盤研究(B)(2),「有機/金属界面のナノレベル構造制御と光電流増倍デバイス」平本昌宏(1977年–1998年).

特許補完研究プログラム,「光電流増倍現象等を利用したガス検知方法及びガスセンサー」平本昌宏(2003年).

シーズ育成試験,「p-i-n 接合型有機固体太陽電池」平本昌宏(2005年).

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業顕在化ステージ,「高効率有機固体太陽電池の実用化試験」平本昌宏(2006年–2007年).

科学技術戦略推進機構アカデミアショーケース研究助成,「p-i-n 有機太陽電池の開発」平本昌宏(2006年).

(財)関西エネルギー研究基金(KRF)助成,「有機半導体のpn制御とp-i-n 有機固体太陽電池の開発」平本昌宏(2008年).

#### B-11) 産学連携

共同研究(三洋電機)「高純度新規電子供与性材料による高効率有機薄膜太陽電池の作製」平本昌宏(2008年).

共同研究(新日本石油)「有機薄膜太陽電池の研究開発」平本昌宏(2008年).

#### C) 研究活動の課題と展望

2008年4月に分子研に着任したため,本年度は,有機半導体の超高純度化と有機太陽電池への応用のテーマに集中し,有機薄膜太陽電池研究の立ち上げを最優先とした.有機太陽電池については,以下の予定を考えている. 有機半導体を単結晶析出によってイレブンナインまで超高純度化する技術,および,その純度を精確に評価する技術を確立し,多種多様な有機半導体に応用する. 近赤外域に吸収を持つ有機半導体に超高純度化技術を応用し,また,3元共蒸着層によって,可視,近赤外域すべてをカバーすることで,短絡光電流( $J_{sc}$ )=20–30 mA/cm<sup>2</sup>を得る. 1 V 程度の大きな開放端電圧( $V_{oc}$ )を示す,ドナー/アクセプター有機半導体の組み合わせの系に,超高純度化技術を適用して, $J_{sc}$ を飛躍的に向上させ, $V_{oc}$ が1 V 程度,かつ, $J_{sc}$ が20 mA/cm<sup>2</sup>程度のセルを実現する. 金属/有機界面をオーミック接合化する技術を確立し,曲線因子(FF)を0.8程度まで増大させる. 可視光領域と近赤外領域にそれぞれ感度を持つ2つのセルを積層連結した,波長分割タンデムセルを作製する.

以上の研究とは別に,現在パーコレーションに頼っている共蒸着i層ナノ構造作製を,完全に人工的に自由自在に行うために,ナノインプリントと真空蒸着を融合したナノ構造設計方法を確立し,理想ナノ構造である直立超格子ナノ構造を組み込んだ有機太陽電池の実現を目指す.また,STMを用いた弾道電子放出顕微鏡(BEEM)による,有機/金属界面ナノエネルギー構造の解明を行う.

鈴木 敏 泰 ( 准教授 ) ( 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) オリゴフルオレンはオリゴフェニレンより平面性が高く， $\pi$  共役がより有効なため，電子親和力が高くなることが期待される。今回，オリゴフルオレンを完全フッ素化し，4 量体まで合成した。予想通り電子親和力が非常に高く，薄膜では既存の材料より高い電子移動度と優れたアモルファス性を示した。有機 EL の電子輸送材料，あるいは蛍光 EL のホール・エキシトンブロック材料としての応用が今後期待される。
- b) p 型有機半導体であるアントラセン 2 量体は，高いイオン化ポテンシャル ( 5.6 eV ) を有するため，酸化劣化に対する耐性が高い。今回，ゲート絶縁膜表面処理 ( オクチルトリクロロシラン : OTS ) およびコンタクト抵抗低減 (  $\text{MoO}_x/\text{Au}$  ) を施すことにより FET 特性を大幅に改善することができた。これによって 素子の移動度は  $0.25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  から  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  へ向上した。

B-1) 学術論文

K. OHKUBO, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, T. TSUZUKI, D. KUMAKI and S. TOKITO, "Synthesis, Structure, and Transport Property of Perfluorinated Oligofluorenes," *Chem. Eur. J.* **14**, 4472–4474 (2008).

N. KOCH, A. GERLACH, S. DUHM, H. GLOWATZKI, G. HEIMEL, A. VOLLMER, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, J. ZEGENHAGEN, J. P. RABE and F. SCHREIBER, "Adsorption-Induced Intramolecular Dipole: Correlating Molecular Conformation and Interface Electronic Structure," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7300–7304 (2008).

I. SALZMANN, S. DUHM, G. HEIMEL, J. P. RABE, N. KOCH, M. OEHZELT, Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, "Structural Order in Perfluoropentacene Thin Films and Heterostructures with Pentacene," *Langmuir* **24**, 7294–7298 (2008).

D. KUMAKI, T. UMEDA, T. SUZUKI and S. TOKITO, "High-Mobility Bottom-Contact Thin-Film Transistor Based on Anthracene Oligomer," *Org. Electron.* **9**, 921–924 (2008).

B-9) 学位授与

大久保公敬, 「Synthesis, Characterization, and Transport Property of Perfluorinated Oligofluorenes」2008年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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

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

奨励研究(A), 「新規含フッ素芳香族化合物の合成と有機EL素子における電子輸送材料への応用」阪元洋一 (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).

若手研究(B),「フッ素化ペンタセン類の合成と有機薄膜素子への応用」阪元洋一 (2003年–2004年).

若手研究(B),「チューブ状多環芳香族炭化水素の合成」阪元洋一 (2006年–2007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。

永 田 央 ( 准教授 ) ( 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) 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
- b) 金属錯体を用いた光合成酸素発生複合体のモデル研究
- c) 空間制御された大型有機分子内での電子移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ビピリジン・ターピリジンの二成分結合型配位子を新たに開発し，コバルト (II) 錯体の合成を行った。この研究の目的は，ポルフィリン・コバルト錯体結合化合物の光励起電子移動系を構築するにあたって，コバルト錯体の酸化数が変化しても構造を保持できるキレート型配位子を開発することである。このため，二成分を結合するのみならず，第三の成分を結合する官能基も導入した。メチレン鎖の長さの異なる化合物と，それぞれのコバルト (II) 錯体を合成し，期待通り二成分が同じコバルトイオンに配位した単核錯体が得られた。また，電気化学測定から，メチレン鎖の長さによって酸化還元挙動が異なることが示唆された。
- b) 植物の光化学系 II タンパク質複合体の酸素発生部位に合成マンガン錯体を結合する実験を行った。植物から抽出したタンパク質からマンガンイオンを取り除き，合成マンガン錯体を結合させたところ，前年度に開発したトリアリールメシチレントリカルボン酸配位子のマンガン (III) 錯体について，高い酸素発生活性が見られた。錯体が結合した際に起きる構造変化を検出するため，配位子にフッ素原子を導入し， $^{19}\text{F}$  NMR を測定したところ，非常に低濃度であるにも関わらず，配位子由来のシグナルが明瞭に観測された。この方法は，光化学系 II と合成金属錯体の相互作用について研究するための強力な手段となることがわかった。
- c) キノン結合 dendrimer・ポルフィリン・ニトロキシドラジカル (TEMPO) が順に結合した三元系分子を合成した。この研究の目的は，これまで展開してきたキノンプール分子の化学と，TEMPO・ポルフィリン・キノンをを用いたアルコールの光酸化反応を組み合わせることであり，アルコールを電子源としたキノンプールの光化学的還元反応を目指している。Dendrimer部分のアミノ基とポルフィリン部分のカルボキシル基を独立に保護・脱保護してキノン・TEMPO をそれぞれ結合することで，三元系分子の合成に成功した。

B-1) 学術論文

T. NAGATA, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, A. A. KHOROBRYKH, V. V. KLIMOV and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-Depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Mn Complexes: A Fluorine-19 NMR Study of the Reconstitution Process," *Photosynth. Res.* **98**, 277–284 (2008).

B-4) 招待講演

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Single-Molecular Quinone Pools: An Approach toward Photosynthetic Energy Conversion from Organic Chemistry," *Photosynthesis in the Global Perspective*, Indore (India), November 2008.

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, “Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer,” The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, December 2008.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員等

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 Acta*, “Photosynthesis” Special Issue, Guest Editor (2006).

*Photosynthesis Research*, “Recent Perspectives of Photosystem II” Special Issue, Guest Editor (2008).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「化学エネルギー変換論」2008年7月.

B-10) 競争的資金

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).

基盤研究(C), 「人工キノンプールを用いた光合成物質変換系の構築」永田 央 (2007年–2009年).

C) 研究活動の課題と展望

研究課題(c)が本グループの独自の成果として認知されつつある。光合成の人工モデル系の研究は多いが、キノンプールを対象としたものは類例がない。還元体キノール(ヒドロキノン)は物質・エネルギー変換の中間生成物として鍵となる化合物であり、この化学を追究することで新しいエネルギー変換の形が見えてくるものとする。

一方、現状の化合物は、デンドリマーの構造に依存しており、キノンプールを間にはさんだ多段階のレドックス反応を駆動するには適していない。異なるレドックス反応を同時進行させるためには、これらが空間的に離れていて間にキノンプールが存在しているという構造が実現されなくてはならない。このためには、キノンプールの骨格自体を見直す必要がある。この点については現在鋭意検討中である。

櫻井英博(准教授)(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) お碗型共役化合物「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) お碗型共役化合物「バッキーボウル」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいは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。我々はバッキーボウルの「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、昨年度に開発した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法を基に、エナンチオマー過剰率を確定し、またキラルカラムを用いた光学分割法についても確立することができた。これらの知見により、様々なホモキラルバッキーボウルの調製が可能となった。また、本合成法を応用することで、様々なタイプの  $C_3$  対称ホモキラル有機化合物を合成し、ホモキラル空間を有するかご状分子や、螺旋状分子の構築へと展開している。
- 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し、従来にない触媒の開発が期待される。特に金属表面と分子との相互作用が弱く、バルクにおける触媒活性がない金のクラスターに注目して研究を行っている。今年度の研究においては、ベンジルケトン類の自動酸化型反応や、 $\alpha$ -ヒドロキシ化反応が、金クラスター触媒存在下、穏やかかつ短時間の反応条件で速やかに進行し、またこれらの2形式の反応が、条件を変化することにより選択的に進行することを見いだした。本反応では共酸化剤は空気中の酸素だけであり、従来の反応と比べても環境調和的である。さらに、溶媒として用いるジメチルスルホキシドが効果的な犠牲還元剤として働くことも明らかにした。今後クラスター触媒とスルホキシド類との組み合わせによる酸化システムは、一般的な方法論になることが期待される。

B-1) 学術論文

R. C. S. WONG, M. -L. OOI, H. SAKURAI and S. -W. NG, "Tris[2-(deuteriomethylsulfanyl)phenyl]phosphinedeuteriochloroform 0.125-Solvate," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o898 (2008).

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl, Trimethylsumanene," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8592–8593 (2008).

B-4) 招待講演

櫻井英博, 「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」第13回精密合成化学セミナー, 札幌, 2008年1月.

H. SAKURAI, "Synthesis of Homochiral Buckybowl," China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts, Beijing (China), January 2008.

櫻井英博, 「バッキーボウルの合成戦略と展望」グローバルCOE 有機若手ワークショップ, 京都, 2008年2月.

櫻井英博,「金ナノクラスターの特異な反応性: 精密合成触媒への模索」九州大学理学府院生企画シンポジウム, 福岡, 2008 年 3 月.

**H. SAKURAI**, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), May 2008.

**H. SAKURAI**, “Small Gold for Green Catalyst,” Chemical Congress-2008, Kathmandu (Nepal), May 2008.

櫻井英博,「有機合成における金属ナノクラスター触媒」第237回触媒化学研究センター談話会, 札幌, 2008 年 7 月.

櫻井英博,「有機合成におけるメタルナノクラスター触媒」第39回触媒サマーセミナー, 箱根, 2008 年 8 月.

櫻井英博,「おわん型共役化合物「バッキーボウル」の合成戦略」福井大学大学院工学研究科セミナー, 福井, 2008 年 9 月.

**H. SAKURAI**, “Gold Nanoclusters Stabilized with Hydrophilic/Micellar Polymers as *quasi*-Homogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols,” China-Japan Joint Symposium on the Element-Based Molecular Functions, Beijing (China), October 2008.

**H. SAKURAI**, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Shanghai (China), October 2008.

**H. SAKURAI**, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” 18th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers and 4th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis, Zhenjiang (China), October 2008.

櫻井英博,「有機合成が拓く「バッキーボウル」の科学」東京大学大学院総合文化研究科物性化学ゼミ, 東京, 2008 年 10 月.

**H. SAKURAI**, “Synthetic Method for  $C_3$ -Symmetric Homochiral Compounds and its Application to the Preparation of Chiral Buckybowls,” Korea-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts: Chemistry Showcase, Daejeon (Korea), November 2008.

**H. SAKURAI**, “Small Gold is Green—Au Nanoclusters as a Catalyst under Aqueous and Ambient Conditions—,” Department Seminar, Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology, Hanoi (Vietnam), November 2008.

**H. SAKURAI**, “Synthetic strategy to construct  $C_3$ -symmetric buckybowls, bowl-shaped aromatic compounds,” Department Seminar, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, November 2008.

**H. SAKURAI**, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Anna University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

**H. SAKURAI**, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, Bharathidasan University, Tiruchirappalli (India), December 2008.

**H. SAKURAI**, “Gold Nanoclusters as a *quasi*-Homogeneous Catalyst in Organic Synthesis,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science and Technology, Trivandrum (India), December 2008.

#### 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

### 学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2005–2007).

### 競争的資金の領域長等

JSPS-INSA 二国間交流事業共同研究 研究代表者 (2008–).

JSPS 若手研究者交流支援事業～東アジア首脳会議参加国からの招へい～ コーディネーター (2008–).

## B-8) 大学での講義，客員

総研大アジア冬の学校, 「Chemistry of buckybowls: bowl-shaped  $\pi$ -aromatic compounds」 2008年 12月 12日.

## B-10) 競争的資金

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).

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) 「バッキーボウルの自在構築」 櫻井英博 (2006年–2008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).

基盤研究(B) 「ヘテロフラレン自在合成へのアプローチ」 櫻井英博 (2008年–2010年).

新学術領域研究(研究領域提案型) 「精密有機合成によるカーボン $\pi$ 空間の構築」 櫻井英博 (2008年–2012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).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業さきがけ研究, 「有機化学手法によるカーボンナノチューブのキラリティ制御」 櫻井英博 (2007年–2010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

バッキーボウルの化学に関しては、いよいよ「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に近づいてきた。当然最先端の有機合成化学による成果も要求されつつも、ナノサイエンスへ導く新たな方法論の創出も同時に進めていかなくてはならないであろう。本領域を担当している各研究者の今後の益々の奮闘を期待する。

金属ナノクラスター触媒の化学は、環境調和型触媒としての可能性を追求する研究と、より本質的な反応過程の理解に関する研究に二分しつつある。両者ともに、外部との共同研究を通じて効果的に進めていきたい。

毎年のことではあるが、合成化学は最終的には人材の確保が極めて重要である。今後も積極的に共同研究を進めていくと同時に、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。

田 中 彰 治 ( 助教 ) ( 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) 大型パイ共役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) 「逐次精密合成法に基づく，単一電子トンネル回路素子の単一分子内集積化」について開拓研究を進めている。その第一段階として，1nm 長級から 40nm 長級にわたる汎用鎖状分子構築ブロック群をこの 10 年間に開発した。この構築ブロック群は，「位置選択的接合サイト」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）」を装備しており，その官能基変換と逐次接合により，1-100nm 長のパイ共役主鎖中の任意の位置にポテンシャル井戸・障壁，光活性部，プロトン・金属配位部等を導入可能である。第二段階として，「基板表面上の単一巨大分子内の単電子移動過程を律する根幹原理」を系統的に探索するため，上記の基本構築ブロック群から様々な仕様の「基礎データ収集用モデル分子群」を作製，単一分子物性計測グループに供給し，次期モデル分子群の設計戦略についてフィードバックを受けている。今年度の成果は，絶縁被覆付きチオフェンオリゴマーの 288 量体までの合成・単離に成功した。そのパイ共役主鎖長は 110 nm である。これにより，重合法に頼らず逐次合成法のみで，パイ共役分子のサイズをトップダウン型微細加工技術が容易に適用可能なサイズ領域 (> 100 nm) にまで拡張可能なことを初めて例証した。共同研究として（阪大・多田 / 山田 G），各種ブレイクジャンクション法により単一分子鎖の伝導機構の鎖長依存性について系統的に検討した。分子架橋長を（前回は 1-8 nm）を 10 nm まで拡張して行ったところ，トンネル伝導からホッピング伝導への遷移が約 7nm 長で起こることを示す知見を得た。伝導機構をより詳細に解析するため，伝導度の温度変化につて検討中である。京大・田中 G には，分子パーツとして 1-12nm 長級の汎用構築ブロック群を供給した。京大 G にて発光性分子ユニットとの接合を試みた結果，5nm 長級までの発光ユニット含有オリゴマーの合成に成功した。現在，その 20nm 長級のものについて合成が進行中である。京大・松重 / 山田 G には，平坦化ナノギャップ電極上における大型分子の電場配向技術の開拓用に，本年度は 20nm 長級のアンカーポイント付き被覆型オリゴチオフェンを供給した。
- b) 10-100nm 長の非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子を，物性計測ステージの定位置に，正しい配向・配座で設置する技術を確立することは，真実な計測実験を実施するための前提条件である。そのため，分子主鎖に非周期的な凸凹を意図的に導入し，「鍵と鍵穴原理」にて，基板表面上で適材分子が適所に自発的に定序配列化する方法論の開拓を行っている。今年度は，側鎖アルキル鎖の導入により，長方形，及びオフセット付き長方形に形状制御したチオフェン六量体分子群について，銀 (110) 基板上での配列様式を高分解能 STM 観測により検討した（横浜市大・横山 G との共同研究）。結果，分子形状の長方形からのズレの程度（オフセット比）に応じて，分子集合形態に系統的な変化が生じることが分かった。より大型な分子において凸凹形態制御を行った場合について 現在検討中である。

#### B-1) 学術論文

**R. YAMADA, H. KUMAZAWA, T. NOUTOSHI, S. TANAKA and H. TADA**, “Electrical Conductance of Oligothiophene Molecular Wires,” *Nano Lett.* **8**, 1237–1240 (2008).

**F. NISHIYAMA, K. OGAWA, S. TANAKA and T. YOKOYAMA**, “Direct Conformational Analysis of a 10 nm Long Oligothiophene Wire,” *J. Phys. Chem. B* **112**, 5272–5275 (2008).

**T. YOKOYAMA, S. KURATA and S. TANAKA**, “Isomeric Discriminating and Indiscriminating Assembly of Adsorbed Oligothiophenes on Ag(110),” *J. Phys. Chem. C* **112**, 12590–12593 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員等

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) 競争的資金

基盤研究(C), 「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), 「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).

基盤研究(C), 「単一分子内多重トンネル接合系の精密構築法の開拓」田中彰治 (2007年–2008年).

#### C) 研究活動の課題と展望

かつては「もっとデカイ分子をつくれよ～」とのプレッシャーが単一分子物性研究軍団からきていたが、現在は状況が反転。「1–100nm 長のパイ共役主鎖中のお望みの位置に、ポテンシャル井戸・障壁、光活性部、プロトン・金属配位部なんかを導入できるけど、どないでっか？」と攻めるフェーズとなっている。重合法では構築不可な非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子の精密合成の進展は、Ni やPd 触媒によるパイ共役系間の精密カップリング技術、MALDI-TOF Mass による巨大分子の迅速構造決定技術の賜物であり、いずれも本邦発の必殺技である。この地場ネタで世界をブッチギる……はずであったが、思わぬ障害に直面した。分子物性研究分野に「規格外の巨大分子」を取り扱うノウハウの蓄積が無いことである。各業界の「典型分子(大抵は、市販分子)」とやらの「徹底的」に特化してしまった分子計測技術は、無差別級の闘いでは対応力不足である。計測研究の若手レスラーには、未知の強豪分子とデスマッチで闘えるよう「腕白でもいい、遅しく育って欲しい」ものである。一方、分子開発業界においては「規格外の巨大分子」を必死のパッチで多段階合成するという気風が失われてきた。ウチの技術を移転する先が無いではないか。困った。

## 安全衛生管理室

戸村 正 章 (助教) (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) 弱い分子間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) 新しい機能性電子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) 以前より，クロラニル酸を用いた新しい分子集合体の構築を検討してきたが，今回，クロラニル酸 - 4-クロロピリジン錯体の結晶構造中に分子間 O-H $\cdots$ O，N-H $\cdots$ O，N $\cdots$ Cl 相互作用により形成される二次元格子状分子ネットワーク構造を見出した。また，ピ(チアジアゾロピリジリデン)誘導体とクロラニル酸との錯体では分子間 S $\cdots$ O ヘテロ原子相互作用と O-H $\cdots$ N 水素結合とによって結ばれた無限の一次元分子テープ構造が構築された。ヘテロ原子間相互作用の理論的研究はこれまでほとんど知られていないことから，上述の系やモデル化合物において MP2 法等の電子相関をも考慮した高いレベルの計算方法による S $\cdots$ O 相互作用の理論的解析を行いその本質を探った。
- b) 4,5-ジアザフルオレン，1,3,4-オキサジアゾール，チオフェン，ナフタセンジオン，ペンタセンなどのヘテロ環および芳香環骨格を持つ新しい機能性分子を合成・開発し，その構造ならびに機能性について検討したところ，いずれも有用な知見を得た。1,3,4-オキサジアゾール誘導体は EL 素子の電子輸送材料としてすぐれた特性を示した。また  $\beta$ ,13-ジアリールペンタセン誘導体は光照射により効率良く酸素の付加・脱離反応を行い，有機半導体層作製技術への応用が期待される。

B-1) 学術論文

- M. TOMURA**, "(E)-2-(2,6-Dichlorophenyl)-2-(phenylimino)acetamide," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o170–o171 (2008).
- M. TOMURA, H. YAMAGUCHI, K. ONO, M. KAIDEN and K. SAITO**, "6,11-Dihydroxynaphthacene-5,12-dione," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o172–o173 (2008).
- K. ONO, M. TOMURA and K. SAITO**, "Diethyl 2,3-Dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxine-5,7-dicarboxylate," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o468–o468 (2008).
- M. TOMURA and Y. YAMASHITA**, "3,8-Bis(4-chlorophenyl)-4,7-dimethyltricyclo[4.2.2.0<sup>2,5</sup>]deca-3,7-diene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o545–o545 (2008).
- M. TOMURA and Y. YAMASHITA**, "Crystal Structure of 4-Cyanopyridinium Hydrogen Chloranilate," *Anal. Sci.* **24**, x31–x32 (2008).
- M. KUJIME, C. IZUMI, M. TOMURA, M. HADA and H. FUJII**, "Effect of a Tridentate Ligand on the Structure, Electronic Structure, and Reactivity of the Copper(I) Nitrite Complex: Role of the Conserved Three-Histidine Ligand Environment of the Type-2 Copper Site in Copper-Containing Nitrite Reductases," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6088–6098 (2008).

- K. ONO, K. TSUKAMOTO, M. TOMURA and K. SAITO, "1,4-Bis[(2,6-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o1069–o1069 (2008).
- K. ONO, H. ITO, A. NAKASHIMA, M. UEMOTO, M. TOMURA and K. SAITO, "Synthesis and Properties of Naphthalene Trimers Linked by 1,3,4-Oxadiazole Spacers," *Tetrahedron Lett.* **49**, 5816–5819 (2008).
- K. ONO, T. HIEI, M. TAJIKA, M. TOMURA, K. SAITO, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis of 6,13-Dithienylpentacenes by Photolysis of Their Endoperoxides," *Lett. Org. Chem.* **5**, 522–526 (2008).
- M. TOMURA, "Theoretical Study for a Complex of 1,2,5-Thiadiazole with Formic Acid," *THEOCHEM* **868**, 1–5 (2008).
- K. ONO, M. TOMURA and K. SAITO, "5,5-Bis(4-methoxyphenyl)-2,8-bis[3-(trifluoromethyl)phenyl]-5H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dipyridine," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **64**, o2183–o2183 (2008).
- M. TOMURA, K. ONO and Y. YAMASHITA, "Crystallographic and Theoretical Studies of 4,4'-Dimethyl-7,7'-bi([1,2,5]thiadiazolo[3,4-b]pyridylidene)-Chloranilic Acid (1/1) with Intermolecular O–H⋯N Hydrogen Bonds and S⋯O Heteroatom Interactions," *Struct. Chem.* **19**, 967–974 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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。そのために, 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, すなわち, 「分子集合体設計」というコンセプトが極めて重要となってくる。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ことを示している。今後は, 水素結合だけではなく, ヘテロ原子間相互作用・C–H⋯ $\pi$  相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計, 特に, 格子状有機超分子構造体の構築に取り組みたい。さらに, 合成された分子の分子配列を決定づけているこれらの分子間相互作用の理論的な精密解析を行い, 得られた情報に基づいてその構造や機能を理解すると共に, これらの構造を再現しうる高速計算手法の開発を通じて, 結晶構造の計算化学的な予測方法を探求することを最終的な目的としたい。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, 「新しい機能性電子ドナーおよびアクセプター分子の開発」の研究課題も続行する。加えて, 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。

## 6-5 生命・錯体分子科学研究領域

### 生体分子機能研究部門

青 野 重 利 (教授) (2002 年 5 月 1 日着任)

#### A-1) 専門領域：生物無機化学

#### A-2) 研究課題：

- a) 酸素センサタンパク質 HemAT の構造と機能に関する研究
- b) 酸素センサドメインを有するジグアニル酸シクラーゼ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) HemAT はバクテリアやアーキア（古細菌）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タンパク質である。HemAT はグロビンドメインを酸素センサドメインとして利用しており、酸素を選択的にセンシングしている。本研究では HemAT による選択的な酸素センシングの分子機構解明を目的とし、光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* および高度好塩性古細菌 *Halobacterium salinarum* 由来の HemAT を対象とし、これら HemAT 中のヘム近傍構造の詳細な解析を行った。
- b) ジグアニル酸シクラーゼは GTP から cyclic di-GMP を合成する反応を触媒する酵素である。本反応による合成される cyclic di-GMP は、バクテリアのセカンドメッセンジャーとして機能し、バイオフィーム形成を始めとする様々な生理機能制御に関与している。本研究では、*Desulfotalea psychrophila* ゲノム中にグロビン型センサドメインとジグアニル酸シクラーゼが融合した、新規なヘム含有型ジグアニル酸シクラーゼ遺伝子を見出した。大腸菌を用いてヘム含有型ジグアニル酸シクラーゼ（HemDGC）を発現、精製し、その酵素化学的性質を調べた。その結果、HemDGC は分子中のヘムに酸素が結合した場合にのみ、cyclic di-GMP 合成活性を示すことが分かった。
- 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、*Rhodococcus* sp. N-771 株由来のアルドキシム脱水酵素（OxdRE）の結晶構造解析に成功した。その結果、OxdRE は 8 本の  $\beta$  ストランドから構成される  $\beta$  バレル構造の両サイドに  $\alpha$  ヘリックスを有しており、活性中心として機能するヘムは  $\beta$  バレルと  $\alpha$  ヘリックスに挟まれる位置に存在していることが分かった。

#### B-1) 学術論文

S. F. EL-MASHTOLY, Y. GU, H. YOSHIMURA, S. YOSHIOKA, S. AONO and T. KITAGAWA, "Protein Conformation Changes of HemAT-Bs upon Ligand Binding Probed by Ultraviolet Resonance Raman Spectroscopy," *J. Biol. Chem.* **283**, 6942–6949 (2008).

S. AONO, "Metal-Containing Sensor Proteins Sensing Diatomic Gas Molecules," *Dalton Trans.* 3137–3146 (2008).

M. NISHIMURA, H. YOSHIMURA, K. OZAWA, S. YOSHIOKA, M. KUBO, T. KITAGAWA and S. AONO, "Hydrogen Bonding Interaction on the Heme-Bound Ligand in the Heme-Based O<sub>2</sub> Sensor Protein," *J. Porphyrins Phthalocyanines* **12**, 142–148 (2008).

B-3) 総説, 著書

青野重利, 「気体分子をスイッチとする生体機能制御」*化学* **62**, 68–69 (2007).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Structure and Function of the Heme-Based Sensor Proteins,” International Symposium on Membrane Protein Research—Perspective in Structural Biology of Membrane Proteins and Biological Macromolecules, Osaka (Japan), March 2008.

S. AONO, “The Molecular Mechanism of Functional Regulation of the Heme-Based Sensor Proteins,” 5th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Moscow (Russia), July 2008.

青野重利, 「ヘム含有型センサータンパク質によるガス分子センシングとシグナル伝達」バイオ分子センサー連携研究プロジェクト レクチャーコース, 岡崎, 2008年10月.

S. AONO, “A Novel Globin-Coupled Oxygen Sensor Protein Responsible for the Synthesis of a Bacterial Second Messenger, Cyclic di-GMP,” 4th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference, Jeju (Korea), November 2008.

B-6) 受賞, 表彰

澤井仁美, 4th International Conference on Metals and Genetics, Best Poster Prize (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

触媒学会生体関連触媒研究会世話人 (2002–).

日本化学会生体機能関連化学部会幹事 (2007–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2005–2007).

日本学術振興会国際事業委員会書面審査員 (2005–2007).

学会誌編集委員

*J. Biol. Inorg. Chem.*, Editorial Advisory Board (2002–2004).

その他

岡崎市立小豆坂小学校 2007年・親子おもしろ科学教室「身の回りには不思議がいっぱい」

B-8) 大学での講義, 客員

東京工業大学大学院生命理工学研究科, 「生物プロセス特別講義第三」2008年2月6日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

東レ科学研究助成金,「気体分子による生体機能制御のケミカルバイオロジー」青野重利 (2003年).

基盤研究(B),「生体機能制御に関与する気体分子センサータンパク質の構造と機能」青野重利 (2004年–2006年).

若手研究(B),「新規な金属中心を有する酸素センサータンパク質の構造とシグナル伝達機構」吉岡資郎 (2005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).

倉田記念日立科学技術財団 倉田奨励金(研究助成),「一酸化炭素,一酸化窒素,酸素による遺伝子発現制御の分子機構」青野重利 (2006年).

若手研究(B),「新規な機能を有する酸素センサータンパク質における機能発現機構の解明」吉岡資郎 (2007年–2008年).

基盤研究(B),「気体分子を生理的エフェクターとする金属含有センサータンパク質の構造と機能」青野重利 (2007年–2009年).

特定領域研究「細胞感覚」,「ガス分子により駆動される新規なセンサータンパク質の機能発現機構」青野重利 (2007年–2008年).

#### C) 研究活動の課題と展望

これまでは、ヘムをセンサー本体として利用している気体分子センサータンパク質を主な研究対象とし、これらセンサータンパク質の構造機能相関の解明を目的として、主に分光学的手法と遺伝子工学的手法を組合せて研究を進めてきた。しかしながら、これまでの研究では対象としているセンサータンパク質の分子構造を決定するには至っていない。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、それらの分子構造情報は必要不可欠なものである。そこで今後は、これまで研究対象としていたCO センサータンパク質CooA, 酸素センサータンパク質HemATに加えて、新たに見出した酸素センサータンパク質HemDGCも含め、これらセンサータンパク質の活性型および不活性型における分子構造の決定を目指して研究を進めていきたい。

桑 島 邦 博 (教授) (2007 年 1 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：蛋白質科学，生物物理学，生体分子科学

A-2) 研究課題：

- a)  $\alpha$  ラクトアルブミンとカルシウム結合性リゾチームのフォールディング機構
- b)  $\alpha$  ラクトアルブミンのモルテン・グロビュール状態の特性と生物機能
- c) アミロイド形成能を持つ  $\beta_2$  ミクログロブリンのフォールディング機構
- d) 自己組織化ナノ繊維の形成機構
- e) 大腸菌シャペロニンの機能発現の分子機構

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 昨年までの研究で，ヤギ  $\alpha$  ラクトアルブミンとイヌ乳リゾチームは，互いに相同で立体構造も類似しているにもかかわらず，フォールディング経路の異なることが明らかになっている。本年は， $\alpha$  ラクトアルブミンとリゾチームの天然三次元構造をもとに，それぞれ全原子 - 全原子間の距離を計算し，相互作用の密度を調べた。その結果， $\alpha$  ラクトアルブミンでは C- ヘリックスと  $\beta$  ドメイン間，リゾチームでは B- ヘリックスと D- ヘリックス間において相互作用密度の高いことが明らかになった。このような天然構造における相互作用密度の違いが  $\alpha$  ラクトアルブミンとリゾチームのフォールディング経路の違いをもたらしたと推測される。
- b) 脂肪酸との複合体が腫瘍細胞選択的細胞死活性を持つとして知られる，ヤギ  $\alpha$  ラクトアルブミンのモルテン・グロビュール状態の構造解析を，NMR を用いて行っている。モルテン・グロビュール状態にあるヤギ  $\alpha$  ラクトアルブミンの三次元 NMR スペクトルを 920 MHz の NMR 装置を用いて測定し，80 個から 90 個の分離したクロスピークが観測され，約 40 残基の主鎖アミドプロトンの帰属が完了した。
- c) 本年は， $\beta_2$  ミクログロブリンの複雑な巻き戻り過程を明確に特徴づけるために，数値シミュレーション解析を行い，実験結果をうまく説明できる反応スキームを決定した。また，弱酸性条件下 (pH 4) で形成される平衡論的中間体と巻き戻り過程で観測される速度論的中間体との関係を明らかにするために，ストップトフロー CD 法を用いて巻き戻り反応を解析した。その結果，平衡論的中間体はバースト相中間体およびその後形成される速度論的中間体とは異なることがわかった。
- d) ポリペプチドが自己組織化したナノ繊維の形成過程を明らかにするため，単層  $\beta$  シートを持つモデル蛋白質，OspA のフォールディングを調査した。フォールディング過程は二つの指数関数でよくモデルされ，変性剤変性による滴定実験の結果と一致した。フォールディング過程をトリプトファン蛍光で追跡するため，変異体を数種類作製し，測定に適した変異体を見いだした。この変異体を用いた測定を現在進めている。
- e) シャペロニン GroEL の第二の ATP 結合部位の同定を目的に，azido-ADP 及び azido-ATP による光親和性標識を行い，蛍光性亜鉛錯体を用いて標識 GroEL 中のリン酸基の存在を確認した。標識された蛋白質のプロテアーゼ分解後，HPLC によって単離されたペプチド断片のアミノ酸配列分析を行い，標識部位を同定した。標識部位から第二の ATP 結合サイトは GroEL 頂上ドメインに存在することが示された。詳細な結合部位同定のため，頂上ドメイン単独の大腸菌組み換え発現系を構築し，解析を進めている。また，水素交換標識二次元 NMR を用いて GroEL/ES 複

合体の構造ダイナミクスを解析することを目的に、DMSO 溶液中における GroES の NMR 測定を行った。分子研に設置されている 920MHz NMR 装置を用いることにより、500MHz NMR 装置では分離困難であった HSQC シグナルの分離に成功した。現在、アミドプロトンシグナルの帰属を進めている。

#### B-1) 学術論文

**T. KANZAKI, R. IIZUKA, K. TAKAHASHI, K. MAKI, R. MASUDA, M. SAHLAN, H. YÉBENES, J. M. VALPUESTA, T. OKA, M. FURUTANI, N. ISHII, K. KUWAJIMA and M. YOHDA**, “Sequential Action of ATP-Dependent Subunit Conformational Change and Interaction between Helical Protrusions in the Closure of the Built-in Lid of Group II Chaperonins,” *J. Biol. Chem.* **283**, 34773–34784 (2008).

**T. ISHII, Y. MURAYAMA, A. KATANO, K. MAKI, K. KUWAJIMA and M. SANO**, “Probing Force-Induced Unfolding Intermediates of a Single Staphylococcal Nuclease Molecule and the Effect of Ligand Binding,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **375**, 586–591 (2008).

**T. INOBE, K. TAKAHASHI, K. MAKI, S. ENOKI, K. KAMAGATA, A. KADOOKA, M. ARAI and K. KUWAJIMA**, “Asymmetry of the GroEL-GroES Complex under Physiological Conditions as Revealed by Small-Angle X-Ray Scattering,” *Biophys. J.* **94**, 1392–1402 (2008).

#### B-3) 総説、著書

桑島邦博,「真性体および組換え体  $\alpha$  ラクトアルブミンの構造の安定性とダイナミクス」*Milk Science* **56**, 119–122 (2008).

#### B-4) 招待講演

**K. KUWAJIMA**, “Experimental and Simulation Studies on the Folding/Unfolding of Goat  $\alpha$ -Lactalbumin,” 特定領域研究「水と生体分子」第5回公開ワークショップ, 奈良県新公会堂, 奈良市, 2008年1月.

桑島邦博,「相同蛋白質のフォールディング機構——イヌ乳リゾチームとヤギ  $\alpha$  ラクトアルブミンの比較研究」次世代スーパーコンピュータプロジェクト「ナノ分野グランドチャレンジ研究開発」第2回公開シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 2008年3月.

**K. KUWAJIMA**, “Folding Mechanism of Homologous Proteins: A Comparative Study of  $\alpha$ -Lactalbumin and Lysozyme,” 膜蛋白質研究国際フロンティア国際シンポジウム, 千里ライフサイエンスセンター, 吹田市, 2008年3月.

**K. KUWAJIMA**, “Folding Mechanisms of Homologous Proteins: A Comparative Study between Lysozyme and  $\alpha$ -Lactalbumin,” ACS 236<sup>th</sup> National Meeting Symposium *Protein Folding Dynamics: Experiment and Theory*, Philadelphia (U.S.A.), August 2008.

**K. KUWAJIMA**, “Molecular Mechanisms of the Chaperone Function of GroEL,” the 8th KIAS–Yonsei Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), October 2008.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本蛋白質科学会副会長 (2008–).

日本蛋白質科学会理事 (2001.4–2005.3).

日本生物物理学会運営委員 (1992–1993, 1999–2000).

The Protein Society, Executive Council (2005.8–2007.7).

日本生化学会評議員 (2005– ).

#### 学会の組織委員等

第24回谷口国際シンポジウム“ Old and New Views of Protein Folding, ”木更津( かずさアカデミアパーク )世話人 (1999).

The 1st International Conference on Biomedical Spectroscopy: From Molecule to Men, Cardiff (U.K.), 組織委員 (2002).

The 1st Pasific-Rim International Conference on Protein Science, Yokohama (Japan), 組織委員 (2004).

KIAS Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), 組織委員 (2001– ).

日本生物物理学会第45回年会, 横浜( パシフィコ横浜 )年会長 (2007).

#### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科学研究費審査部会専門委員会委員 (2002, 2004).

JST 若手個人研究推進事業( CREST )領域アドバイザー (2001–2005).

JST 戦略的創造研究推進事業評価委員 (2004, 2005).

#### 学会誌編集委員

*Folding & Design*, Editorial Board (1996–1998).

*Biochimica et Biophysica Acta*, Editorial Board (1998–2003).

*J. Biochem. (Tokyo)*, Editorial Board (1997–2002).

*Protein Science*, Editorial Board (2001–2006).

*Proteins: Structure, Function & Bioinformatics*, Editorial Manager (1993– ).

*J. Mol. Biol.*, Editorial Manager (2004– ).

*BIOPHYSICS*, Editorial Manager (2005– ).

*Spectroscopy—Biomedical Applications*, Editorial Board (2002– ).

#### 競争的資金等の領域長等

特定領域研究「水と生体分子が織り成す生命現象の化学」領域代表者 (2003–2007).

#### その他

大阪大学蛋白質研究所外部評価委員 (2000, 2007).

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「分子集合体論」2008年1月–2月.

総研大アジア冬の学校, 「Molecular Mechanism of Protein Folding」2008年12月.

名古屋大学大学院理学研究科, 客員教授.

#### B-10) 競争的資金

基盤研究(B), 「シャペロニンの機能発現の分子メカニズム」桑島邦博 (1998年–1999年).

基盤研究(B), 「高圧温度ジャンプ法と計算機シミュレーションによる蛋白質フォールディング研究」桑島邦博 (2000年–2002年).

基盤研究(C) (企画調査), 「蛋白質フォールディング研究の企画調査」桑島邦博 (2001年).

特定領域研究(公募研究), 「蛋白質一生」「大腸菌シャペロニンの機能発現の速度論」桑島邦博 (2002年–2003年).

特定領域研究(公募研究)「ゲノム情報科学」『蛋白質フォールディングの物理化学的解析』桑島邦博(2002年).

特定領域研究(計画研究(2))「水と生体分子」『蛋白質フォールディング機構の物理化学的解明』桑島邦博(2003年-2007年).

特定領域研究(計画研究(1))「水と生体分子」『水と生体分子が織り成す生命現象の化学に関する研究の総括』桑島邦博(2003年-2007年).

基盤研究(B)「シャペロニンの機能発現の速度論的解析」桑島邦博(2005年-2007年).

特定領域研究(成果取りまとめ)「水と生体分子」『水と生体分子が織り成す生命現象の化学に関する研究の総括』桑島邦博(2008年).

基盤研究(B)「シャペロニン GroEL の第二の ATP 結合部位とその機能的役割」桑島邦博(2008年-).

新学術領域(計画研究)「揺らぎと生体機能」『シャペロニンの構造揺らぎとフォールディング介助機能』桑島邦博(2008年-).

若手研究(スタートアップ)「蛋白質デザインによる自己組織化ナノ繊維形成過程の解明」真壁幸樹(2008年-).

### C) 研究活動の課題と展望

蛋白質のフォールディング問題は物理化学としても興味深い,生命科学や医学とも深い関わりを持っている。特に,フォールディング中間体であるモルテン・グロビュール状態の $\alpha$ ラクトアルブミンが脂肪酸(オレイン酸)と複合体(HAMLET)を形成すると抗腫瘍活性を発現するのは興味深い現象である。今年度の研究からモルテン・グロビュール状態にある $\alpha$ ラクトアルブミンの分離観測されたNMRシグナルの約半数を帰属できたので,これをもとにして,HAMLET中のモルテン・グロビュール状態の構造に関する知見を得たい。また,アミロイドなどのナノ繊維は疾病との関わりが強い。このナノ繊維をモデル化したOspA蛋白質のフォールディング解析を詳細に行うことにより,繊維形成における核形成・伸長反応の物理的基盤を明らかにする。

シャペロニンは細胞内の蛋白質フォールディングに関わっており,シャペロニンの作用の分子機構を明らかにすることは,蛋白質フォールディングとより高次の生命現象との関係を解き明かす上で重要である。本年度の結果から,DMSO中におけるGroESのNMRシグナルの帰属をほぼ完了したので,今後,水素交換標識二次元NMRを用いてGroES単独およびGroEL/GroES複合体の構造のダイナミクス解析を進めていく。

## 加 藤 晃 一 (教授) (2008 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：構造生物学，タンパク質科学，糖鎖生物学，NMR 分光学

A-2) 研究課題：

- a) NMR 分光法をはじめとする物理化学的手法による複合糖質およびタンパク質の構造・ダイナミクス・相互作用の解析
- b) 生化学・分子生物学的アプローチによる複合糖質およびタンパク質の機能解析
- c) ナノテクノロジーと構造生物学の融合による生命分子科学研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アルツハイマー病の発症に関わるアミロイド  $\beta$  ( $A\beta$ ) は、神経細胞表層に豊富に存在する糖脂質である GM1 ガングリオシドとの相互作用を契機として、アミロイド繊維とよばれる異常な会合体を形成することが知られている。 $A\beta$  の重合初期過程に関する構造情報を得るために、超高磁場 NMR 分光法を利用して、GM1 およびリゾ GM1 から形成されたミセルとアミノ酸 40 残基から  $A\beta(1-40)$  の相互作用様式を解析した。飽和移動実験の結果、 $A\beta(1-40)$  はガングリオシドクラスターにおける親水性 / 疎水性領域の境界面に横たわった状態で、2 つの  $\alpha$  ヘリックスと C 末端部を疎水的環境に配置し、それ以外の部位を親水的環境に露出したトポロジーを形成していることが明らかとなった。一方、種々の分子シャペロンの構造生物学的研究も大きく進展した。例えば、20S プロテアソームのサブユニット集合に関与するシャペロン PAC3 の結晶構造を解明するとともに、グループ II シャペロニンとプレフォルディンの複合体中に内在されている柔構造を  $^{13}\text{C}$  NMR を利用して突きとめた。
- b) 糖タンパク質の細胞内運命（フォールディング，輸送，分解）を決定する機構の分子基盤を明らかにするために、糖鎖ライブラリーを活用したフロンタルアフィニティークロマトグラフィ解析を行なった。これにより分子シャペロン，積荷受容体，ユビキチンリガーゼなどとして機能している一連の細胞内レクチンが高マンノース型糖鎖の異なる部位を特異的に認識しており，小胞体からゴルジ体に至る過程で現れる糖鎖のプロセッシング中間体を捕捉することを通じて担体タンパク質の運命を決めていることを明らかにした。さらに，立体構造情報に基づいた部位特異変異導入実験により，積荷受容体として機能している L 型レクチンが糖鎖の脱グルコシル化や細胞内の pH 環境を感知する部位を糖鎖認識ドメインの中に配していることを示した。一方，多次元 HPLC 法の応用範囲を拡張し，様々な生体組織における N 型糖鎖の発現プロファイルを解明した。特に，モデル生物としてゲノム情報が明らかにされているカタコウレイボヤの組織別の糖鎖プロファイリングを実施し，神経複合体がキシロースを含有する N 型糖鎖を専ら発現していることを報告した。これは，後口動物におけるキシロース含有 N 型糖鎖の存在を初めて示すものである。
- c) 糖鎖は化学構造の微視的不均一性を有する一方で官能基の多様性に乏しく，加えて内部運動の自由度に富むために水溶液中で立体構造は揺らいでいる。このように複雑な糖鎖の精密構造解析を NMR を用いて行なうために，糖鎖の還元末端にランタニドプローブを導入するための化学修飾法を検討し，モデル糖鎖について成功をおさめた。

B-1) 学術論文

Y. KAMIYA, D. KAMIYA, K. YAMAMOTO, B. NYFELER, H. -P. HAURI and K. KATO, "Molecular Basis of Sugar Recognition by the Human L-Type Lectins ERGIC-53, VIPL and VIP36," *J. Biol. Chem.* **283**, 1857–1861 (2008).

H. YAGI, M. NAKAGAWA, N. TAKAHASHI, S. KONDO, M. MATSUBARA and K. KATO, "Neural Complex-Specific Expression of Xylosyl N-Glycan in *Ciona intestinalis*," *Glycobiology* **18**, 145–151 (2008).

- B. NYFELER, Y. KAMIYA, F. BOEHLEN, K. YAMAMOTO, K. KATO, P. DE MOERLOOSE, H. -P. HAURI and M. NEERMAN-ARBEZ**, “Deletion of 3 Residues from the C-Terminus of MCFD2 Affects Binding to ERGIC-53 and Causes Combined Factor V and Factor VIII Deficiency,” *Blood* **111**, 1299–1301 (2008).
- E. KURIMOTO, Y. NISHI, Y. YAMAGUCHI, T. ZAKO, R. IIZUKA, N. IDE, M. YOHDA and K. KATO**, “Dynamics of Group II Chaperonin and Prefoldin Probed by  $^{13}\text{C}$  NMR Spectroscopy,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **70**, 1257–1263 (2008).
- H. YASHIRODA, T. MIZUSHIMA, K. OKAMOTO, T. KAMEYAMA, H. HAYASHI, T. KISHIMOTO, S. NIWA, M. KASAHARA, E. KURIMOTO, E. SAKATA, K. TAKAGI, A. SUZUKI, Y. HIRANO, S. MURATA, K. KATO, T. YAMANE and K. TANAKA**, “Crystal Structure of a Chaperone Complex that Contributes to the Assembly of Yeast 20S Proteasomes,” *Nat. Struct. Mol. Biol.* **15**, 228–236 (2008).
- H. YAGI, N. YASUKAWA, S. -Y. YU, C. -T. GUO, N. TAKAHASHI, T. TAKAHASHI, W. BUKAWA, T. SUZUKI, K. -H. KHOO, Y. SUZUKI and K. KATO**, “The Expression of Sialylated High-Antennary *N*-Glycans in Edible Bird’s Nest,” *Carbohydr. Res.* **343**, 1373–1377 (2008).
- H. YAGI, K. YAMADA, E. OHNO, M. UTSUMI, Y. YAMAGUCHI, E. KURIMOTO, N. TAKAHASHI, S. OKA, T. KAWASAKI and K. KATO**, “Development and Application of High Performance Liquid Chromatography Map of Glucuronyl *N*-Glycans,” *Open Glycoscience* **1**, 8–18 (2008).
- S. MIYAKAWA, Y. NOMURA, T. SAKAMOTO, Y. YAMAGUCHI, K. KATO, S. YAMAZAKI and Y. NAKAMURA**, “Structural and Molecular Basis for Hyperspecificity of RNA Aptamer to Human Immunoglobulin G,” *RNA* **14**, 1154–1163 (2008).
- Y. HIRANO, T. KANEKO, K. OKAMOTO, M. BAI, H. YASHIRODA, K. FURUYAMA, K. KATO, K. TANAKA and S. MURATA**, “Dissecting  $\beta$ -Ring Assembly Pathway of the Mammalian 20S Proteasome,” *EMBO J.* **27**, 2204–2213 (2008).
- M. TAKEDA, N. SUGIMORI, T. TORIZAWA, T. TERAUCHI, A. M. ONO, H. YAGI, Y. YAMAGUCHI, K. KATO, T. IKEYA, J. G. JEE, P. GÜNTERT, D. J. ACETI, J. L. MARKLEY and M. KAINOSHO**, “Structure of the Putative 32 kDa Myrosinase-Binding Protein from *Arabidopsis* (At3g16450.1) Determined by SAIL-NMR,” *FEBS J.* **275**, 5873–5884 (2008).
- E. M. QUAN, Y. KAMIYA, D. KAMIYA, V. DENIC, J. WEIBEZAHN, K. KATO and J. S. WEISSMAN**, “Defining the Glycan Destruction Signal for Endoplasmic Reticulum-Associated Degradation,” *Mol. Cell* **32**, 870–877 (2008).

### B-3) 総説，著書

- 坂田絵理，加藤晃一，「Nedd8化修飾によるCullin型E3の活性化機構」*実験医学* **26**, 207–213 (2008).
- K. KATO, H. SASAKAWA, Y. KAMIYA, M. UTSUMI, M. NAKANO, N. TAKAHASHI and Y. YAMAGUCHI**, “920 MHz Ultra-High Field NMR Approaches to Structural Glycobiology,” *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1780**, 619–625 (2008).
- 栗本英治，雨宮瑛子，加藤晃一，「味覚修飾タンパク質クルクリンの構造生物学」*Foods & Food Ingredients J. Jpn.* **213**, 645–652 (2008).
- 加藤晃一，「構造糖鎖生物学と糖鎖創薬：オーバービュー」*蛋白質 核酸 酵素* **53**, 1661 (2008).

神谷由紀子, 加藤晃一, 「細胞内レクチンによる糖蛋白質の輸送と品質管理の構造基盤」『蛋白質 核酸 酵素』53, 1662–1669 (2008).

栗本英治, 岡本健太, 鈴木淳巨, 日影達夫, 山根 隆, 加藤晃一, 「20 S プロテアソームサブユニットの集合過程に関わる分子シャペロン PAC3 の X 線結晶構造解析」『名古屋大学 X 線回折研究のあゆみ』29, 3–6 (2008).

#### B-4) 招待講演

加藤晃一, 「NMR で解る糖鎖の働き」文部科学省特定研究領域「糖鎖によるタンパク質と分子複合体の機能調節」研究成果公開発表シンポジウム, 東京, 2008 年 1 月.

K. KATO, “Structure-based biomolecular engineering targeting ‘sweets’,” Pan-Pacific International Partnership Conference on Pharmaceutical and Life Science, Nagoya (Japan), February 2008.

加藤晃一, 「抗体医薬の開発に向けた多次元 HPLC 法および NMR 法による糖鎖解析技術」技術情報協会講習会「抗体医薬品を始めとしたバイオ医薬品の開発に向けた抗体分析法・バリデーション」東京, 2008 年 3 月および 11 月.

K. KATO, “Ultra-high field NMR and sugar library approaches for structural glycomics,” BIT Life Sciences’ 1<sup>st</sup> Annual Protein and Peptide Conference, Shenzhen (China), April 2008.

加藤晃一, 神谷由紀子, 神谷大貴, 西尾美穂, 「糖タンパク質の細胞内運命を司るレクチンの分子認識」生理研研究会「糖鎖機能研究会・・・分子レベルでの解明を目指して」岡崎, 2008 年 5 月.

加藤晃一, 笹川弘明, 神谷由紀子, 中野路子, 杉原隆広, 内海真穂, 山口芳樹, 「超高磁場 NMR を利用したタンパク質・複合糖質の構造解析」高分子学会 08-1 NMR 研究会, 東京, 2008 年 5 月.

加藤晃一, 神谷由紀子, 「糖タンパク質の細胞内運命決定の構造的基盤」第 8 回日本蛋白質科学会年会, 船堀, 2008 年 6 月.

K. KATO, H. YAGI, M. UTSUMI, N. TAKAHASHI and Y. YAMAGUCHI, “A structural biology approach to sugar recognition at the neural cell surface,” 第 31 回日本神経科学大会 / Neuroscience 2008, Tokyo (Japan), July 2008.

K. KATO, “Structural views of glycoprotein-fate determination in cells,” 23<sup>rd</sup> International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, San Diego (U.S.A.), August 2008.

加藤晃一, 「NMR と糖鎖ライブラリーを利用した構造グライコミクス」日本化学会第 2 回関東支部大会, 群馬, 2008 年 9 月.

加藤晃一, 「構造グライコミクスの体系的アプローチ——糖鎖プロファイリングから抗体医薬の立体構造解析まで——」第 67 回日本癌学会学術総会, 名古屋, 2008 年 10 月.

K. KATO, “Medical applications of structural glycobiology: From glycosylation profiling to biomolecular engineering,” BioJapan 2008 ~ World Business Forum ~, Yokohama (Japan), October 2008.

加藤晃一, 「翻訳後に多様化するタンパク質への NMR アプローチ」タンパク質 NMR の最前線 立命館大学理工学研究所シンポジウム, 草津, 2008 年 11 月.

矢木宏和, 加藤晃一, 「O 結合型糖鎖の分析法の開発と応用」第 2 回 GFRG 研究会公開シンポジウム, 東京, 2008 年 9 月.

栗本英治 雨宮瑛子 加藤晃一, 「味覚修飾タンパク質の構造と機能」バイオ分子センサー連携研究プロジェクト レクチャーコース「センサーの不思議: 分子から個体まで」岡崎, 2008 年 10 月.

#### B-6) 受賞, 表彰

加藤晃一, 日本薬学会奨励賞 (2000).

神谷由紀子, 特定領域研究「タンパク質の社会」全体班会議ポスター優秀賞 (2008).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学協会役員等

日本バイオイメーシング学会 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-).

日本核磁気共鳴学会評議員 (2006-), 理事 (2008-2009).

### 学会誌編集委員

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

### その他

(株)グライエンス 科学技術顧問 (2004-2005).

(株)グライエンス 取締役 (2005-).

## B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能構造化学」 2008年 6月 3日.

名古屋市立大学薬学部, 「構造生物学」 薬学物理化学Ⅱ, 「物理系実習Ⅱ」, 「免疫学」, 「バイオインフォマティクス」, 「創薬科学」, 「知的財産活用論」 2008年.

名古屋市立大学大学院薬学研究科, 「生命分子構造学特論」 2008年.

お茶の水女子大学, 客員教授, 2006年 6月-.

名古屋工業大学, 「薬科学特論」 非常勤講師.

## B-10) 競争的資金

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)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)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パ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).

新学術領域研究「揺らぎが機能を決める生命分子の科学」,「NMRを利用したタンパク質および複合糖質の揺らぎの検出とその機能関連の探査」,加藤晃一(2008年-).

## C) 研究活動の課題と展望

糖鎖が担う生命情報を解読するために,分子レベルの精密構造解析の一層の進展をはかるとともに,細胞・組織・個体レベルでの機能解析を推進する。安定同位体標識を施した高マンノース型糖鎖に常磁性プローブを導入して超高磁場NMR解析を行なうことにより,複雑な多分岐糖鎖の3次元構造をコンフォメーションの揺らぎも含めて解き明かすことを計画している。特に,小胞体とゴルジ体間の糖タンパク質小胞輸送にかかわる糖鎖-タンパク質間相互作用,タンパク質-タンパク質間相互作用を原子レベルで解明し,血液凝固因子欠損症等の細胞内輸送機構の破綻が引き起こす疾患の発症機構の構造基盤を明らかにする。また,糖鎖クラスター上でのA $\beta$ の分子間相互作用をNMRを利用して捉えることにより,アミロイド形成の初期過程における分子の動的挙動を解明し,最終的に神経変性疾患の分子基盤を理解することを目指す。さらに,キシロース含有糖鎖の神経系における機能解明のために,本糖鎖を生合成する酵素をコードする候補遺伝子をノックアウトしたマウスを作出して行動解析を行なう。このように,神経系における糖鎖機能のミクロ-マクロの統合的理解を目指す。

藤 井 浩 ( 准教授 )( 1998 年 3 月 1 日着任 )

A-1) 専門領域：生物無機化学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 酸化反応に関与する金属酵素反応中間体モデル錯体の合成
- 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

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。また同様な反応中間体は，金属錯体を触媒として用いる酸化反応中にも存在すると考えられている。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を合成し，電子構造と反応性の関わりを研究した。オキソ鉄 4 価ポルフィリン  $\pi$  カチオンラジカル錯体を合成し，軸位に配位する配位子の効果を研究した。イミダゾールやフェノレートを軸配位子としてもつ錯体の反応性が従来の錯体の反応性より数百倍増加することを見出した。また，不斉酸化能を有するマンガン 3 価サレン錯体の反応選択性の機構を研究した。マンガン 3 価サレン状態では，不斉を誘起するような構造をとらないが，マンガン 4 価サレン錯体への酸化に伴い不斉を誘起できる構造に変化することを見出した。電子構造との関わりを研究した結果，軸配位子の結合長と側鎖との立体的反発により構造変化が誘起されてい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反応中間体モデル錯体から研究した。イミダゾール基，ピラゾール基，アミンを配位子にもつ銅 1 価亜硝酸錯体を合成し，反応性に違いを検討した。その結果，酵素と同じ配位子であるイミダゾールが最も反応を加速することを明らかにした。電子構造との関わりを研究した結果，配位子からの電子供与性がプロトン化の速度を制御することを明らかにした。
- 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。ペルオキシダーゼの活性部位の構造と機能の関わりを解明するため，種々のペルオキシダーゼ - シアン体の  $^{13}\text{C}$ ， $^{15}\text{N}$  NMR を測定した。その結果，すべてのペルオキシダーゼが配位した過酸化水素と強い水素結合を作る仕組みをもつこと，軸配位子からの電子供与性が種類により変化し，さらにこの効果が反応中間体の生成速度を制御していることを明らかにした。

B-1) 学術論文

**M. KUJIME, C. IZUMI, M. TOMURA, M. HADA and H. FUJII**, "Effect of a Tridentate Ligand on the Structure, Electronic Structure, and Reactivity of the Copper(I) Nitrite Complex: Role of the Conserved Three-Histidine Ligand Environment of the Type-2 Copper Site in Copper-Containing Nitrite Reductases," *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6088–6098 (2008).

**T. KURAHASHI and H. FUJII**, "Chiral Distortion in  $\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{salen})(\text{N}_3)_2$  from Jacobsen's Catalyst as a Conformation Model for Enantioselective Reactions," *Inorg. Chem.* **47**, 7559–7567 (2008).

T. KURAHASHI, A. KIKUCHI, T. TOSHA, Y. SHIRO, T. KITAGAWA and H. FUJII, “Transient Intermediates from Mn(salen) with Sterically-Hindered Mesityl Groups: Interconversion between Mn<sup>IV</sup>-Phenolate and Mn<sup>III</sup>-Phenoxy Radical as an Origin for Unique Reactivity,” *Inorg. Chem.* **47**, 1674–1686 (2008).

B-3) 総説，著書

城 宜嗣，藤井 浩，「金属酵素の反応中間体の電子状態・構造解析」*固体物理* **43**(11), 7–18 (2008).

B-4) 招待講演

H. FUJII, “Role of Highly Conserved Three-Histidines Ligand Environment of Type-2 Cu Site in Cu Nitrite Reductases,” The 1<sup>st</sup> CMD International Symposium, Seoul (Korea), May 2008.

H. FUJII, “Role of Highly Conserved Three-Histidines Ligand Environment of Type-2 Cu Site in Cu Nitrite Reductases,” International Symposium on Picobiology, Hyogo (Japan), March 2008.

B-6) 受賞，表彰

高橋昭博，第41回酸化反応討論会ポスター賞 (2008).

B-8) 大学での講義，客員

兵庫県立大学大学院生命科学研究科，客員准教授，2007年2月–.

B-10) 競争的資金

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).

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(公募研究)「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).

重点領域研究(公募研究)「生体金属分子科学」<sup>17</sup>O-NMRによる銅-酸素錯体の配位した酸素の電子構造と反応性の研究」藤井 浩 (1999年).

内藤財団科学奨励金, 「ヘムオキシゲナーゼによる位置特異的ヘム代謝機構の解明」藤井 浩 (2000年).

基盤研究(C), 「合成ヘムとミオグロビン変異体による亜硝酸還元酵素モデルの構築と反応機構の研究」藤井 浩 (2000年–2002年).

基盤研究(B), 「単核非ヘム酵素反応中間体としての高酸化オキソ錯体の合成と反応性の研究」藤井 浩 (2002年–2004年).  
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).

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).

特定領域研究(公募研究)「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、それを取り囲むタンパク質の反応場の機能を解明することも重要であると考え。これまでの基礎研究で取得した知見や手法をさらに発展させて、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。

## 生体分子情報研究部門

宇理須 恒 雄 (教授) (1992 年 5 月 1 日着任)

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

A-2) 研究課題：

- a) 放射光エッチングによる PDMS 微細加工と神経細胞ネットワーク素子への応用
- b) 生体材料の AFM, SIMS, 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素子開発と生体情報システムの分子科学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Polydimethylsiloxane (PDMS) はマイクロ流路，ソフトリソグラフィー，マイクロコンタクトプリンティングの材料としてバイオセンサー，分析化学，合成化学など幅広い分野で利用されている材料であるが，モールド法による加工が主で，いわゆる除去型の加工は開発が遅れている。機械加工によれば高精度な加工ができるが，せいぜい 0.8 mm くらいが限界である。2007 年度に  $\text{XeF}_2$  ガスを反応ガスとする放射光エッチングによりミクロンレベルの除去型の微細加工ができる事を発見したことを受け，2008 年度は，これを現在研究課題 c) として進めている神経細胞ネットワーク素子における神経細胞の設置場所の制御や軸索，シナプスの成長制御のためのマイクロ流路形成に利用することを念頭にいれて，新たにエッチングチャンバーを製作し，この新しい放射光エッチング反応の基本特性の測定を進めた。
- b) 脂質二重膜 / 膜タンパク集積系は，細胞の基本的機能を支配する，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。2008 年度は 固体基板表面が人工細胞膜系に及ぼす影響を原子分子レベルで理解することを目的とし， $\text{SiO}_2/\text{Si}$  表面上および単原子ステップ  $\text{TiO}_2$  単結晶表面上での斜入射照明法による 1 分子追跡法を行った。従来の 1 分子追跡法では，倒立顕微鏡を用い，試料裏面から励起光を全反射条件で入射してエバネッセント照明するため，基板材料の透明度と屈折率に制限があり，ガラスと石英以外の材料表面上では行うことが難しかった。本研究では斜入射照明法により，中性リン脂質であるフォスファチジルコリン (PC) の二重膜中での蛍光色素ラベル脂質の分子拡散を不透明な Si 基板上および高屈折率の  $\text{TiO}_2$  基板上でその場観察することに成功した。それぞれの基板上での脂質分子の拡散定数を決定し， $\text{TiO}_2$  基板上での拡散係数が  $\text{SiO}_2$  基板上に比べて最大で 30% 程度小さいことを明らかにした。固体 / 水溶液 / 脂質の 3 媒質系について Hamaker 定数を厳密に求めた結果から， $\text{TiO}_2$  上で働く大きなファンデルワールス力によって  $\text{TiO}_2$  上の PC 二重膜が  $\text{SiO}_2$  上に比べて 20 倍大きな吸着ポテンシャルを持ち，そのために分子拡散が制約を受けていることが示唆された。  $\text{A}\beta 40$  のアルツハイマー病発症機構を分子科学の観点から解明する事を目指し，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  $\text{SiO}_2$  表面に形成し， $\text{A}\beta 40$  との相互作用を調べた。2007 年度に引き続き，分子動力学による解析を進め，観測される各種ドメインでの脂質分子の構造を決定することに成功した。特に，異常に早く  $\text{A}\beta 40$  の凝集を媒介する脂質二重膜の局所的分子構造が，interdigitated liquid disordered 構造であること，これがマイカ表面との相互作用により形成されることを明らかにした。アルツハイマー病発症機構解明の観点から GM1 と  $\text{A}\beta$  との相互作用を調べた研究は多数あるが，GM1 の詳細な分子構造の重要性を指摘し構造を決定したのは本研究が最初である。
- c) 光受容体イオンチャンネルであるチャンネルロドプシン (ChR2) を発現した C2C12 細胞を東北大学八尾教授より譲り

受け、2007年度に開発した培養型イオンチャンネルバイオセンサーに搭載し光励起によりホールセル電流を計測できることを確認した。これにより、光励起による神経細胞ネットワーク素子製作の必要な技術がほぼそろったこと、そして我々の素子がシナプス部の特性測定に適していること、また、シナプス部に GM1 分子が局在し、エンドサイトーシス、エキソサイトーシスなど神経信号伝達に本質的に重要な関与をしていること、また、このシナプス部にアルツハイマーの初期症状が現れること等から、上記の成果と関連して、本神経細胞ネットワーク素子はシナプス部での GM1 分子などの役割やアルツハイマー発症機構を、神経細胞の信号伝達機能と関連させて、分子科学の立場で調べるのに適しており、新しい学術領域とも言える“生体情報システムの分子科学”を開拓する上での研究ツールと位置づけられるという考えに至った。

#### B-1) 学術論文

**RMd. A. SAYED, H. UNO, K. HARADA, K. TANAKA, Y. -H. KIM, Y. NAKAOKI, K. OKUMURA, R. TERO and T. URISU**, “New Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (IRRAS) System for Observation of Solid-Solution Interface Biomaterials,” *Chem. Phys. Lett.* **466**, 235–239 (2008).

**R. TERO, T. UJIHARA and T. URISU**, “Lipid Bilayer Membrane with Atomic Step Structure: Supported Bilayer on a Step-and-Terrace TiO<sub>2</sub>(100) Surface,” *Langmuir* **24**, 11567–11576 (2008).

**Y. MAO, R. TERO, Y. IMAI, T. HOSHINO and T. URISU**, “The Morphology of GM1<sub>x</sub>/SM<sub>0.6-x</sub>/Chol<sub>0.4</sub> Planar Bilayers Supported on SiO<sub>2</sub> Surfaces,” *Chem. Phys. Lett.* **460**, 289–294 (2008).

**T. URISU, T. ASANO, Z. L. ZHANG, H. UNO, R. TERO, H. JUNKYU, I. HIROKO, Y. ARIMA, H. IWATA, K. SHIBASAKI and M. TOMINAGA**, “Incubation Type Si-Based Planer Ion Channel Biosensor,” *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 2703–2709 (2008).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. ASANO, H. UNO, K. SHIBASAKI, M. TOMINAGA and T. URISU**, “Development of Cell Culture Type Planar Ion-Channel Biosensor,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **33**, 767–770 (2008).

#### B-3) 総説、著書

宇理須恒雄, 編著, 「ナノメデシシ——ナノテクの医療応用——」オーム社 (2008).

手老龍吾, 宇治原徹, 宇理須恒雄, 「固体表面物性がサポータッドメンブレンの形成過程と構造に及ぼす影響」*表面* **46**, 287–299 (2008).

#### B-4) 招待講演

宇理須恒雄, 「イオンチャンネルバイオセンサーの開発と応用」ナノテクバイオ融合シンポジウム, 神戸大学, 2008年2月.

**T. URISU**, “Development of Ionchannel Biosensor Considering the Application to Neurodegenerative Diseases,” The Genomics Research Center Academia Sinica, Taiwan, March 2008.

宇理須恒雄, 「ナノテクの難病研究・医療への応用」応用物理学会シンポジウム, 2008年3月.

宇理須恒雄, 「イオンチャンネルバイオセンサーの開発と応用——医療分子科学の開拓——」大阪大学セミナー, 2008年6月.

T. URISU, “Development of Ion-Channel Biosensor and Application to Neural Network Analyzer—New Tool of Medical Molecular Science—,” Seminar at Forschungszentrum Juelich, Institute of Bio- & Nanosystems, Juelich (Germany), September 2008.

T. URISU, “Medical Molecular Science and Neural Network Analyzer Device,” Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Research and Education of Nanotechnology, October 2008.

#### B-5) 特許出願

特願 2008-185167, 「分析装置」中沖優一郎, 宇理須恒雄, 近藤聖彦(自然科学研究機構, アイシン精機(株)) 2008年.

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

レーザー学会評議員 (1983–1985).

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

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

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

大型放射光施設安全性検討委員会委員 (1993–).

東北大学電気通信研究所研究外部評価委員 (1995–).

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

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

姫路工業大学ニュースパル利用検討委員会委員 (1996–1998).

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

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

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

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

日本原子力研究所, 研究囑託 (1998.4–2002.3).

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

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

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998–1999).

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

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

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

日本学術振興会学術創生研究費書面審査委員 (2001).

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

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

電気学会「量子放射ビームを用いたナノ・バイオプロセ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)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).

ナノ学会副会長 (2008.4-).

表面科学会ソフトナノテクノロジー部会会長 (2008.4-).

日本ナノメデisin交流協会会長 (2006.4-).

#### 学会の組織委員等

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 23<sup>rd</sup>, 24<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997, 1998, 1999).

レーザ学会第19回年次大会プログラム委員 (1998-1999).

レーザ学会第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, 2006, 2007, 組織委員長 (2005, 2006, 2007).

International Symposium on Nanomedicine 組織委員長 (2007, 2009).

#### 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-).

#### B-10) 競争的資金

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)

特定領域研究(公募研究)「イオンチャンネルに着目したアルツハイマー発症初期過程の網羅的探索」宇理須恒雄(2007年-2008年).

基盤研究(A)「イオンチャンネルバイオセンサーの単一神経細胞解析への応用」宇理須恒雄(2007年-2010年).

(財)コスメト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)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

2001年よりシリコン表面への生体物質集積の研究をはじめたが,2007年度に,アルツハイマー病発症機構に関係してアミロイドペータ( $A\beta$ )の凝集がガングリオシドGM1の分子構造および周辺脂質分子のドメイン構造の違いによって反応速度が大きく変わることの発見,素子内で細胞を培養する機能を付与することを発案し,これにより,従来は創薬スクリーニング応用に限られていたイオンチャンネルバイオセンサーが神経細胞の機能計測など学術研究に応用できる道が開かれた,というブレークスルーがあり,2008年度はこれらの成果をうけて, $A\beta$ を非常に速い速度で凝集させるGM1の分子構造の決定および,神経細胞ネットワーク解析素子に欠かせない活動電位発生細胞について,光受容体イオンチャンネルであるチャンネルロドプシン(ChR2)を利用する事の手がかりを得た。これらの二つの成果を結びつけ“生体情報システム分子科学”という新しい学術領域の開拓をめざすことを明確にできた。我々の開発している素子はシナプスを伝搬する信号を正確に捉えることができるという特色があるが,シナプス部はエンドサイトーシス,エキソサイトーシスなど信号伝搬に関わる重要な化学反応過程があり,GM1分子も豊富に局在しており,これらの化学反応に密接に関わっていると考えられているが,具体的なことは全く解っておらず,シナプスという生体ナノ空間での化学反応を最先端分析技術を駆使して調べたいと考えている。

小澤 岳 昌 ( 准教授 ) ( 2005 年 4 月 1 日 ~ 2007 年 9 月 30 日 )<sup>\*</sup>

A-1) 専門領域：分析化学，生物物理

A-2) 研究課題：

- a) タンパク質間相互作用の多色発光検出法に関する研究
- b) リン酸化制御を受けるタンパク質間相互作用の発光イメージングに関する研究
- c) 細胞内小分子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) 不透明かつ自家蛍光の強い生物試料中において，多種類のタンパク質間相互作用を検出するためには，多色発光検出法の開発が不可欠である。これまでに発光タンパク質（ルシフェラーゼ）の切断と再構成反応を利用して，生細胞内タンパク質間相互作用のアッセイが可能な発光プローブを開発してきた。この研究を展開し，コメツキムシ由来の赤色ルシフェラーゼ，同由来の緑色ルシフェラーゼ，ホタル由来の橙色ルシフェラーゼを利用して，1細胞内で多種類のタンパク質間相互作用を同時に可視化できる発光プローブを開発した。生細胞内での FK506-binding protein (FKBP) と FKBP-binding domain (FRB) の間の相互作用検出に応用し，薬剤存在下で可逆的に多色発光検出できることを実証した。
- b) タンパク質間相互作用の多色発光検出法を応用して，リン酸化制御を受けるタンパク質間相互作用の発光イメージング法を確立した。マウス個体および動物細胞を用いて，リン酸化シグナルによって調節される Bad と 14-3-3 タンパク質間，および Bad と Bcl2 タンパク質間相互作用を異なる発光波長により可視化することに成功した。また，ツメガエル卵を用いた実験系において，骨形成因子（BMP）情報伝達系のリン酸化によって誘導される Smad1-Smad4 間相互作用をリアルタイムに可視化検出することに成功した。
- c) 植物個体やツメガエル卵で機能する細胞内情報伝達物質 cyclic guanosine monophosphate (cGMP) を，高感度かつ可逆的に可視化検出できる発光プローブを開発した。cGMP プローブを導入した形質転換シロイヌナズナ個体を用いた解析では，塩ストレス / 浸透圧ストレスなどの外界環境変化に応答して，細胞内 cGMP 濃度の上昇が起こることを明らかにした。またツメガエル卵の発生過程における解析では，脳，心臓において cGMP 産生が観測された。さらに神経胚の神経管近傍において有意な発光上昇が検出された。以上結果から，生物個体内における cGMP の産生を時空間解析する優れたプローブとなることを実証した。

B-3) 総説，著書

小澤岳昌,「タンパク質再構成法を用いた細胞内生体分子の解析法」*BIOINDUSTRY* 25, 27-36 (2008).

菅野 憲, 小澤岳昌,「レポータータンパク質の再構成法を利用した生体分子イメージング」*生体の科学* 59, 66-72 (2008).

小澤岳昌,「RNA イメージング法」*実験医学増刊* 26, 59-67 (2008).

小澤岳昌,「クラゲから生まれた GFP 革命」*現代化学* 453, 25-28 (2008).

小澤岳昌,「可視化プローブによる時空間情報を損なわないミトコンドリア RNA の動態観察」*「ナノイメージング」エヌ・ティー・エス*, pp. 199-206 (2008).

小澤岳昌,「生理機能を可視化する新たな分子プローブ」*「ナノメディシン」宇理須恒雄編, オーム社*, pp. 13-24 (2008).

#### B-4) 招待講演

小澤岳昌,「生きた細胞ではたらく生体分子を観る技術」第2回横幹連合総合シンポジウム, 東京, 2008年12月.

**T. OZAWA**, “Fluorescence and bioluminescence biomolecular Imaging: From single cells to living subjects,” 11<sup>th</sup> International Symposium of Spectroscopical Society of Japan, Sendai, 2008年11月.

小澤岳昌,「生体分子の細胞内動態を解析する分子科学」日本コンピューター外科学会, 東京, 2008年10月.

小澤岳昌,「タンパク質再構成法を用いた生体分子イメージング」薬物動態学会23回年会, 熊本, 2008年10月.

**T. OZAWA**, “Optical Imaging of Biomolecules in Living Cells and Animals Using Split-Reporter Reconstitution Analysis,” 1<sup>st</sup> Workshop in the Advanced Light Microscopy (DKFZ), Heidelberg (Germany), 2008年10月.

**T. OZAWA**, “Visualization of Biomolecules Using Split Reporter Reconstitution; From a Single Cell to Living Animals,” International Symposium of Institute for Innovative Cancer Research, Seoul (Korea), 2008年10月.

**T. OZAWA**, “Optical Imaging of Biomolecules in Living Cells and Animals Using Split-Reporter Reconstitution Analyses,” 3<sup>rd</sup> International Workshop on Approaches to Single Cell Analysis, Zurich (Switzerland), 2008年9月.

小澤岳昌,「生理機能を可視化するイメージング技術の原理とモデル生物への応用」第1回東工大バイオ計測研究会, 神奈川, 2008年8月.

小澤岳昌,「生体分子イメージングを可能にする光分子プローブの開発」第5回AMO 討論会, 東京, 2008年6月.

**T. OZAWA**, “Visualization of Biomolecules in Living Cells Using Split-reporter Reconstitution Analysis,” NIPS-JST International Workshop [Advanced Nonlinear Imaging & Fluorescence-based Biosensors], Aichi, 2008年4月.

小澤岳昌,「生細胞内の生理機能を可視化するタンパク質再構成法」日本薬学会第128年会, 横浜, 2008年3月.

小澤岳昌,「生体分子の機能解明を目指すイメージング法の開発」第88回日本化学会春季年会, 東京, 2008年3月.

小澤岳昌,「新規光プローブが拓く生体分子の時空間解析法」第8回分析化学会関東支部懇話会, 東京, 2008年3月.

小澤岳昌,「新規光プローブが拓く生体分子イメージング」第2回北海道大学医学研究科連携研究センターシンポジウム, 札幌, 2008年2月.

#### B-5) 特許出願

特願 2008-164927,「cyclicGMP 検出方法」小澤岳昌, 竹内雅宜, 三浦研二, 2008年.

特願 2008-000789,「タンパク質間相互作用の検出法」小澤岳昌, ムハンマド アワイス, 三浦研二, 2008年.

PCT 出願 PCT/JP2008/058669,「プロテアーゼ活性化インジケーター」梅澤喜夫, 小澤岳昌, 菅野憲, 2008年.

#### 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

学会の組織委員等

日本化学会春季年回実行委員 (2008- )

日本化学会春季年回講演企画委員 (2007- ).

フロンティア生命化学研究会運営委員 (2008- ).

日米先端工学シンポジウム実行委員 (2008).  
東京コンファレンス実行委員 (2004–2006).  
日本化学会年会プログラム編成委員 (2004–2005).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (2007–).  
日本分析化学会「ぶんせき」編集委員 (2007–).

その他

基礎生物学研究所パイオイメージングアドバイザー委員 (2006–).

B-10) 競争的資金

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).  
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).  
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 (2006–2008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).  
科学技術振興機構さきがけ研究,「不透明な生体内における細胞内小分子の可視化と光制御法の開発」小澤岳昌 (2007年–2010年).  
萌芽研究,「RNA 機能の光制御法に関する研究」小澤岳昌 (2008年–2009年).

C) 研究活動の課題と展望

蛍光・発光タンパク質の切断と再連結を利用したタンパク質再構成法は、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様な応用可能性を有している。従来の蛍光イメージングでは困難であった生物個体内の分子機能を可視化するために、今後はルシフェラーゼの発光を利用した新たなイメージング技術を精力的に開発する。さらに生体分子の対象を広げ展開するとともに、ルシフェラーゼイメージングの定量化と精度の向上、また空間解像度の改善が重要課題である。蛍光・発光同時観察のための顕微鏡システムを開発し、動植物組織・個体内に局在する生体分子の機能の可視化から、生命現象の新たな発見を目指す。

\* ) 2007 年 10 月 1 日東京大学大学院理学系研究科教授、分子科学研究所教授兼任

## 錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒，ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒（有機高分子 - 金属粒子のハイブリッド），メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体（無機担体 - 有機金属のハイブリッド），金属架橋高分子の自己集積触媒（架橋構造と触媒機能のハイブリッド）を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり，その物性，反応性を明らかとしつつある。

B-1) 学術論文

**Y. UOZUMI, H. TAKENAKA and T. SUZUKA**, "Allylic Substitution of meso-1,4-Diacetoxycycloalkenes in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Chiral Palladium Complex," *Synlett* **10**, 1557–1564 (2008).

**Y. UOZUMI and T. SUZUKA**, " $\pi$ -Allylic Sulfonylation in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium-Phosphine Complex," *Synthesis* **12**, 1960–1964 (2008).

**Y. OE and Y. UOZUMI**, "Highly Efficient Heterogeneous Aqueous Kharasch Reaction with an Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium Catalyst," *Adv. Synth. Catal.* **350**, 18771–18775 (2008).

**Y. M. A. YAMADA, H. GUO and Y. UOZUMI**, "Development of Tightly Convuluted Polymeric Phosphotungstate Catalysts and Their Application to an Oxidative Cyclization of Alkenols and Alkenoic Acids," *Heterocycles* **76**, 645–655 (2008).

**T. KIMURA and Y. UOZUMI**, "Synthesis of [2,6-Bis(2-oxazoliny)-phenyl] Palladium Complexes via the Ligand Introduction Route," *Organometallics* **27**, 5159–5162 (2008).

**Y. UOZUMI**, "Heterogeneous Asymmetric Catalysis in Water with Amphiphilic Polymer-Supported Homochiral Palladium Complexes," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81**, 1183–1195 (2008).

B-3) 総説，著書

魚住泰広, 「グリーン触媒」化学 化学同人, **63**, 44–46 (2008).

**Z. WANG, K. DING and Y. UOZUMI**, “An Overview of Heterogeneous Asymmetric Catalysis,” in *Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis* (2008).

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous Asymmetric Catalysis in Aqueous Media,” in *Handbook of Asymmetric Heterogeneous Catalysis* (2008).

#### B-4) 招待講演

**Y. UOZUMI**, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution,” China-Japan Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), January 2008.

魚住泰広, 「Molecular Convolution による固相担持触媒の創製と利用」 26th Conference on Combinatorial Chemistry, Japan, 大阪大学, 2008年4月.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin Supported Transition Metal Complexes & Nanoparticles,” Yale Chemistry Seminar, Department of Chemistry, Yale University, New Haven (U.S.A.), May 2008.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin Supported Transition Metal Complexes and Nanoparticles,” 2nd International Symposium on Green Processing in the Pharmaceutical & Fine Chemical Industries, New Haven (U.S.A.), May 2008.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous Aquacatalysis with Amphiphilic Resin Supported Transition Metal Complexes & Nanoparticles,” Chemistry Department Seminar, Department of Chemistry, McGill University, Montreal (Canada), June 2008.

魚住泰広, 「Molecular Convolution による固定化触媒の創製とマイクロ反応デバイスへの適用」 近畿化学協会フロー・マイクロ合成研究会第19回公開講演会, 大阪科学技術センター, 2008年7月.

魚住泰広, 「Molecular Convolution による高分子錯体触媒の創製」 第58回錯体化学討論会, 金沢大学角間キャンパス, 2008年9月.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous Aquacatalytic Systems toward Ideal Organic Synthesis,” Suzuki Kunio Symposium, Tokyo (Japan), September 2008.

**Y. UOZUMI**, “Pincer Palladium Complexes: Their preparation and Properties,” China-Japan Joint Symposium on the Element-Based Molecular Functions, Beijing (China), October 2008.

**Y. UOZUMI**, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution: Application to the Development of Microchannel Reaction Devices,” 理化学研究所シンポジウム「有機金属化学の最前線」 2008年11月.

**Y. UOZUMI**, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution,” Japan-Korea Joint Symposium on Functional Materials toward Future Catalysts: Chemistry Showcase, Daejeon (Korea), November 2008.

魚住泰広, 「両親媒性高分子担持ルテニウム錯体触媒による水中不均一異性化——アルドール縮合反応」 協奏機能触媒第5回公開シンポジウム, 大阪大学, 2008年12月.

#### 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, 日本薬学会奨励賞 (2005).

魚住泰広, 第6回グリーン・サステナブル・ケミストリー賞, 文部科学大臣賞 (2007).

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

山田陽一, Thieme Chemistry Journal Award (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

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).

コンピナトリアル・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– ).

##### 学会の組織委員等

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 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007– ).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第 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 (2002–2006).

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 (2004–2007).

##### 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 誌編集委員 (2005– ).

##### その他

科学技術振興機構 CREST 研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」研究リーダー (2002–2007).

理化学研究所研究チームリーダー (2007– ).

経済産業省グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクト 研究チームリーダー (2008– ).

#### B-10) 競争的資金

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( 公募研究：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( 公募研究：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(経済産業省・戦略的技術開発)「グリーンサステナブルケミカルプロセス基盤技術開発,「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」魚住泰広(2008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-2008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).

#### B-11) 産学連携

共同研究(株)カネカ「固相担持型Buchwald-Hartwig反応触媒の開発」魚住泰広(2008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(CREST研究など)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てきた。他の金属種(W, Ru, Rh, Cu)に適用範囲を拡張しつつある。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。さらに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。水中機能性固定化触媒に関するCREST研究が2008年3月に終了し,続いてその成果を実践的に発展させるため経済産業省(NEDO)プロジェクトを2008年9月に開始した。また,自己集積錯体触媒研究は理化学研究所フロンティア研究に指名され同研究所に場所を移して展開中である。すなわち,魚住グループの大きな研究の柱はCREST-NEDO, 理研へと発展的に移行している。今後,魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては,次の研究の萌芽を見いだし育てるの研究に注力しており,幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしたいと考えている。現状の環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の基礎的学術研究への集中こそが重要である。

## 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：

- a) 金属錯体を触媒とする二酸化炭素の多電子還元反応
- b) 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
- c) 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

- a) 二酸化炭素由来の Ru-CO 結合のカルボニル炭素に連続して二つのヒドリド供給が可能な Ru 錯体の合成に成功した。
- b) Ru- アンミン錯体からのプロトン解離による Ru- アミノラジカル錯体の生成を証明し、アミノラジカル錯体を活性種とするアルコール酸化反応を見出した。
- c) 電気化学的に 2 電子 1 プロトンの酸化還元反応が可能な配位子の合成により、単核 Ru 錯体の 2, 4, 6 電子移動を伴う光化学的多電子酸化還元反応が可能となった。
- d) 光化学的不斉水素化に成功。

### B-1) 学術論文

**J. MUCKERMAN, D. POLYANSKY, T. WADA, K. TANAKA and E. FUJITA**, “Water Oxidation by a Ruthenium Complex with Non-Innocent Quinone Ligands: Possible Formation of an O-O Bond at a Low Oxidation State of the Metal,” *Inorg. Chem.* **47**, 1787–1802 (2008).

**D. POLYANSKY, D. CABELLI, J. MUCKERMAN, T. FUKUSHIMA, K. TANAKA and E. FUJITA**, “Mechanism of Hydride Donor Generation Using a Ru(II) Complex Containing NAD<sup>+</sup> Model Ligand: Pulse and Steady-State Radiolysis Studies,” *Inorg. Chem.* **47**, 3958–3968 (2008).

**K. KIMURA and K. TANAKA**, “Synthesis and Electrochemical Reduction of a Ruthenium Complex Bearing an NAD<sup>+</sup>/NADH-Type Redox Site,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 9768–9771 (2008).

**K. TANAKA, T. WADA, E. FUJITA and J. MUCKERMAN**, “Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energies Catalyzed by Ru Complexes Aimed to Construct Sustainable Society,” *Symp. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem.* **53**, 236–237 (2008).

### B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, “Oxidation of Alcohols Aimed at Power Generation from Chemical Energy in Homogeneous Reactions,” 235<sup>th</sup> ACS National Meeting, New Orleans (U.S.A.), April 2008.

**K. TANAKA**, “Generation of Ru-oxyl and -aminy radical Complexes Aimed at Energy Converter from Chemical Energy to Electrical One,” Kyushu University, March 2008.

K. TANAKA, "Discoveries and Challenges for Innovative Interconversion of Chemical and Electric Energies Using the Rationally Designed Coordination Compounds," Kumamoto Symposium on Design and Applications of Advanced Molecular Materials, Kumamoto University, December 2008.

K. TANAKA, "Water Oxidation through Ru(II)-oxyl Radical Coupling," 7th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hokkaido University, October 2008.

田中晃二, 「二核ルテニウム錯体による水の4電子酸化反応と酸素 - 酸素結合生成過程について」 KEK 研究会, つくば, 2008年2月.

田中晃二, 「アクア-オキシラジカル変換を経由する水の4電子酸化反応」 分子研研究会, 2008年7月.

田中晃二, 「エネルギーサイクルと人工光合成とについて」 トヨタ中央研究所, 2008年2月.

田中晃二, 「化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した錯体触媒による還元的炭素 - 水素結合生成と酸化的開裂反応」 高等科学研究所, 京都, 2008年1月.

田中晃二, 「持続可能な社会を目指した金属錯体による化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換」 第8回「生命金属機能を利用した物質変換システム研究会」 桜華会館(名古屋) 2008年3月.

田中晃二, 「錯体触媒による二酸化炭素の多電子還元反応を目指して」 第21回配位化合物の光化学討論会基調講演, 北里大学, 2008年8月.

田中晃二, 「化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換を目指した錯体触媒の設計と合成」 錯体化学会特別講演, 第58回錯体化学討論会, 金沢大学, 2008年9月.

#### B-6) 受賞, 表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞 (1999).

田中晃二, 錯体化学会賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員 (1990-1993).

錯体化学会事務局長 (1990-2008).

錯体化学会会長 (2008-).

##### 学会の組織委員等

第30回錯体化学国際会議事務局長 (1990-1994).

第8回生物無機化学国際会議組織委員 (1995-1997).

第1回アジア錯体会議計画委員 (2006-2007).

##### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議連携会員 (2006-).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006-).

日本学術振興会学術センター・化学調査班委員 (2007-).

研究員等審査会専門委員 (1995-1996).

学術審議会専門委員(科学研究費分科会) (1992-1994, 2003-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1996–1997, 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 (1999–2006).

NEDO 技術委員 (2001–2002).

競争的資金等の領域長等

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」研究代表者 (2000–2005).

文部省重点領域研究「生物無機化学」班長 (1992–1994).

その他

総合研究大学院大学先導科学研究科構造分子科学専攻長 (2005–2008).

#### B-10) 競争的資金

戦略的創造研究推進事業 CREST, 「化学エネルギー変換素子の構築」田中晃二 (2001年度–2005年度).

基盤研究(A), 「電気エネルギー貯蔵のための二酸化炭素の多電子還元反応」田中晃二 (2005年度–2007年度).

特定領域研究, 「化学エネルギー変換のための新規酸化反応活性種の創造」田中晃二 (2007年度–2008年度).

特別推進研究, 「金属錯体触媒による電気エネルギーと化学エネルギーの相互変換反応の開発」田中晃二 (2008年度–2011年度).

#### 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- $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>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結合の還元的開裂のためにCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためにはCO<sub>2</sub>由来の金属-CO結合を開裂させることなく各種の試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO<sub>2</sub>還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合へのヒドリドの供給により、金属-CO結合の還元を目指している。さらにCO<sub>2</sub>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に酸化還元活性な配位子を導入し、プロトン解離で生じる負電荷を、その配位子に収容すると、酸素あるいは窒素原子上に不対スピンを有するオキシルまたはアミニルラジカル金属錯体が生成する。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 ( 准教授 ) ( 2000 年 5 月 1 日 ~ 2008 年 3 月 31 日 )<sup>\*)</sup>

A-1) 専門領域：錯体化学

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) これまで3座フェノキシド配位子を用いた前周期遷移金属ヒドリド錯体の合成を行ってきた。これらの金属錯体による小分子活性化反応に関する研究結果を基に、新しい配位子の設計および合成を行った。
- b) カリックス [4] アレーンを配位子とするヒドリド錯体の合成を行い、二酸化炭素との反応を検討した。

B-1) 学術論文

**M. KONDO, S. SUGAHARA, N. YUKIE, M. S. YASUE, K. MAEDA, F. UCHIDA, G. SAKANE and H. KAWAGUCHI,** “Self-Assembling Construction of a Novel Nanoscale Heptacobalt Complex with an S-shaped Folding,” *CrystEngComm* **10**, 1516–1519 (2008).

**Y. SHIBUYA, K. NABARI, M. KONDO, S. YASUE, K. MAEDA, F. UCHIDA and H. KAWAGUCHI,** “The Copper(II) Complex with Two Didentate Schiff Base Ligands. The Unique Rearrangement that Proceeds under Alcohol Vapor in the Solid State to Construct Noninclusion Structure,” *Chem. Lett.* **37**, 78–79 (2008).

B-6) 受賞，表彰

川口博之, 錯体化学研究会研究奨励賞 (1996).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会理事 (2006–2007).

学会の組織委員等

第一回アジア錯体化学会議事務局 (2007).

学会誌編集委員

錯体化学会誌 (2007).

B-10) 競争的資金

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

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

特定領域研究, 「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, 「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

金属錯体を反応場とした窒素分子,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これまでに見いだしてきた。これらの反応に於ける中間体の単離を目指し研究を進めているが,達成できずにいる。配位子の設計等を検討し,反応活性種の単離,同定を通して,小分子活性化機構の解明,新しい反応性の開拓を行う。

\* ) 2008 年 4 月 1 日東京工業大学大学院理工学研究科教授