

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
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
2008.9. ~ 2009.8.	2009	265	67

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，カルベンの C_{60} への付加反応機構，セレンニルフラレンの電子特性，穴構造をもつ C_{60} フラレンへのメタン分子の内包，金属内包フラレンを基礎とした超分子の構築，金属内包フラレンの異方的磁気特性，有機溶媒に不溶な金属内包フラレンの化学修飾による可溶化，フラレンの内部空間での金属の二次元回転運動，金属内包フラレンの化学修飾による内包金属の位置制御，電子供与分子の吸着によるカーボンナノチューブの選択的還元へのサイズ効果と電子効果，ナノグラフェンの特異なスピン効果等を理論計算で明らかにして実験と共同して解明した。
- b) 高周期元素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，ケイ素 - ケイ素三重結合化合物の特異な反応，カルベンの炭素 - 炭素二重結合とケイ素 - ケイ素二重結合への付加反応機構と動的電子相関効果，かさ高い置換基をもつ有機ガリウム化合物 ($R-Ga$) の二量化による新規なガリウム - ガリウム結合の生成，ゲルマニウムおよびスズの二価活性種による H_2 分子と NH_3 分子の活性化，チオフェンで縮環されたスタンノールアニオンの構造と芳香族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精度高く計算できるように，RI (resolution-of-identity) 法による MP2 (second-order Møller Plesset perturbation) 計算の並列高速化を昨年に引き続いて行った。また，汎用的に用いられている 6-31G* 基底関数を RI 法で高精度に取り扱える補助基底関数を開発した。次世代の計算化学では，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が，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。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を行って幾つかの基底状態の分子に応用した。PMC-CSF 法では，伝統的な CI 法とは異なり，行列の対角化が不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。現在，分子の励起状態の計算ができる理論とアルゴリズムの開発に着手している。

B-1) 学術論文

- J. ZHOU, Y. MAEDA, J. LU, A. TASHIRO, T. HASEGAWA, G. LUO, L. WANG, L. LAI, T. AKASAKA, S. NAGASE, Z. GAO, R. QIN, W. N. MEI, G. LI and D. YU, "Electronic-Type- and Diameter-Dependent Reduction of Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Adsorption of Electron-Donor Molecules," *Small* **5**, 244–255 (2009).
- T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Construction of Supramolecular Systems Based on Endohedral Metallofullerenes," *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)* **82**, 171–181 (2009).
- A. H. HAN, T. WAKAHARA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, M. FUJITSUKA, O. ITO, K. YAMAMOTO, M. KATO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE, "A New Method for Separating the D₃ and C_{2v} Isomers of C₇₈," *New J. Chem.* **33**, 497–500 (2009).
- Y. MAEDA, A. SAGARA, M. HASHIMOTO, Y. HIRASHIMA, K. SODE, T. HASEGAWA, M. KANDA, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. OKAZAKI, H. KATAURA, J. LU, S. NAGASE and S. TAKEUCHI, "Tuning of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes under Homogenous Conditions," *ChemPhysChem* **10**, 926–930 (2009).
- X. GAO, K. ISHIMURA, S. NAGASE and Z. CHEN, "Dichlorocarbene Addition onto C₆₀ from the Trichloromethyl Anion: Carbene Mechanism or Bingel Mechanism?" *J. Phys. Chem. A* **113**, 3673–3676 (2009).
- M. KATOUDA and S. NAGASE, "Efficient Parallel Algorithm of Second-Order Møller Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation (RI-MP2)," *Int. J. Quantum. Chem.* **109**, 2121–2130 (2009).
- K. TAKEUCHI, M. ICHINOHE, A. SEKIGUCHI, J. -D. GUO and S. NAGASE, "Reactivity of the Disilyne RSi≡SiR (R = SiⁱPr[CH(SiMe₃)₂]₂) toward Nitriles: Unexpected Formation of Triazo-1,4-disilabicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-triene Derivatives," *Organometallics* **28**, 2658–2660 (2009).
- T. ASADA, S. NAGASE, K. NISHIMOTO and S. KOSEKI, "Simulation Study of Interactions and Reactivities between NADH Cytochrome b5 Reductase and Cytochrome b5," *J. Mol. Liq.* **147**, 139–144 (2009).
- K. E. WHITENER, R. J. CROSS, M. SAUNDERS, S. -I. IWAMATSU, S. MURATA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Methane in an Open-Cage [60]Fullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6338–6339 (2009).
- Z. ZHU, R. C. FISCHER, B. D. ELLIS, E. RIVARD, W. A. MERRILL, M. M. OLMSTEAD, P. P. POWER, J. -D. GUO, S. NAGASE and L. PU, "Synthesis, Characterization and Real Molecule DFT Calculations for Neutral Organogallium (I) Aryl Dimers and Monomers: Weakness of Gallium–Gallium Bonds in Digallenes and Digallynes," *Chem. Eur. J.* **15**, 5263–5272 (2009).
- L. CHEN, L. WANG, X. GAO, S. NAGASE, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI and D. JIANG, "The Non-Covalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy," *Chem. Commun.* 3119–3121 (2009).
- T. NAKAHODO, K. TAKAHASHI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, H. FUJIHARA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Preparation, Characterization, and Electrochemical Properties of Selenylfullerenes," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **184**, 1523–1540 (2009).
- Y. TAKANO, M. AOYAGI, M. YAMADA, H. NIKAWA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE, "Anisotropic Magnetic Behavior of Anionic Ce@C₈₂ Carbene Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9340–9346 (2009).

- X. GAO, L. WANG, Y. OHTSUKA, D. -E. JIANG, Y. ZHAO, S. NAGASE and Z. CHEN, "Oxidation Unzipping of Stable Nanographenes into Joint Spin-Rich Fragments," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9663–9669 (2009).
- H. NIKAWA, T. YAMADA, B. GAO, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, K. YOZA and S. NAGASE, "Missing Metallofullerene with C_{80} Cage," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10950–10954 (2009).
- X. LU, H. NIKAWA, L. FENG, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, T. AKASAKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Location of the Y atoms in $Y@C_{82}$ and Its Influence on the Reactivity of Cage Carbons," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12066–12607 (2009).
- X. GAO, Y. OHTSUKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Mechanism and Dynamic Correlation Effects in Cycloaddition Reactions of Singlet Difluorocarbene to Alkenes and Disilene," *J. Phys. Chem. A* **113**, 9582–9860 (2009).
- M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of the D_{5h} Isomer of the Endohedral Dimetallofullerene $Ce_2@C_{80}$: Two-Dimensional Circulation of Encapsulated Metal Atoms inside a Fullerene Cage," *Chem. Eur. J.* **15**, 9486–9493 (2009).
- M. YAMADA, M. OKAMURA, S. SATO, C. I. SOMEYA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE, "Two Regioisomers of Endohedral Pyrrolidinodimetallofullerene $M_2@I_h-C_{80}(CH_2)_2NTrt$ ($M = La, Ce$; $Trt = trityl$): Control of Metal Atom Positions by Addition Positions," *Chem. Eur. J.* **15**, 10533–10542 (2009).
- M. SAITO, M. SHIRATAKE, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, "Synthesis and Structure of the Dithienostannole Anion," *J. Organomet. Chem.* **694**, 4056–4061 (2009).
- Y. PENG, J. -D. GUO, B. D. ELLIS, Z. ZHU, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Reaction of Hydrogen or Ammonia with Unsaturated Germanium or Tin Molecules under Ambient Conditions: Oxidative Addition versus Arene Elimination," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16272–16282 (2009).

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 Encapsulations of Lanthanides into C_{74} ," NANOTECH 2009—Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, Nano Science and Technology Institute, Cambridge, MA, **3**, 312–315 (2008).
- F. UHLIK, Z. SLANINA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Relative Production Yields in Homologous Metallofullerene Series: Computations for $X@X_{74}$ and $Z@X_{82}$ Endohedrals," ICCMSE 2009, Proceedings of the Seventh International Conference of Computational Methods in Science and Engineering, Am. Inst. Phys., Melville, NY, 2009.

B-3) 総説，著書

- 土屋敬広，前田 優，赤阪 健，永瀬 茂，「新規フラレン，系機能性材料の基礎研究」触媒 **51**, 20–25 (2009).
- 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と精製」コンバーテック **37**, 127–131 (2009).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Carbon Nanostructures: Calculations of their Energetics, Thermodynamics and Stability," in *Carbon Nanotubes and Related Structures*, D. M. Guldi, N. Martin, Eds., J. Wiley; NY, pp. 491–523 (2009).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Calculations of Large Molecules: Communication with Experiment," The Horiba International Symposium on Simulations and Dynamics for Nanoscale and Biological Systems, Tokyo (Japan), March 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems, Kyoto (Japan), July 2009.

S. NAGASE, "Structural Study of Endohedral Metallofullerenes," Theoretical Organic Chemistry Workshop, Lanzhou (China), July 2009.

S. NAGASE, "Structures and Reactions of Endohedral Metallofullerenes," The Fourth Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

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 and Computational Chemists) Scientific Board (1999–).

APATCC (Asian Pacific Association of 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 Asian Pacific Conference on Theoretical & Computational Chemistry 組織委員長.

第3回分子科学討論会実行委員長.

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.

独立行政法人大学評価・学位授与機構の国立大学教育研究評価委員会専門委員.

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員.

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「計算化学」2009年7月13-15日．

城西大学大学院，集中講義「有機物質設計特論」2009年7月23-24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

日本学術振興会科研費基盤研究(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)．

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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)．

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「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)．

日本学術振興会科研費基盤研究(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)．

文部科学省科研費特定領域研究(A)(公募研究)「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)．

文部科学省科研費特定領域研究(A)(計画研究)「ナノサイズ分子がもたらす複合的電子系の構造と機能」永瀬 茂 (2006年-2009年)．

C) 研究活動の課題と展望

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

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) ナノ構造体における電子・電磁場ダイナミクス
- b) 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
- c) 量子ドット列における励起子ダイナミクスの理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 nm ~ 数十 nm 程度のナノ構造体では，量子性を反映した特異な光誘起電子・核ダイナミクスが見られるが，その基礎理学的理解は十分ではない。ナノ構造体ダイナミクスでは，局所的な空間領域で物質と電磁場が再帰的に相互作用し，更にその相互作用を介したエネルギー移動がナノ粒子間で連鎖的に起こることが重要であり，双極子近似を使った通常の光学応答理論では理解することができないからである。物質系を記述するためのシュレディンガー方程式と電磁場を記述するためのマクスウェル方程式を自己無撞着に解くための理論開発とその理論に基づく実的な数値計算手法の開発が必須となる。我々は実在系ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクスを記述するための光学応答理論の開発を第一の目標とし，その理論に基づく数値計算によってナノ構造体表面・界面で起こる新しい反応場形成の機構解明とその機構に基づく新規量子デバイス設計へ向けた基礎的知見の獲得を最終的な目標として研究を進めている。最近，我々は近接場光を使った局所電子励起によるナノクラスターの電子ダイナミクスを取り扱うための理論の開発に成功した。特に電場の空間的非一様性が電子ダイナミクスに多大な影響を与え，通常の光学応答では見られない非線形光学応答や分子の対称性を破った光学励起が容易に起こることが分かった。
- b) 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しばしば使われるクラスターモデル (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，非物理的なクラスターの境界面が存在してしまう。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，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進めてきた。これまでの理論的研究の結果，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ている。前年までの研究に引き続き，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，貴金属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。
- c) 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う必要があり，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ものである。我々はこのサイト基底表現の適用限界を詳細に調べた。

B-1) 学術論文

T. IWASA and K. NOBUSADA, “Nonuniform Light-Matter Interaction Theory for Near-Field-Induced Electron Dynamics,” *Phys. Rev. A* **80**, 043409 (11 pages) (2009).

Y. KUBOTA and K. NOBUSADA, “Applicability of Site-Basis Time-Evolution Equation for Thermalization of Exciton States in a Quantum Dot Array,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 114603 (7 pages) (2009).

D. -E. JIANG, K. NOBUSADA, W. LUO and R. L. WHETTEN, “Thiolated Gold Nanowires: Metallic versus Semiconducting,” *ACS Nano* **3**, 2351–2357 (2009).

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Photoinduced Coherent Adsorbate Dynamics on a Metal Surface: Nuclear Wave-Packet Simulation with Quasi-Adiabatic Potential Energy Curves Using an Open-Boundary Cluster Model Approach,” *Phys. Rev. B* **80**, 035430 (8 pages) (2009).

Y. KAWASHITA, K. YABANA, N. NODA, K. NOBUSADA and T. NAKATSUKASA, “Oscillator Strength Distribution of C_{60} in the Time-Dependent Density Functional Theory,” *THEOCHEM* **914**, 130–135 (2009).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field-Induced Electron Dynamics in Nanostructures,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009, Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences, Awaji (Japan), July 2009.

信定克幸, 「ナノ構造体における光誘起電子・核・電磁場ダイナミクス」第10回エクストリーム・フォトニクス研究会「凝縮系における量子の世界」愛知, 2009年11月.

安池智一, 「界面の分子科学への理論的アプローチ: 開放系電子状態理論の開発」特定領域研究「実在系の分子理論」研究交流会, 金沢, 2009年9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).

理論化学討論会第3期世話人 (2009–).

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–.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「計算化学」2009年7月.

B-9) 学位授与

岩佐 豪,「Theoretical Investigations of Cluster Compounds on the 1 nm Scale: Geometric, Electronic, and Optical Properties」
2009年3月,博士(理学)

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費奨励研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「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-).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「近接場光励起による金属表面の局所電子ダイナミクスの理論」信定克幸(2009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・電磁場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。我々は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の新しい光学応答理論の開発に興味を持っており,具体的には分子の近接場光励起による電子・核・電磁場ダイナミクスの理論的解明を進める予定である。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。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考えている。

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) 金属含有化合物の高精度電子状態計算に向けた DMRG-SCF 法の開発
- c) 共役有機化合物（ジフェニルポリエン，ポリカルベン）の電子状態，多重スピン状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。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，CT 法に対して相補的な手法として，長距離スケールな強い電子相関を記述するための厳密対角化法，ab initio 密度行列繰り込み群（DMRG）法の新しい実装を開発した。この手法を利用した，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発（DMRG-SCF）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。
- b) 金属化合物の高精度計算に向けて DMRG-SCF 法を開発を行った。DMRG（密度行列繰り込み群）法は，大規模な Hilbert 空間（full CI 空間）をコンパクトな多体基底により取り扱う変分法である。DMRG 法は，空間的局所性から一次元的多体相関をもつ電子系に対して従来の方法では計算不可能な大きさの full CI 計算が可能となることが示され，近年では分子系への拡張が盛んに試みられている。量子化学において DMRG 法がターゲットとする系は，平均場理論（Hartree-Fock Density Functional Theory）やそれをゼロ次近似とする電子相関理論で扱うことが困難な凝縮重電子系（例えば，励起状態，金属化合物，開殻スピン状態など）があり，当グループでは，DMRG 法の応用範囲を一次元分子から一般分子へと拡張することで量子化学における大規模多配置問題の解決を目指した。我々は，DMRG 法に化学的洞察に基づく軌道列順序や射影密度行列に対する摂動補正を導入し，DMRG 法が非一次元分子に対しても効率よく full CI 会へと漸近であることを明らかにした。一方で，多数の基底関数を用いるような多参照計算への拡張として，予め設定した活性軌道に限り軌道緩和と静的電子相関を計算する DMRG-SCF 法を開発した。また残された仮想軌道との動的相関については，DMRG-SCF 波動関数を参照関数とする CT 法により計算することとして，DMRG-SCF-CT 法を用いた，二核錯体金属化合物の応用計算を行い，高精度な多参照計算を実現することができた。
- c) 直線状に伸びたポリエン分子はそのシンプルな構造に反して π 電子が非局在しているため複雑な電子状態を持ち，大

きな非線形光学特性や光異性化反応, 分子内電子移動といった様々な性質を持つ。また, 直鎖ポリエン分子の一重項最低励起状態は対称禁制な 2^1A_g 状態であり, 光合成のエネルギー移動にはポリエン類似分子の 2^1A_g 状態が大きく関与することが示唆されている。こうした直鎖ポリエン分子の励起状態を理解するためのモデル分子として, 実験が比較的容易に行えるという理由から, ポリエンをフェニル基で終端するジフェニルポリエンの実験研究が数多くなされているが, 理論研究は少ない。そのような背景で, 本研究では, ポリエン鎖の二重結合数が 1 から 7 までのジフェニルポリエンに関して, 高精度電子状態計算法を用いて, 一重項最低励起状態を求めると共にその蛍光スペクトルの理論的な解析を行った。

有機磁性体は, 単分子磁石をはじめとする分子デバイスの材料として注目されており多くの研究がなされている。分子デバイスとしての有機磁性体には, より大きな磁気モーメントを持ち, かつ寿命が長い区, 異なるスピン状態間のエネルギー差が大きく高温でもスピン配列を崩さないものが望まれる。スピン配列の秩序を保つにはスピンサイト間の相互作用が強いほうが有利であることから, π 共役でスピンサイト間をつなぐ through-bond アプローチに基づく設計などが行われている。また, 有機化合物に大きな磁気モーメントを持たせるためには一つのサイトに 2 つのラジカルを持つカルベンがスピン源として効果的である。この二つを利用して大きな磁気モーメントをもつポリカルベン分子が設計されている。一方, 高スピンを持つカルベンの各スピン状態に対する電子状態の研究は, これまで密度汎関数法などの単参照理論を用いた研究に限られてきた。ポリカルベンの低スピン状態を計算する上で静的相関の考慮は欠かせないと考えられるが, 全 π 軌道とカルベンの面外の p_z 軌道, 非結合性 sp^2 軌道を活性空間として扱う CASSCF 計算はコストが高く, 小さなモデル分子に対してしか適応されていない。我々は, この問題に対して, ab initio DMRG に基づく高性能計算法を用いて, m-phenylene 型ポリカルベンの大規模な電子状態計算を実現した。

B-1) 学術論文

T. YANAI, Y. KURASHIGE, D. GHOSH and G. K-L. CHAN, “Accelerating Convergence in Iterative Solution for Large-Scale Complete Active Space Self-Consistent-Field Calculations,” *Int. J. Quantum Chem.* **109**, 2178–2190 (2009).

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “Quadratic Canonical Transformation Theory and Higher Order Density Matrices,” *J. Chem. Phys.* **130**, 124102 (12 pages) (2009).

Y. KURASHIGE and T. YANAI, “High-Performance Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method: Applicability to Large-Scale Multireference Problems for Metal Compounds,” *J. Chem. Phys.* **130**, 234114 (21 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck–Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「大規模多参照電子状態計算のためのアルゴリズムとプログラム開発」計算科学研究センター・ワークショップ「次世代理論化学の新展開と超並列計算への挑戦」岡崎, 2009 年 1 月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 49th Sanibel Symposium, St. Simons Island (U.S.A.), March 2009.

T. YANAI, “Canonical Transformation Theory for Large-Scale Multireference Electronic Structure Study,” The 13th International Conference of Quantum Chemistry (IJQC) 2009 satellite symposium “Molecular Properties—Bridging the Gap between Theory and Experiment,” Vetre (Norway), June 2009.

柳井 毅,「高精度電子相関理論と有機・金属分子の大規模量子化学計算」第5分科会「多参照電子相関理論の基礎と繰り込み群の手法」,分子科学若手の会夏の学校,広島県廿日市市,2009年8月.

T. YANAI, “Canonical Transformation and Renormalization Group for An Efficient Multireference Electronic Structure Method,” The 3rd Japan-Czech-Slovak (JCS) Joint Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

柳井 毅,「密度行列繰り込み群と多重度分解能を用いた量子化学計算」特異値・固有値合同ワークショップ,筑波,2009年11月.

T. YANAI, “Large-Scale Multireference Electronic Structure Calculations with Canonical Transformation and Renormalization Group Methods,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry (APCTCC-4), Port Dickson (Malaysia), December 2009.

B-6) 受賞,表彰

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

T. YANAI, The Wiley-International Journal of Quantum Chemistry Young Investigator Award (The 49th Sanibel Symposium) (2009).

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」2009年12月.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008年度-2010年度).

科学技術振興機構CREST研究,「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 π 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011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。本年度の成果はそれ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) 生体高分子の溶媒和構造の安定性に関する研究
- d) 界面における液体の統計力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

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) ミオグロビンからの CO 解離過程と熱力学に関する統計力学的研究：ミオグロビンは多くの生体において酸素の貯蔵に深く関わる球状タンパク質である。ミオグロビン内における分子の吸脱着過程は，酸素供給系の複雑な生理作用を解明する上で重要であり，一酸化炭素やキセノン等，多くのリガンド分子を用いて研究されてきた。分光学的実験により，リガンド分子はタンパク質内の空孔を経由し，溶媒からタンパク質内部の色素ヘムに吸脱着を行うことが予測されている。しかしながら，どのような経路で吸脱着が行われるか等に関する統一的な見解は未だ存在していない。

本研究では，3D-RISM 理論を用いてリガンド分子 (キセノン (Xe)，一酸化炭素 (CO)) の分布を分布関数として直接求めることで，ミオグロビンの分子吸脱着過程の再現，予測を行うことを目的とした。まず Xe 溶液中で構造最適化を行い，得られた 3 次元分布関数より配位数を計算することで，各 Xe サイトにおけるリガンド分子の分布の相違を検証した。次に CO 脱離過程を解析するため，中間体と考えられる構造を用意し，部分モル容積の変化を検証した。[*J. Am. Chem. Soc. (Communications)* **131**, 3852–3853 (2009) に既報]

- b) 3D-RISM 理論に基づく新しいドラッグデザイン手法の提案：現在，計算科学に対して最も大きな期待が寄せられている問題のひとつに「ドラッグデザイン」がある。これまで，分子シミュレーションを始め，多くの計算科学的方法論がこの問題に応用されてきたが，まだ，成功していない。その理由は分子シミュレーションでは蛋白質による薬剤分子の結合 (分子認識) に伴う自由エネルギー変化を正しく記述できないからである。一方，3D-RISM 理論にとっても，この問題は簡単ではない。その理由のひとつは薬剤分子自身が多くの構造的自由度をもつ有機化合物であり，分子認識の際にその構造を変化 (異性化) させる可能性があるからである。

我々は経験的なドラッグデザイン分野で使われている “ fragment-based drug design ” の方法を 3D-RISM 法と組み合わ

せることにより、ドラッグデザインに関する新しい手法を提案した。この方法では、まず、薬剤分子の候補をその内部の構造的自由度を無視できないいくつかのフラグメントに分割する。次に、そのフラグメントの分子を含む水溶液を RISM 理論により準備し、その中に蛋白質を浸す。最後に、3D-RISM 理論に基づき、蛋白質内の活性部位におけるフラグメント分子の分布を求める。活性部位に分布が見出されたフラグメント分子を繋ぎ合わせたものが薬剤分子の候補となる。[*J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12430–12440 (2009) に既報]

B-1) 学術論文

K. NISHIYAMA, T. YAMAGUCHI and F. HIRATA, “Solvation Dynamics in Polar Solvents Studied by Means of RISM/ Mode-Coupling Theory,” *J. Phys. Chem. B* **113**, 2800–2804 (2009).

Y. KIYOTA, R. HIRAOKA, N. YOSHIDA, Y. MARUYAMA, T. IMAI and F. HIRATA, “Theoretical Study of CO Escaping Pathway in Myoglobin with the 3D-RISM Theory,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **131**, 3852–3853 (2009).

S. PHONGPHONPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “The Potential of Mean Force of Water and Ions in Aquaporin Channels Investigated by the 3D-RISM Method,” *J. Mol. Liq.* **147**, 107–111 (2009).

T. IMAI, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA, “Molecular Thermodynamics of Trifluoroethanol-Induced Helix Formation: Analysis of the Solvation Structure and Free Energy by the 3D-RISM Theory,” *Interdiscip. Sci. Comput. Life Sci.* **1**, 156–160 (2009).

T. IMAI, K. ODA, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA, “Ligand Mapping on Protein Surfaces by the 3D-RISM Theory; Toward Computational Fragment-Based Drug Design,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12430–12440 (2009).

S. -H. CHONG, S. -H. CHEN and F. MALLAMACE, “A Possible Scenario for the Fragile-to-Strong Dynamic Crossover Predicted by the Extended Mode-Coupling Theory for Glass Transition,” *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 504101 (2009).

S. -H. CHEN, Y. ZHANG, M. LAGI, S. -H. CHONG, P. BAGLIONI and F. MALLAMACE, “Evidence of Dynamic Crossover Phenomena in Water and Other Glass-Forming Liquids: Experiments, MD Simulations and Theory,” *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 504102 (2009).

B-3) 総説，著書

T. IMAI, N. YOSHIDA, A. KOVALENKO and F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Theory of Molecular Recognition,” in *Water and Biomolecules*, K. Kuwajima, Y. Goto, F. Hirata, M. Kataoka, M. Terazima, Eds., Springer (2009).

N. YOSHIDA, Y. KIYOTA, Y. IKUTA, T. IMAI and F. HIRATA, “Model-Free “Solvent Modeling” in Chemistry and Biochemistry Based on the Statistical Mechanics of Liquids,” in *Modeling Solvent Environment*, M. Feig, Ed., Wiley-VCH (2009).

鄭誠虎, 「並進運動と回転運動の間の相関はどれくらいあるのか?」分子シミュレーション研究会会誌 アンサンブル vol. 11, no. 3, page 31 (2009).

B-4) 招待講演

平田文男, 「分子認識とイオンチャネル: 3次元RISM 理論による取り扱い」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「イオンチャネル」岡崎コンファレンスセンター, 2009年2月.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” Asian Core symposium “First Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations,” Seoul (Korea), February–March 2009.

吉田紀生, 次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」札幌, 2009年3月.

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?」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「セルロース」岡崎コンファレンスセンター, 2009年3月.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” The 6th Open Workshop on “Water and Biomolecules,” and The 2nd Open Workshop on “Fluctuation and Function,” Okazaki, March 2009.

平田文男, 「蛋白質 - 溶液界面と分子認識: 統計力学的研究」特定領域研究「高次系分子科学」およびSFG研究会主催シンポジウム「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」理研, 和光市, 2009年3月.

F. HIRATA, “Possibility of Parallelization of the 3D-RISM Program on the Next-generation Supercomputer,” 3rd French-Japanese Workshop on “Petascale Applications, Algorithms and Programing (PAAP),” Kyoto, April 2009.

平田文男, 「蛋白質の構造揺らぎと共役した分子認識: 統計力学理論」蛋白質科学会ワークショップ「生体分子の揺らぎと機能」熊本, 2009年5月.

平田文男, 「3D-RISM 理論と電極反応」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」甲府, 2009年6月.

F. HIRATA, “Dynamics of Molecules in Water and Aqueous Solutions: Statistical Mechanics Study,” “中原勝退職記念公開国際シンポジウム「溶液の将来を考える」京都, 2009年6月.

F. HIRATA, “Statistical mechanics reached at the point where it can explain elementary processes in life phenomena,” Statistical Physics: Modern Trends and Applications dedicated to the 100-th anniversary of Prof. M. M. Bogolyubov, Lviv (Ukraine), June 2009.

F. HIRATA, “An attempt toward the generalized Langevin dynamics simulation,” KIAS meeting on “Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences,” Seoul (Korea), June 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein,” Japan-Korean Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Science,” Awajishima Island, July 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Roma (Italy), August–September 2009.

F. HIRATA, “Molecular Recognition, Fluctuation, and Function of Protein Studied by a Statistical Mechanics of Liquids,” EMLG/JMLG Annual Meeting “Intermolecular Interactions and Liquid Structure,” Salzburg (Germany), September 2009.

F. HIRATA, “Model Free “Solvent Modeling,” in Chemistry and Biochemistry Based on the Statistical Mechanics of Liquids,” International Workshop on “Continuum Modeling of Biomolecules,” Beijin (China), September 2009.

F. HIRATA, “Biomolecules in water and water in biomolecules,” the Fourth Annual Conference on the Physics, Chemistry, and Biology of Water 2009, West Dover (U.S.A.), October 2009.

F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Study of Molecular Recognition and Anesthesia,” 第47回生物物理学会シンポジウム「麻醉作用の分子機構: 生物物理から明らかにされる生体分子と麻醉薬の相互作用」徳島, 2009年10月.

平田文男, 「電極触媒の理論計算: 現状と展望」次世代スパコン「ナノ統合拠点」連続研究会「燃料電池」東京, 2009年11月.

F. HIRATA, “A Statistical Mechanics Study of Molecular Recognition and Drug Design,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Science—Experiments and Simulations, Nagoya, December 2009.

平田文男, 「科学と『競争原理』」第6回総研大・国際高等研フォーラム「進歩主義の後継ぎはなにか」岡崎, 2009年7月.

平田文男, 「次世代エネルギー」第6回(平成21年度第3回)産学官ユーザーネットワーク研究会, 大阪, 2009年9月.

S. -H. CHONG, “Extended mode-coupling theory and dynamical heterogeneities,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rome (Italy), August 2009.

S. -H. CHONG, “Liquid-theory approach to driven dense granular systems,” YITP Long-term Workshop: Frontiers in Nonequilibrium Physics, Kyoto, July 2009.

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).

鄭 誠虎, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).

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–).

岡崎市民講座「生命活動における「水」の働き」(2009).

岡崎高校スーパーサイエンスハイスクール活動支援

講演「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?」(2009).

B-8) 大学での講義, 客員

九州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」2009年10月13日–16日.

B-10) 競争的資金

文部省科研費重点領域研究(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).

文部省科研費特定領域研究(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).

科研費奨励研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「生体内化学過程の統計力学理論」平田文男 (2003年–2007年).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究(計画研究)「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取り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) 電荷秩序を持つ 2 次元有機導体のフラストレーション，分子変位と光誘起ダイナミクス
- b) モット絶縁相にある 2 次元有機導体の励起エネルギーに依存する光誘起ダイナミクス
- c) 金属電極に接合された 2 次元電荷秩序系の電位差に依存した電荷分布と電流密度

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2 次元 $1/4$ フィリングの有機導体で互いにとても似た水平型電荷秩序をもつ α 型および θ 型の $(BEDT-TTF)_2X$ では，光誘起ダイナミクスが大きく異なることが実験で観測され，昨年まで平衡状態近くを中心に 2 次元拡張パイエルス・ハバード模型に基づき理論研究を進めてきた。ここでは時間依存シュレディンガー方程式を平均場近似の波動関数や電子相関をフルに取り入れた厳密な波動関数に対して解いて，光誘起ダイナミクスを系統的に調べた。金属化しやすい α 型塩は，高温金属相ですでに電荷不均化が起きているが，それは低対称な結晶構造がもつトランスファー積分配置によるもので，運動エネルギー由来であり，相互作用由来でない。低温における格子歪みはさらなる電荷不均化を生むが，局所的な現象なので，たとえば光を局所的に照射するだけで解消し全体に波及する。金属化しにくい θ 型塩は，高温金属相でみられる高対称な結晶構造では，異なる秩序がせめぎ合うフラストレートした状態に近い。低温で分子面の回転に伴って電荷ストライプ全体が強く安定化するため，光励起されたストライプだけが融けて全体に広がらない。全体的に光照射しても，ダイナミクスに顕著な違いが現れる。それは格子歪みが弱まった瞬間に θ 型塩でのみフラストレーション由来の擬縮退した励起状態が関与するため， α 型塩に比べて電荷振動はインコヒーレントになる。
- b) 2 次元 $1/4$ フィリングの κ 型 $(BEDT-TTF)_2X$ では，低温でモット絶縁体になっているが，光照射により金属に転移することが実験で観測されている。伝導性に直接関連する低エネルギーでの反射をみると，励起光のエネルギーに依存して応答時間が大きく異なることが報告されており，金属へ転移する際の経路が異なることが示唆された。2 次元パイエルス・ハバード模型の時間依存シュレディンガー方程式を電子相関はフルに取り入れて解き，実験結果と矛盾しない電子状態の時間変化を得た。通常は正孔を平均的に 1 個もつ二量体を一つのサイトとみなしているが，二量体の中の分子軌道を明示的に扱うことで，二量体間の電荷移動励起と二量体内の電荷移動励起を区別することが重要である。前者では絶縁相に電荷担体を直接的に超高速に導入することができるが，後者では絶縁相における正孔間の有効相互作用を格子変位により変調するために遅い応答を示すことが分かった。
- c) 静電バイアス下での 2 次元有機導体は多様な非線形伝導や振動を示し，それらの電子的機構を理解することが求められている。そのため，これまで金属絶縁体界面を通した 1 次元電子系の輸送に発展させてきた非平衡グリーン関数法を，相互作用する 2 次元電子系に応用した。準備段階として 2 倍周期の電荷秩序を持つ 2 次元正方格子や 2 または 3 倍周期の電荷秩序をもつ 2 次元異方的三角格子の上で，クーロン相互作用と電子格子相互作用をもつ電子系を考えた。定常な非平衡電子状態を，格子変位とともに自己無撞着に計算した。熱平衡状態において温度や相互作用パラメタなどを変えて起こる通常の相転移が連続であっても，バイアスを変えて起こる相転移は一般に非連続であることがわかった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Coupling-Dependent Rates of Energy Transfers from Photoexcited Mott Insulators to Lattice Vibrations,” *Phys. Rev. B* **79**, 125118 (6 pages) (2009).

K. YONEMITSU, “Nonequilibrium Green’s-Function Approach to the Suppression of Rectification at Metal–Mott-Insulator Interfaces,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 054705 (8 pages) (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU and N. MAESHIMA, “Energy Transfer to Phonons after Photoexcitation in One-Dimensional Correlated Electron-Phonon Systems,” *Phys. Status Solidi C* **6**, 240–243 (2009).

N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and K. HINO, “Photogenerated Polaronic State in a One-Dimensional Dimerized Mott Insulator K-TCNQ,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012005 (4 pages) (2009).

S. MIYASHITA and K. YONEMITSU, “Effects of Spin Fluctuations, Charge Fluctuations and Lattice Distortions on Charge Orders in θ - and α -Type BEDT-TTF Salts,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012006 (3 pages) (2009).

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,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012054 (5 pages) (2009).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Photoinduced Melting of Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012063 (3 pages) (2009).

S. MIYASHITA, Y. YAMASHITA, K. YONEMITSU, A. KOGA and N. KAWAKAMI, “Mott Insulating State in a Quarter-Filled Two-Orbital Hubbard Chain with Different Bandwidths,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042128 (4 pages) (2009).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Role of Electron–Lattice Couplings on Charge Order in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042204 (4 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

米満賢治, 「理論が解き明かす光誘起相転移」 *化学と工業 (Chemistry & Chemical Industry)* **62**, No. 8, 892–894 (2009).

B-4) 招待講演

米満賢治, 宮下 哲, 田中康寛, 「擬2次元有機導体の電荷秩序の光誘起融解：フラストレーションと格子安定性の違いが生むダイナミクス」 強相関フォトエレクトロニクスセミナー，産業技術総合研究所，2009年5月.

田中康寛, 米満賢治, 「有機導体 α -(ET)₂I₃, θ -(ET)₂RbZn(SCN)₄ の電荷秩序，格子歪みと光誘起融解」 基研研究会「分子性導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」 京都大学，2009年7月.

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and Y. TANAKA, “Frustration and Lattice Effects on Photoinduced Melting of Charge Orders in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” The 64th Yamada Conference, “The 8th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets,” Niseko (Japan), September 2009.

K. YONEMITSU and Y. TANAKA, “Photoinduced Charge-Ordered Insulator-to-Metal Transitions Governed by Frustration and Lattice Effects,” 5th International Symposium on Molecular Materials: Electronics, Photonics and Spintronics, Rennes (France), October 2009.

米満賢治,「電荷秩序絶縁体から金属への光誘起相転移: フラストレーションや格子ひずみに敏感なダイナミクス」知能物理工学科談話会, 横浜国立大学, 2009年11月.

田中康寛, 米満賢治,「二次元有機導体における電荷秩序の光誘起融解の理論」基礎物理学研究所研究会「相関電子系における光誘起現象」京都大学, 2009年12月.

米満賢治,「光に誘起された電子状態変化に対する異なる理論的アプローチ」基礎物理学研究所研究会「相関電子系における光誘起現象」京都大学, 2009年12月.

米満賢治,「電荷秩序絶縁体から金属への光誘起相転移: フラストレーションや格子歪みに敏感なダイナミクス」G-COE 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と生物物性の連携新領域創成をめざして——」東北大学, 2009年12月.

B-6) 受賞, 表彰

山下靖文, 第3回日本物理学会若手奨励賞 (2009).

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66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,「分子集合体論」2009年5月19日–6月9日.

横浜国立大学大学院工学府,「固体物性理工学」2009年11月25日–27日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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

分子性物質の持つ電子的な可能性を開拓するため、熱平衡状態から遠く離れた非平衡かつ協同的な現象として、光誘起相転移とそのダイナミクスを理論的に研究してきた。いまでは分子性物質に限っても既実現されている、絶縁体と金属、電荷秩序と融解、イオン性と中性、強誘電性と常誘電性、非磁性と常磁性などの間の転移を理論的にかなり記述できるようになった。その動的制御可能性を特に超高速で追及するためには、電子の動きも分子の動きも量子的に振る舞う光励起直後の短時間挙動から、それらが古典的あるいは統計的に振る舞う長時間挙動までをつなぐ必要がある。絶縁体を金属にするには異なる経路があり、光励起のしかたによって経路を変えられることが実験で示唆されており、その具体的な挙動を追求する予定である。さらに、異種物質間の界面を通した輸送と光励起を組み合わせた現象は、将来の可能性を秘めているテーマであるが、競合する相互作用を持つ電子系の電子状態の多様性の視点から研究を始めたい。

計算分子科学研究部門

齊 藤 真 司 (教授)(2005 年 10 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 過冷却液体のダイナミクスの理論研究
- b) 生体高分子における構造揺らぎと反応の理論研究
- c) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 液体を急冷すると、融点で結晶化せずに過冷却液体さらにはガラスとなる。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、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を進めてきた。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。さらに、多時間相関のアイデアを過冷却液体のダイナミクスへと展開し、密度揺らぎの3時間相関関数の解析を通して、不均一ダイナミクスの解析を行った。その結果、3時間相関関数は不均一ダイナミクスに非常に敏感であり、これまで動的不均一性の寿命と考えられてきた α 緩和時間とは異なる動的不均一性の寿命を明らかにした。
- 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、GDP 結合型など Ras の様々な状態における揺らぎを解析し、Ras の構造の多様性を明らかにした。また、それらの状態に加え、実験で観測されている構造の分布についても解析し、GDP 結合型から GTP 結合型への構造変化過程を推定した。これら構造の多様性の解析に加え、Ras における GTP 加水分解に関する研究を進めている。Ras は単体でも GTP 加水分解能を有するが、GAP というタンパク質が結合することにより、GTP の加水分解速度が 10^5 倍も大きくなる。我々は QM/MM 法を用いて、GAP に結合した Ras の GTP 加水分解の反応経路の解析を進めている。その結果、解離性遷移状態を経て、GTP の近傍に捕捉されている水分子から、グルタミン、さらに γ リン酸へと二重プロトン移動を起こし、GTP の加水分解が起こっていることを明らかにした。
- c) 線形および非線形分光法による凝縮系のダイナミクス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、さらに非平衡分子動力学シミュレーションを用い、水中の衡振運動のエネルギー緩和機構を明らかにした。また、水が凍ると、水の変角運動の強度が減少することが古くから知られているが、その機構は全く分かっていなかった。我々は、近年開発された分子パラメータを用いた分子シミュレーションを利用して、水の変角運動の強度変化の物理的機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

A. FURUKAWA, K. KIM, S. SAITO and H. TANAKA, “Anisotropic Cooperative Structural Rearrangements in Sheared Supercooled Liquids,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016001 (4 pages) (2009).

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Molecular Dynamics Simulation of Nonlinear Spectroscopies of Intermolecular Motions in Liquid Water,” *Acc. Chem. Res.* **42**, 1250–1258 (2009).

K. KIM and S. SAITO, “Multiple Time Scales Hidden in Heterogeneous Dynamics of Glass-Forming Liquids,” *Phys. Rev. E* **79**, 060501 (R) (4 pages) (2009).

K. KIM, K. MIYAZAKI and S. SAITO, “Slow Dynamics in Random Media: Crossover from Glass to Localization Transition,” *Europhys. Lett.* **88**, 36002 (5 pages) (2009).

T. YAGASAKI, J. ONO and S. SAITO, “Ultrafast Energy Relaxation and Anisotropy Decay of the Librational Motion in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study,” *J. Chem. Phys.* **131**, 164511 (11 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

西 信之，佃 達哉，斉藤真司，矢ヶ崎琢磨，「クラスターの科学—機能性ナノ構造体の創成—」米田出版 (2009).

B-4) 招待講演

C. KOBAYASHI and S. SAITO, “Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Fluctuations,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy,” India-Japan Workshop on Frontiers in Molecular Spectroscopy and Theory, Kolkata (India), March 2009.

S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Studies of Heat Capacity and Nonlinear Infrared Spectroscopy,” 2nd KIAS International Symposium on Recent Progress in Computer Simulations in Molecular Sciences, Seoul (Korea), June 2009.

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Intermolecular Dynamics of Liquid Water: Theoretical Study of Nonlinear Infrared Spectroscopy,” International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Kyoto, June 2009.

C. KOBAYASHI, M. HIGASHI and S. SAITO, “Molecular Simulations of Signal Transduction Protein Ras: Structural Changes and Reaction,” 2nd Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nagoya, December 2009.

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 (2002–2009).

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 (2007–2008).

分子科学会運営委員 (2008–).

B-8) 大学での講義，客員

神戸大学大学院理学研究科，「量子化学特論B」2009年11月10日-12日。

東京大学大学院総合文化研究科，「関連基礎科学特別講義I」溶液の分子論的ダイナミクスと分光解析」2009年11月25日-27日。

総合研究大学院大学物理科学研究科，「機能分子基礎理論」2009年12月14日-16日。

東京大学大学院総合文化研究科，客員教授，2005年4月-2010年3月。

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(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)。

文部科学省科研費若手研究(B)，「多時間相関関数を用いたガラス転移の不均一ダイナミクスの解析」金 鋼(2009年度-2010年度)。

文部科学省科研費若手研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

日本学術振興会科研費基盤研究(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)。

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

液液体や過冷却液体のダイナミクスの解析として過冷却液体の不均一ダイナミクスの解析を行い，密度揺らぎの多時間関数により動的不均一性の特徴的時間スケールが α 緩和時間ではなく，我々が多時間相関関数から引き出した時間スケールであることを明らかにした。これまでの成果を分子性液体に応用し，並進・回転運動における動的不均一性の解析等へと発展させる。

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する。また，新しい展開として，生体分子の励起状態ダイナミクスの解析を進める。

多次元分光による凝縮系ダイナミクスの解析に関して，これまでの成果を踏まえた新たな理論研究として，半古典理論計算を併用した分子内振動の解析へ展開し，分子内振動エネルギーがどのように緩和するかを明らかにする。さらに，溶液内反応ダイナミクスの解明にも発展させていきたい。

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，これらの状態は励起緩和においてしばしば重要な役割を果たす。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 法の解析的エネルギー微分法を開発し，多電子過程で表現される開殻系三原子分子の励起状態における分子構造の研究に応用した。Active space 法により，複雑な電子状態や励起状態の構造を効率的かつ高精度に求められることを示した。
- 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いる。観測された現象を理解するためには，理論の正確な情報は極めて重要となる。本年度は， N_2O 分子の $\text{N}1s$ 内殻励起スペクトルに観測される振動構造や温度効果について研究を行った。また，2 電子イオン化状態の研究を行い，実験で得られる情報から，緩和エネルギーなどの情報を引き出せる可能性を理論的に示した。
- c) 紫外線は皮膚癌などの原因となることから，様々な日焼け止め剤が開発され，実用化されている。分子設計には化合物の光物性，特に紫外線 B 領域の光吸収と基底状態への励起緩和が重要である。本研究では Methoxy Cinnamate の誘導体の光物性について研究を行った。様々な置換体について実験の吸収スペクトルを精度よく再現することに成功し，その電子構造からパラ置換体が有用であることを理論的に示した。さらに励起状態の局所安定構造からの発光や励起緩和の反応経路を検討することによって，パラ置換体が励起緩和においても有効であることを示した。また，有機 EL 分子である Ir 錯体の様々なキレート分子の光物性を研究し，光吸収・発光エネルギー，励起状態の構造緩和に関する詳細な研究を行い，これらのキレート分子を用いる分子設計に有用な情報を提供した。
- 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。これまでに，直接メタノール燃料電池で重要となるメタノール脱水素化反応を研究してきたが，本年度は，エタノール脱水素化反応について研究した。Pt/Sn 合金を用いることにより，アルデヒドに至る反応のエネルギーバリアーが低下する可能性があることを理論的に示した。

B-1) 学術論文

M. PROMKATKEAW, S. SURAMITR, T. K. KARPKIRD, S. NAMUANGRUK, M. EHARA and S. HANNONGBUA,
“Absorption and Emission Spectra of Ultraviolet B Blocking Methoxy Substituted Cinnamates Investigated by the SAC-CI Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 224306 (10 pages) (2009).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE, M. EHARA, T. YANAI and T. ITOH, “Ab Initio Study of the Excited Singlet States of All *trans* α,ω -Diphenylpolyenes with One to Seven Polyene Double Bonds: Simulation of the Spectral Data within Franck-Condon Approximation,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174313 (10 pages) (2009).

Y. LU and M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Chelating Hetero-Atomic Conjugated Molecules: A SAC-CI Study,” *Theor. Chem. Acc.* **124**, 395–408 (2009).

M. EHARA and H. NAKATSUJI, “Theoretical Spectroscopy of Inner-Shell Electronic Processes and Photochemistry of Fluorescent Molecules,” *Prog. Theor. Chem. Phys.* **20**, 103–124 (2009).

M. EHARA, J. R. GOUR and P. PIECUCH, “Low-Lying Valence Excited States of Open-Shell Triatomic Molecules Studied Using the Electron-Attached and Ionized Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Methodologies,” *Mol. Phys.* **107**, 871–880 (2009).

K. UEDA, R. PUTTNER, N. A. CHEREPKOV, F. GEL’MUKHANOV and M. EHARA, “High Resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Nitrogen Molecules,” *Eur. Phys. J.* **169**, 95–107 (2009).

T. WATANABE, M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Possible Reaction Pathway in Methanol Dehydrogenation on Pt and Ag Surfaces/Clusters Starting from OH Scission: Dipped Adcluster Model Study,” *Surf. Sci.* **603**, 641–646 (2009).

M. EHARA, K. KURAMOTO and H. NAKATSUJI, “Relativistic Effect in the K-Shell Ionizations: SAC-CI General-R Study Based on DK2 Hamiltonian,” *Chem. Phys.* **356**, 195–198 (2009).

R. FUKUDA, S. HAYAKI and H. NAKATSUJI, “Valence Ionization Spectra of Group Six Metal Hexacarbonyls Studied by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *J. Chem. Phys.* **131**, 174303 (10 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

江原正博, 「理論化学は化学現象の本質を明らかにし，化学概念を構築する」*化学* **64**, p. 20 (2009).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy for Valence to Core-Electron Chemistry and Dynamics,” The 4th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Port Dickson (Malaysia), December 2009.

江原正博, 「理論精密分光と光物性化学」*広島大学特別講義*, 広島, 2009年12月.

M. EHARA, “Core-Excitation Induced Isomerization: Theoretical Consideration,” Mini-symposium on Ultrafast Electron Dynamics, Sendai (Japan), October 2009.

M. EHARA, “Electronic Structure and Optical Properties of Conjugated Molecules: SAC-CI Study,” International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009, Rhodes (Greece), October 2009.

M. EHARA, “High-Precision Theoretical Spectroscopy for Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” The 14th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XVI), Madrid (Spain), September 2009.

M. EHARA, “Core-Level Theoretical Fine Spectroscopy,” The 3-rd Japan-Czech-Slovakia Joint Symposium for Theoretical/Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), September 2009.

M. EHARA, “High-Precision Ab Initio Core-Level Spectroscopy,” XXVI ICPEAC International Conference, Kalamazoo (U.S.A.), July 2009.

M. EHARA, “Photochemistry of Biological Chemosensor, Organic Light-Emitting Diodes, and Inner-Shell Electronic Processes,” 13th Annual Symposium on Computational Science and Engineering, (ANSCSE13), Bangkok (Thailand), March 2009.

江原正博,「次世代の理論分子分光を目指して」シンポジウム——分子科学の未来に向けて——, 仙台, 2009年3月.

B-6) 受賞, 表彰

江原正博, APATCC (Asia-Pacific Association of Theoretical & Computational Chemists) Pople Medal (2009).

江原正博, QSCP (Quantum Systems in Chemistry and Physics) Promising Scientist Award of CMOA (Centre de Mecanique Ondulatoire Appliquee) (2009).

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

XIIth International Congress of Quantum Chemistry, Kyoto, Japan, Local Committee Member (2006).

VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

B-8) 大学での講義, 客員

広島大学理学研究科,「励起状態理論の基礎と応用」2009年12月14日–15日.

総合研究大学院大学物理科学研究科,「計算化学」2009年7月13日–15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

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究,「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).

科学技術振興機構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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「内殻電子過程の超精密理論分光」江原正博 (2009年–2011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す

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。オージェ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。

奥村久士(准教授)(2009年5月1日着任)

A-1) 専門領域：理論生物物理学，理論化学物理学

A-2) 研究課題：

- a) ペプチドのマルチバーリック・マルチサーマル分子動力学シミュレーション
- b) ペプチドの部分的マルチカノニカル分子動力学シミュレーション
- c) 高速分子動力学プログラム GEMB の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) マルチカノニカル法は生体分子の多くの構造を強力に探索する方法であるが，体積を一定に保つので圧力を指定できないし体積変化をともしない現象を扱うこともできない。この問題を解決するためにマルチバーリック・マルチサーマル法を提案した。従来の方法では正しく計算できないような多くの自由エネルギー極小状態を持つ系でもこの方法では加熱，加圧による物性の変化を正しく調べることができる。この方法を用いて水中のアラニンジペプチドにおける各構造間の部分モルエンタルピー差 ΔH と部分モル体積差 ΔV を計算したところ，ラマン散乱の結果と良く一致した。 ΔH と ΔV は各構造の存在確率がそれぞれ温度，圧力とともにどのように変化するかを示す重要な物理量である。これらの物理量を分子シミュレーションで求めたのは本研究が初めてである。
- b) マルチカノニカル法のもう1つの問題点として，大きな系ではポテンシャルエネルギーの分布が $1/\sqrt{N}$ (N は粒子数) に比例して鋭くなるので事前に重み因子を決めるのが難しくなる。そこで部分的マルチカノニカル法を提案した。この方法では多くの構造をサンプルするのに重要なポテンシャルエネルギー項についてだけ広くサンプルする。このため重み因子を決定するための労力を節約できるので，より効率的に構造サンプリングができる。実際この方法を水中のアラニンジペプチドに適用したところ，マルチカノニカル法よりも部分的マルチカノニカル法の方がより多くの構造を効率的に探索できることがわかった。
- c) これまで独自の高速分子動力学シミュレーションプログラム Generalized-Ensemble Molecular Biophysics (GEMB) プログラムを開発してきた。このプログラムには以下のような特徴がある。これらの特徴を全て備えたプログラムは他にはない。
 - (1) 拡張アンサンブル分子動力学法により多くの構造を効率よく探索できる。
 - (2) シンプレクティック解法を用いているのでシミュレーションを安定に実行できる。
 - (3) 多時間ステップ法を使って高速にシミュレーションを行う。

B-3) 総説，著書

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第2回：シンプレクティック解法と能勢・ポアンカレ熱浴」アンサンブル 11, No. 1, 35 (2009).

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第3回：速度スケールリング法，ガウス束縛法，ベレンゼン熱浴」アンサンブル 11, No. 2, 43 (2009).

奥村久士，「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第4回：アンダーセンの方法と能勢・アンダーセンの方法」アンサンブル 11, No. 3, 22 (2009).

奥村久士,「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御第5回: パリネロ・ラーマンの方法, 圧力一定のガウス束縛法, 圧力一定のベレンゼンの方法」アンサンブル **11**, No. 4, 26 (2009).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal and partial multicanonical molecular dynamics simulations of alanine dipeptide,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Nagoya (Japan), December 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules,” The 4th Winter School of JSPS Asian CORE Program for Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences, Seoul (Korea), December 2009.

H. OKUMURA, “Recent progress in generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules I,” International Workshop on Biophysics and Complex Systems 2009, Taipei (Taiwan), December 2009.

H. OKUMURA, “Recent progress in generalized-ensemble molecular dynamics simulations for biomolecules II,” International Workshop on Biophysics and Complex Systems 2009, Taipei (Taiwan), December 2009.

H. OKUMURA, “Comparisons between molecular dynamics simulation and hydrodynamics calculation: Nonequilibrium thermal processes and a bubble creation,” Seminar at Department of Mechanical Engineering, Imperial College London, London (U.K.), September 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulation of a peptide by GEMB program I,” 2009 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2009.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulation of a peptide by GEMB program II,” 2009 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2009.

奥村久士,「新しい拡張アンサンブル分子動力学法の生体系への応用: マルチバーリック・マルチサーマル法と部分的マルチカノニカル法」九州大学大学院理学府化学専攻, 2009年11月.

B-8) 競争的資金

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

C) 研究活動の課題と展望

私がこれまでに開発した部分的マルチカノニカル法や剛体分子のシンプレクティック解法を用いれば全原子モデルでのタンパク質の折りたたみシミュレーションが実現できるのではないかと考えている。そこでプロテインGの折りたたみシミュレーションに挑戦したい。これは56残基からなるタンパク質で α ヘリックス構造と β シート構造の両方を持っている。このシミュレーションをおこない、全原子モデルによるタンパク質の折りたたみを世界で初めて成功させたい。また、フォールディング病の原因タンパク質の研究もおこないたい。フォールディング病の1つである透析アミロイドーシスの原因は β_2 ミクログロブリンである。最近の実験的によるとアミロイド形成時には29番目のグリシン残基が反転している。この実験に対応するシミュレーションをおこない、何が原因なのか解明したい。またマルチバーリック・マルチサーマルシミュレーションをおこない高圧下での構造変化も議論したい。

石 田 干 城 (助教) (2004 年 11 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) 溶液内光励起反応過程の理論研究
- b) 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) 励起後特に約数十から数百フェムト秒前後で起こっているとされている励起状態における電子移動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電子移動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色素分子における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。さらに短パルスレーザーによる分光実験データ等による報告例と比較したところ、分子内電子移動反応に必要とされる時間の見積もりと非常によい一致が見られることが示された。また、励起状態での電子移動反応過程について従来から提唱されてきた分子内構造変化が起点となる反応過程とは異なり、分子内での電子移動反応が構造変化に先だって起こる過程が存在することも初めて示された。
- b) イオン液体は陽イオンと陰イオンのペアで構成され、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。しかしながら、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、さらなる理解のためにはコンピュータ・シミュレーションによる研究との比較・検討が有用である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いることで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お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が始めて示された。またこれらの実験との共同研究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顕著に表れ、イオン液体の挙動を制御する際の指針となっ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

T. ISHIDA, "Solvent Motions and Solvation Processes in a Short-Time Regime: Effects on Excited State Intramolecular Processes in Solution," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 9255–9264 (2009).

T. ISHIDA, K. NISHIKAWA and H. SHIROTA, "Atom Substitution Effects of $[\text{XF}_6]^-$ in Ionic Liquids. 2. Theoretical Study," *J. Phys. Chem. B* **113**, 9840–9851 (2009).

H. SHIROTA, K. NISHIKAWA and T. ISHIDA, "Atom Substitution Effects of $[\text{XF}_6]^-$ in Ionic Liquids. 1. Experimental Study," *J. Phys. Chem. B* **113**, 9831–9839 (2009).

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, “Theoretical Investigation of Ionic Liquids: The Dynamical Behavior of Ions through Interionic Interactions,” 6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems, Rome (Italy), August–September 2009.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「溶液内光励起反応プロセスと溶媒効果」石田干城(2007年).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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

本年度は溶液内における光励起後の分子内電子移動反応の解析に必要な方法論に関する研究と、イオン液体中での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。溶液内色素分子における励起状態での分子内電子移動反応の研究においては理論的方法の拡張により計算効率の改善が可能となり、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も応用することが可能となり、多くの知見と進展を得ることができた。今後はさらに金属錯体や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明らかになり、実験研究との共同研究を通して発展させることができた。今後もさらにイオン液体のもつ特性を制御するための鍵となる物理的因子の研究を進めていきたい。

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と相互作用

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しており，近接場で 20 fs レベルの超高速測定が今少しで可能となる段階にきている。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，LB 膜を生成する共役高分子化合物，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，多光子重合反応を見だし，解析を進めた。またポリジアセチレン膜を有する金属微粒子の，キャラクタリゼーションに関する共同研究を開始した。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の解析を行った。
- 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い，微粒子と近接場測定系との相互作用に関する進んだ解釈が可能となりつつある。また電子線描画による 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のイメージングや，ある種の金属微粒子で近接場光が異常に強く透過するなど，興味深い光学特性を見だし，その起源も理論解析によりほぼ明らかとなっている。
- d) 貴金属微粒子を凝集・配列した試料の近接場領域での光学的性質に関する研究を，所外との共同研究で行っている。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，微粒子間の電磁気学的な相互作用，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

Y. JIANG, N. N. HORIMOTO, K. IMURA, H. OKAMOTO, K. MATSUI and R. SHIGEMOTO, “Bioimaging with Two-Photon-Induced Luminescence from Triangular Nanoplates and Nanoparticle Aggregates of Gold,” *Adv. Mater.* **21**, 2309–2313 (2009).

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Properties of Photoluminescence from Single Gold Nanorods Induced by Near-Field Two-Photon Excitation,” *J. Phys. Chem. C* **113**, 11756–11759 (2009).

K. IMURA, Y. C. KIM, S. KIM, D. H. JEONG and H. OKAMOTO, “Two-Photon Imaging of Localized Optical Fields in the Vicinity of Silver Nanowires Using a Scanning Near-Field Optical Microscope,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5876–5881 (2009).

B-3) 総説，著書

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-Field Optical Imaging of Enhanced Electric Fields and Plasmon Waves in Metal Nanostructures,” *Prog. Surf. Sci.* **84**, 199–229 (2009).

岡本裕巳，井村考平，「増強電場の空間分布と波動関数の近接場イメージング」*機能材料* **29** (11), 49–55 (2009).

岡本裕巳，「プラズモンのイメージング」*「プラズモンナノ材料の最新技術」* 山田 淳監修，シーエムシー出版，pp. 105–115 (2009).

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-Field Optical Imaging of Localized Plasmon Resonances in Metal Nanoparticles,” *Molecular Nano Dynamics, Volume I: Spectroscopic Methods and Nanostructures*, H. Fukumura, M. Irie, Y. Iwasawa, H. Masuhara, K. Uosaki, Eds., Wiley-VCH; Weinheim, pp. 39–54 (2009).

B-4) 招待講演

井村考平，「近接場分光法によるプラズモン波動関数の研究」分子研研究会「プラズモニック物質と分子科学研究」岡崎，2009年1月。

井村考平，岡本裕巳，「近接場光学顕微鏡による局在プラズモンの研究」日本顕微鏡学会 走査プローブ顕微鏡分科会 平成20年度研究会，金沢，2009年1月。

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Static and Dynamic Near-Field Spectroscopy of Nanomaterials,” Indo-Japan Bilateral Symposium on “Recent Progress in Spectroscopy and Theory in Chemistry,” Kolkata (India), March 2009.

岡本裕巳，井村考平，「近接場顕微分光に基づく金属ナノ構造における局在光電場分布の可視化」第56回応用物理学関係 連合講演会，つくば，2009年4月。

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Near-Field Optical Imaging of Plasmonic Nanostructures,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences,” Awaji (Japan), July 2009.

岡本裕巳，「プラズモンと増強電場の光学イメージング」化学者のためのプラズモン講座，東京，2009年9月。

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-Field Optical Imaging of Plasmon Wavefunctions and Nano Electric Fields,” International Workshop on Electronic Spectroscopy for Gas-phase Molecules and Solid Surfaces 2009, Matsushima (Japan), October 2009.

岡本裕巳，井村考平，「近接場顕微分光に基づく金属ナノ構造における局在光電場分布と励起波動関数の可視化」第10回 エクストリーム・フォトリクス研究会，和光，2009年11月。

井村考平, 岡本裕巳, 「プラズモニック物質のナノ分光研究」理研シンポジウム / 第1回日本分光学会ナノ分光部会シンポジウム「SPMを用いたナノ分光及びセンシング技術」和光, 2009年11月.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “What Can Be Imaged for Metal Nanostructures by Near-Field Microscopy? —Visualization of Localized Optical Fields and Plasmonic Wavefunctions—,” Second International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka (Japan), November 2009.

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Visualization of Plasmonic Wavefunctions and Optical Fields Using Near-Field Optical Microscope,” The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Jeju (Korea), November 2009.

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).

Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences” (Awaji), Co-chair, Secretary general (2009).

The 7th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics (Jeju), Technical Program Committee (2009).

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, 「分子分光基礎論」2009年12月7日-9日.

東京工業大学大学院理工学研究科(理学系専攻), 「化学特別講義第二」2009年12月21日-22日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費萌芽研究, 「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).

文部科学省科研費特定領域研究「極微構造反応」(公募研究), 「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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-).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「光-分子強結合場」(計画研究), 「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, 「プラズモニク物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平(2008年-).

日本学術振興会科研費挑戦的萌芽研究, 「ナノ円二色性イメージングの開発と分子集合体キラリティ」岡本裕巳(2009年-).

C) 研究活動の課題と展望

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。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するという独自の研究領域を拓く事ができ, 今年度はその理論解析も進み, プラズモンの物理的本質に関する新たな視点を得つつある。現在これらを次のフェーズに発展させるべく努力を続けており, 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, 今少して 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(特に微粒子の集合構造における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状態分布や量子波束の制御
- b) 超高速分子回転オリエンテーションの実現
- 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) ベンゼンを含む分子クラスターの高分解能レーザー分光
- 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，状態選択的プローブを利用した独自の実験的方法論により，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。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い，特に，ダブルパルス励起を用いた実験により，初期回転状態によって励起経路が顕著に変化することを明らかにした。
- b) 角運動量ベクトルの方向が揃った状態であるオリエンテーションを実現することは，原子・分子に関する様々な物理過程で重要視されてきている。従来の研究では円偏光が利用されてきたが，タイミングと偏光面を調節した直線偏光パルス対による非断熱励起を用いれば，回転角運動量のオリエンテーションが実現できることを初めて明らかにした。本手法は，ピコ秒程度でオリエンテーションが完了し，さらに，古典的な右もしくは左回転に対応する量子波束を生成することが大きな特徴である。
- 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である。これまで既に，ベンゼンクラスターにおいて分子間振動分布に関する非断熱移動を実現し，さらに，振動波束干渉を実時間領域のスペクトルとして観測することにも成功している。本年度は，分子間相互作用ポテンシャルが精度良く決定されている NO-Ar クラスターを対象に取り上げ，非断熱励起後の状態分布について詳細に検討を加えるために，電子励起スペクトルの系統的な測定を行った。この際，新規に真空チャンバーと高繰り返しパルス色素レーザーを導入して，測定効率の大幅な向上を実現した。
- d) 芳香環の関与する分子間相互作用を詳細に特定する目的で，ベンゼンを含む分子クラスターに関する分光学的研究を進めている。本年度は，その中でも最も結合の弱いベンゼン-He 系について，2 色のレーザーを利用した共鳴 2 光子イオン化によって電子スペクトルを測定した。単一縦モードナノ秒パルス光源を利用した高分解能の計測によって，各種分光定数を高精度で決定することができた。
- e) コヒーレント状態分布移動における新しい方法論として，チャープパルスを利用した非共鳴誘導ラマン分光を理論的に検討し，高い分布移動能力と汎用性を両立しうることを明らかにした。さらに，当分光法を実現しうる新奇なコヒーレント光源として，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なっている。イオン化の影響による回転状態分布の変化を実験的に定量し、モデル計算との比較によってイオン化ダイナミクス、特に、角度依存性との相関関係を明らかにした。

B-1) 学術論文

K. KITANO, H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Ultrafast Angular-Momentum Orientation by Linearly Polarized Laser Fields,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 223003 (4 pages) (2009).

Y. SENBA, K. YOSHIDA, S. KASAHARA, C. -K. NI, Y. -C. HSU, S. H. LIN, Y. OHSHIMA and M. BABA, “Rotationally Resolved Ultrahigh-Resolution Laser Spectroscopy of the $S_2 \ ^1A_1 \leftarrow S_0 \ ^1A_1$ Transition of Azulene,” *J. Chem. Phys.* **131**, 024303 (6 pages) (2009).

M. BABA, M. SAITOH, Y. KOWAKA, K. TAGUMA, K. YOSHIDA, Y. SENBA, S. KASAHARA, T. YAMANAKA, Y. OHSHIMA, Y. -C. HSU and S. H. LIN, “Vibrational and Rotational Structure and Excited-State Dynamics of Pyrene,” *J. Chem. Phys.* **131**, 224318 (10 pages) (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Coherent Rotational Dynamics of Molecules in Intense Laser Field,” *Proc. SPIE Vol. 7027*, 70271F (10 pages) (2008).

B-4) 招待講演

H. HASEGAWA, “Coherent dynamics of molecular rotation and vibration induced by nonresonant intense femtosecond laser fields,” East Asian Workshop on Chemical Reaction, National Taiwan University, Taipei (Taiwan), March 2009.

H. HASEGAWA, “Coherent rotational and vibrational dynamics of small molecules induced by nonresonant intense femtosecond laser fields,” The Chemical Society of Japan, the 89th Annual meeting, Asian international symposium, Nihon University, Funabashi (Japan), March 2009.

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).

北野健太, 平成21年度分子科学会優秀講演賞 (2009).

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,「分子分光基礎論」2009年12月7日–9日.

岡山大学大学院自然科学研究科,「光と分子のコヒーレントダイナミクス」2009年11月30日–12月1日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費萌芽研究,「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).

文部科学省科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究)「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).

文部科学省科研費若手研究(B),「高強度レーザー場を用いた新しい振動分光法による孤立分子クラスター研究の新展開」長谷川宗良 (2009年–2010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による非断熱回転励起においては、単なる状態分布移動のみでなく、生成する回転量子波束の実験的再構築や角運動量が配列した量子波束の生成など、高度なコヒーレント制御・観測が実現できる体制が整いつつある。今後は、イオンイメージング技術と結合した回転運動の画像化や、光分解・光イオン化などの反応ダイナミクス研究への展開を目指す。また、非断熱励起を振動自由度へ適用する研究も順調に進行しており、分子回転で発展させてきた様々な方法論を利用するフェーズに間もなく移行できると期待している。特に、多段階のラマン過程が関与した量子波束生成を実現し、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。

ナノ秒コヒーレント光源を利用した周波数領域分光では、ベンゼン-Heについて極低温(0.3 K)条件下の高分解能スペクトル測定を行うなど、ようやく本格的に実験に取り組める体制が整った。今後は、超流動との関連性から興味を持たれているベンゼン-(He)_n やπ水素結合の典型であるベンゼン-水など、順次、研究対象を拡大する。また、現在、早急に進めているナノ秒チャープ光源の開発が完了次第、複数のコヒーレントパルス光源を利用した断熱的分布移動の実現に着手する。これによって、クラスターの内部運動に関する振動準位構造を詳細に特定することが可能となる。

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。さらに、固体パラ水素中の非局在化した量子状態 (vibron) の干渉を観測し制御する事に成功した。
- c) 光子場の振幅情報を分子の振動固有状態の量子振幅として転写する量子メモリーの開発を行なった。ここでは、フェムト秒光パルス対によって分子内に生成した2個の波束間の量子位相差をアト秒精度で操作し、これらの干渉の結果生成した第3の波束を構成する各振動固有状態のポピュレーションを観測することによって、光子場の振幅情報が高精度で分子内に転写されていることを証明することができた。また、フェムト秒光パルス対の時間間隔をアト秒精度で変化させることによって波束内の固有状態のポピュレーションの比率を操作できることを実証した。
- d) 分子メモリーを量子コンピューターに発展させるためには、c) で行ったポピュレーション測定だけでなく、位相の測定を行う必要がある。そこで我々は、c) の第3の波束の時間発展を別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測した。これによって、ポピュレーション情報と位相情報の両方を分子に書き込んで保存し、読み出すことが可能であることを実証した。振動固有状態の組を量子ビットとして用いる量子コンピューターの可能性が示された。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-1) 学術論文

H. KATSUKI, H. CHIBA, C. MEIER, B. GIRARD and K. OHMORI, “Actively Tailored Spatiotemporal Images of Quantum Interference on the Picometer and Femtosecond Scales,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 103602 (2009).

B-2) 総説, 著書

K. OHMORI, “Wave-Packet and Coherent Control Dynamics,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **60**, 487–511 (2009).

大森賢治, 「アト秒精度で制御する; アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御」*化学と工業* **62**, 796–799 (2009).

大森賢治, 「量子のさざ波を光で制御する」*学術の動向* 3月号, 26–29 (2009).

香月浩之, 「アト秒精度の分子波束干渉制御」*応用物理* **78**, 131–140 (2009).

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」*応用物理学会・量子エレクトロニクス研究会「アト秒・高強度レーザー科学の可能性を探る——多方面への応用に向けて——」* 軽井沢, 2009年1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」*物性研短期研究会「第2回極限コヒーレント光科学ワークショップ」* 柏, 2009年3月.

大森賢治, 「量子コヒーレンスの極限と制御; 極低温原子集団からパルク固体まで」*超高速時間分解光計測研究会*, 浜松, 2009年3月.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” *COAST/CORAL Symposium on Ultrafast Intense Laser Science in Karuizawa*, Karuizawa (Japan), March 2009.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” *ACS 237th National Meeting*, Salt Lake City (U.S.A.), March 2009.

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」*コヒーレント制御研究準備会*, 木津, 2009年6月.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” *The Third International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-3)*, Yokohama (Japan), June 2009.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” *The Center for Advanced Photonics Research Laser Science Seminar Series*, Temple University, Philadelphia (U.S.A.), June 2009.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision,” *Gordon Research Conference on “Atomic Physics,”* Tilton (U.S.A.), June–July 2009.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision,” *MIT–Harvard Center for Ultracold Atoms Special Seminar*, Harvard University, Cambridge (U.S.A.), July 2009.

大森賢治, 「量子さざ波——量子の波を光で制御する——」*東京大学大学院理学系研究科理学部化学教室第1344回雑誌会セミナー*, 東京, 2009年7月.

大森賢治, 「原子のさざ波と不思議な量子の世界」*岩手大学技術部工学系技術室特別講演会*, 盛岡, 2009年8月.

K. OHMORI, "Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision ~ from ultracold atoms to bulk solid," Oregon Center for Optics Annual Retreat 2009, McMinnville (U.S.A.), September 2009.

大森賢治, 「量子のさざ波を光で制御する～極低温分子からパルク固体まで～」超高速過程における量子コヒーレンスの観測と制御～固体・生体分子ダイナミクスから量子情報処理まで～, 仙台, 2009年12月.

大森賢治, 「Spatiotemporal coherent control with picometer and attosecond precisions」JST/CREST 第4回量子情報ワークショップ, 熱海, 2009年12月.

K. OHMORI, "Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision ~ From Laser-Cooled Atoms to Bulk Solid," The 4th Winter School of Asian CORE Program "New Perspectives in Material, Photo and Theoretical Molecular Sciences," Seoul (Korea), December 2009.

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～極低温分子からパルク固体まで～」光量子科学研究センター・レーザーアライアンス 合同シンポジウム / 第5回 先端光量子科学アライアンスセミナー, 東京, 2009年12月.

B-6) 受賞, 表彰

大森賢治, アメリカ物理学会フェロー表彰 (2009).

大森賢治, 日本学士院学術奨励賞 (2007).

大森賢治, 日本学術振興会賞 (2007).

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).

香月浩之, 英国王立化学会 PCCP 賞 (2009).

香月浩之, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (2008).

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–).

原子衝突研究協会運営委員 (2006–).

学会の組織委員等

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

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

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

分子構造総合討論会実行委員 (1995).

第19回化学反応討論会実行委員 (2003).

原子・分子・光科学(AMO) 討論会プログラム委員 (2003–).

APS March meeting; Focus Topic 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).

8th Symposium on Extreme Photonics“ Ultrafast Meets Ultracold ”組織委員長(2009).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

European Research Council (ERC), Invited Panel Evaluator.

European Research Council (ERC), Invited Expert Referee.

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

東京工業大学, 総合科目C「極端条件におけるサイエンス」,「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御～量子のさざ波を光で制御する～」2009年6月23日.

東京大学大学院理学系研究科,「物理化学特論I」2009年7月22-23日.

Sokendai Asian Winter School “Molecular Science—Central Role in Multidisciplinary Fields,” “Exploring Quantum/Classical Boundary,” 2009年12月1日-4日.

東京大学大学院理学系研究科, 流動講座教授, 2009年4月-2011年3月.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(A),「アト秒ピコメートル精度の時空間コヒーレント制御法を用いた量子/古典境界の探索」大森賢治 (2009年-2011年).

日本学術振興会特別研究員奨励費,「非線形波束干渉法の開発とデコヒーレンスシミュレーターへの応用」大森賢治 (2009年-2010年).

日本学術振興会特別研究員奨励費,「極低温原子分子の超高速コヒーレント制御」大森賢治 (2008年-2010年).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部省科研費特定領域研究(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).

科研費基盤研究(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その時間発展の観測・制御。さらに極低温分子の生成とコヒーレント制御。これらを通じて、多体量子問題のシミュレーション実験、量子情報処理、極低温化学反応の観測と制御を目指す。

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。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し，それらの成分比から混合クラスターの大きさや構造までも推定した。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った。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）からベンゼン環を含む分子のクラスターの分子間配向を解明した。
- 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，有機デバイス材料の評価に利用を開始し，結晶と非晶質で電子構造のわずかな違いを見つけることに成功した。
- 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

E. OTERO, N. KOSUGI and S. URQUHART, "Strong Double Excitation and Open-Shell Features in the Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Ferrocene and Ferrocenium Compounds," *J. Chem. Phys.* **131**, 114313 (8 pages) (2009).

- V. KIMBERG, N. KOSUGI and F. GEL'MUKHANOV**, "Theoretical Studies of Angle-Resolved Ion Yield Spectra of Core-to-Valence Transitions of Acetylene," *J. Chem. Phys.* **130**, 114302 (10 pages) (2009).
- Y. VELKOV, V. KIMBERG, N. KOSUGI, P. SALEK and F. GEL'MUKHANOV**, "Origin of Fine Structures on the Dissociative $1s \rightarrow \sigma^*$ Resonance in X-Ray Absorption Spectra of O_2 ," *Chem. Phys. Lett.* **476**, 147–150 (2009).
- H. S. KATO, R. HIRAKAWA, F. YAMAUCHI, T. MINATO, M. KAWAI, T. HATSUI and N. KOSUGI**, "Electronic State Observation of Inner Organic Thin Films beneath Electrodes: Fluorescence-Yield X-Ray Absorption Spectra of Pentacene Derivative Films," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 93–99 (2009).
- I. NAKAI, H. KONDOH, T. SHIMADA, M. NAGASAKA, R. YOKOTA, T. KATAYAMA, K. AMEMIYA, H. ORITA and T. OHTA**, "Mechanism of N plus NO Reaction on Rh(111) Surfaces: A precursor-Mediated Reaction," *J. Phys. Chem. C* **113**, 13257–13265 (2009).
- M. NAGASAKA, H. KONDOH, K. AMEMIYA, T. OHTA and Y. IWASAWA**, "Proton Transfer in Water-Hydroxyl Mixed Overlayers on Pt(111): Combined Approach of Laser Desorption and Spatially-Resolved X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Surf. Sci.* **603**, 1690–1695 (2009).
- H. YAMANE, K. KANAI, Y. OUCHI, N. UENO and K. SEKI**, "Impact of Interface Geometric Structure on Organic–Metal Interface Energetics and Subsequent Films Electronic Structure," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **174**, 28–34 (2009).
- T. IWAHASHI, T. NISHI, H. YAMANE, T. MIYAMAE, K. KANAI, K. SEKI, D. KIM and Y. OUCHI**, "Surface Structural Study on Ionic Liquids Using Metastable Atom Electron Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **113**, 19237–19243 (2009).
- S. KERA, H. YAMANE and K. SEKI**, "First-Principles Measurements of Charge Mobility in Organic Semiconductors: Valence Hole-Vibration Coupling in Organic Ultrathin Films," *Prog. Surf. Sci.* **84**, 135–154 (2009).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, "Molecular Inner-shell Spectroscopy: Experiment and Theory in Gas, Cluster, Liquid, and Solid Phases," Jean Perrin Seminar, Université Pierre et Marie Curie, Paris (France), June 2009.

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).
 山根宏之, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

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, 2010–2011), 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).

ICISS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).

ICISS-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 (2009).

ICISS-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).

DyNano2010 短波長放射光によるナノ構造及びダイナミクス国際ワークショップ諮問委員 (2010).

台湾軟X線散乱国際ワークショップ組織委員 (2009).

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議長 (2002).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

フランス国立研究機構 ANR 基盤研究審査員 (2009–2010).

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), 特別研究員等審査会専門委員 (2009), 国際学会等派遣事業委員会委員 (2009).

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員会委員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営協議員会委員 (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 国際諮問委員及びプログラム委員 (2007, 2009).

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

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

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(B), 「表面共吸着系の電子状態の同時観測法の開発と電極反応への展開」長坂将成 (2009年–2010年).

文部科学省科研費若手研究(B), 「内殻励起を利用した有機半導体薄膜・界面の局所電子状態と電荷輸送ダイナミクスの研究」山根宏之, (2009年–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

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ている。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（ ~ 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， C_{60} 分子線から生成されるフラグメントの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タ光を組み合わせて，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

H. YAGI, K. NAKAJIMA, K. R. KOSWATTAGE, K. NAKAGAWA, C. HUANG, MD. S. I. PRODHAN, B. P. KAFLE, H. KATAYANAGI and K. MITSUKE, “Photoabsorption Cross Section of C_{60} Thin Films from the Visible to Vacuum Ultraviolet,” *Carbon* **47**, 1152–1157 (2009).

MD. S. I. PRODHAN, H. KATAYANAGI, C. HUANG, H. YAGI, B. P. KAFLE and K. MITSUKE, “Velocity Map Imaging Apparatus Applicable to a Study of Multiple Photofragmentation of C_{60} ,” *Chem. Phys. Lett.* **469**, 19–25 (2009).

H. YAGI, K. NAKAJIMA, K. R. KOSWATTAGE, K. NAKAGAWA, H. KATAYANAGI and K. MITSUKE, “Photoabsorption Cross Section of C_{70} Thin Films from Visible to Vacuum Ultraviolet,” *J. Chem. Phys.* **130**, 234510 (5 pages) (2009).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「有機太陽電池における電子移動とエネルギー変換」東北大学理論化学研究室主催シンポジウム——分子科学の未来に向け——, 秋保, 仙台, 2009年3月.

K. MITSUKE, “Recent progress in UVSOR and Introduction of JENESYS Programme,” Seminar of Singapore Synchrotron Light Source, Singapore University, Singapore, February 2009.

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21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, 2009年6月及び11月.

見附孝一郎, 「発光分光と発光寿命測定による色素増感太陽電池の性能評価」太陽電池実用化技術研究会第6回研究会, 科学技術交流財団, 名古屋, 2009年10月.

B-6) 受賞, 表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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 (2008–2009).

学会誌編集委員

原子衝突研究協会誌編集委員 (2006–2008).

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–).

愛知県知の拠点重点研究プロジェクト第8研究会委員 (2008–2010).

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, 「極端紫外光分光光学」2009年12月2日–4日.

B-9) 学位授与

Md. Serajul Islam Prodhon, “Construction of a Velocity Map Imaging Apparatus and Its Application to a Study of Photoionization Processes of C_{60} ,” 2009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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「炭素ナノケージに貯蔵された物質の放射光共鳴制御」見附孝一郎(2006年–2007年).
文部科学省科研費特定領域研究(公募研究),「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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: フラーレンや金属内包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, 有機太陽電池の電子構造や電子移動機構の研究。発電メカニズムの探求を通して, 太陽電池のエネルギー変換効率向上や長期安定化を目指す。

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，光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 強レーザー場中分子過程の解明と制御
- 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) 単一分子から生成したすべてのイオンおよび電子の多重コインシデンス法の開発を行い，近赤外超短パルス強レーザー場における孤立原子および分子の多重電離過程における電子相関および核ダイナミクスを明らかにした。また，電子励起状態に用意された分子の解離性イオン化過程の観測に成功した。理研播磨研究所における SCSS 試験加速器 FEL を用い，EUV 領域超短パルスレーザー場における非線形 2 重イオン化過程経路を光電子分光によって明らかにした。
- b) 分散補償ミラーと中空ファイバーからなるパルス圧縮器によってサブ 10 フェムト秒領域のレーザーパルスの発生を行った。これを集光して得た強レーザー場を用いたクーロン爆発イメージングによって分子内の水素原子の動きが追跡できることを明らかにした。
- c) 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 次または 27 次) 高調波を用い，価電子あるいは内殻光電子およびオージェ電子の観測，さらに核ダイナミクスの追跡に成功した。

B-1) 学術論文

A. MATSUDA, M. FUSHITANI R. D. THOMAS, V. ZHAUNERCHYK and A. HISHIKAWA, "Multiple Explosion Pathways of the Deuterated Benzene Trication in 9-fs Intense Laser Fields," *J. Phys. Chem. A* **113**, 2254–2260 (2009).

A. MATSUDA, M. FUSHITANI and A. HISHIKAWA, "Electron–Ion Coincidence Momentum Imaging of Molecular Dissociative Ionization in Intense Laser Fields: Application to CS₂," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **169**, 97–101 (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. FUSHITANI, A. MATSUDA, E. J. TAKAHASHI and A. HISHIKAWA, "Time-Resolved Reaction Imaging by Intense Few-Cycle Laser Pulses and Laser High-Order Harmonics," *J. Phys.: Conf. Series* **185**, 012009 (4 pages) (2009).

B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, “Ultrafast reaction imaging by few-cycle intense laser pulses,” International Symposium on “Application of Spectroscopy to Research and Development,” 2009 Annual Meeting of the Spectroscopical Society of Japan, Tokyo (Japan), November 2009.

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reactions by few-cycle intense laser pulses,” 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICES11), Nara (Japan), October 2009.

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reactions by Coulomb explosion imaging and photoelectron holography,” JSAP symposium “Frontier and New Prospects in Optical Science,” Tsukuba (Japan), March 2009.

菱川明栄, 「サブ 10fs 強レーザー場における分子過程」コヒーレント制御研究準備会, 原研関西研, 木津, 2009年 6月.

菱川明栄, 「極短パルス強レーザー場における分子過程」エクストリームフォトンクスセミナー, 理研, 和光, 2009年 5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).

分子科学討論会2009実行委員 (2008–2009).

レーザー学会第29回年次大会プログラム委員 (2008–2009).

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,「光化学」2009年9月.

SOKENDAI Asian Winter School 2009, “Molecules dressed with light,” 2009年12月1日–4日.

B-10) 競争的資金

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

科学技術振興機構さきがけ研究,「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

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。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。

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であるトップアップ入射の導入に成功した。またシングルバンチ運転でのトップアップ入射にも成功した。
- b) 自由電子レーザーに関する研究を継続している。出力光の一部を光共振器に再入射することで発振を安定化することに成功した。また，既設の自由電子レーザーでは発振の難しい真空紫外領域において外部レーザー光源と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。分光器を整備し，真空紫外領域での高調波発生を確認した。
- 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研究を継続している。微細密度構造の時間発展を，高速のテラヘルツ検出器を用いることで詳細に観測することに成功した。

B-1) 学術論文

M. LABAT, M. HOSAKA, M. SHIMADA, M. KATOH and M. E. COUPRIE, “Optimization of a Seeded Free-Electron Laser with Helical Undulators,” *Phys. Rev. Lett.* **101**, 164803 (2008).

M. LABAT, M. HOSAKA, M. SHIMADA, N. YAMAMOTO, M. KATOH and M. E. COUPRIE, “Observation of Synchrotron Sidebands in a Storage-Ring-Based Seeded Free-Electron Laser,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 014801 (2009).

C. EVAIN, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI, M. KATOH and M. E. COUPRIE, “Shifted Feedback Suppression of Turbulent Behavior in Advection-Diffusion Systems,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 134501 (2009).

J. TAKAHASHI, H. SHINOJIMA, M. SEYAMA, Y. UENO, T. KANEKO, K. KOBAYASHI, H. MITA, M. ADACHI, M. HOSAKA and M. KATOH, “Chirality Emergence in Thin Solid Films of Amino Acids by Polarized Light from Synchrotron Radiation and Free Electron Laser,” *Int. J. Mol. Sci.* **10**, 3044–3064 (2009).

M. SHIMADA, M. KATOH, M. ADACHI, T. TANIKAWA, S. KIMURA, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Transverse-Longitudinal Coupling Effect in Laser Bunch Slicing,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 144802 (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TANIKAWA, G. LAMBERT, T. HARA, T. ISHIKAWA, H. KITAMURA, T. SHINTAKE, K. TAHARA, T. TANAKA, M. YABASHI, B. CARRE, D. GARZELLA, M. LABAT, M. E. COUPRIE and M. KATOH, “Spectral Characteristics of the Seeded FEL Using Higher Harmonic Generation in Gas at the SCSS Test Accelerator,” *Proc. 30th Internat. Free Electron Laser Conf.* 106–109 (2008).

M. LABAT, M. E. COUPRIE, M. SHIMADA, M. KATOH and M. HOSAKA, “Operation of the UVSOR-II FEL in Helical Mode,” *Proc. 30th Internat. Free Electron Laser Conf.* 143–146 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

日本加速器科学研究発表会世話人 (2001–2003).

日本加速器学会設立準備委員会委員 (2003).

日本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).

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tron光応用研究施設・光源装置設計評価委員 (2001).

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

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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に成功し、ビーム入射の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、トップアップ運転の導入による安定化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、大強度化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ている。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、また、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現れる物質について，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プ EuO 単結晶薄膜および超薄膜試料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 の絶縁体金属転移の起源

重い電子系 CeIn₃ の低温高圧下テラヘルツ分光による局在から遍歴に至る電子状態

CDW 転移を示すカゴ状物質 CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os) の電子状態変化

強相関系 YbIr₂Si₂, PrFe₄P₁₂ の磁場下電荷ダイナミクス

- 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で，順調に研究及びユーザー利用が進行している。今後，BL1 にテラヘルツコヒーレント放射光およびコヒーレント高調波を積極的に利用するビームラインを設置し，コヒーレント放射光を使った新しい分光法の開発を進める。

B-1) 学術論文

H. MIYAZAKI, T. ITO, H. J. IM, S. YAGI, M. KATO, K. SODA and S. KIMURA, “Direct Observation of Momentum-Dependent Exchange Interaction in a Heisenberg Ferromagnet,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 227203 (4 pages) (2009).

M. SHIMADA, M. KATOH, M. ADACHI, S. KIMURA, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Transverse-Longitudinal Coupling Effect in Laser Bunch Slicing,” *Phys. Rev. Lett.* **103**, 144802 (4 pages) (2009).

S. KIMURA, “Origin of Infrared Peaks in the Optical Conductivity of Ytterbium Compounds,” *Phys. Rev. B* **80**, 073103 (4 pages) (2009).

H. J. IM, T. ITO, S. KIMURA, H. -D. KIM, J. B. HONG and Y. S. KWON, “Crystalline Electric Field Effects in Ce 3d Core-Level Spectra of Heavy-Fermion Systems: Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy on CeNi_{1-x}Co_xGe₂,” *Phys. Rev. B* **79**, 193105 (4 pages) (2009).

H. MIYAZAKI, T. ITO, H. J. IM, K. TERASHIMA, S. YAGI, M. KATO, K. SODA and S. KIMURA, “Single Crystalline Growth and Magnetic, Optical and Photoelectrical Properties of EuO Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 055504 (4 pages) (2009).

A. A. POPOV, V. M. SENYAVIN, V. I. KOREPANOV, I. V. GOLDT, A. M. LEBEDEV, V. G. STANKEVICH, K. A. MENSNIKOV, N. YU. SVECHNIKOV, O. V. BOLTALINA, I. E. KAREEV, S. KIMURA, O. SIDOROVA, K. KANNO and I. AKIMOTO, “Vibrational, Electronic, and Vibronic Excitations of Polar C₆₀F₁₈ Molecules: Experimental and Theoretical Study,” *Phys. Rev. B* **79**, 045413 (11 pages) (2009).

S. KIMURA, T. IIZUKA and Y. S. KWON, “Origin of Middle-Infrared Peaks in Cerium Compounds,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 013710 (4 pages) (2009).

B-3) 総説, 著書

S. KIMURA, “Infrared Magneto-Optical Imaging on Phase Separation of Solids,” *SPRING-8 Research Frontiers 2008*, pp. 94–95 (2009).

雨宮健太, 木村真一, 「光のエネルギーを切り出す(真空紫外・軟X線編)」, 「放射光ビームライン光学技術入門～はじめて放射光を使う利用者のために」日本放射光学会編, pp. 151–175 (2008).

木村真一, 「赤外・テラヘルツ高精度反射スペクトルの温度依存性測定の自動化」*JASCO Report* **50**, pp. 6–10 (2008).

木村真一, 「特殊環境下の顕微赤外分光」, 「顕微赤外, 顕微ラマン分光法の基礎と応用」技術情報協会, pp. 381–394 (2008).

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “IR and THz Sciences at UVSOR-II,” 4th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research, Shanghai (China), November 2009.

S. KIMURA, “IR and THz Spectroscopies of Solids at Extreme Conditions,” 5th International Workshop on Infrared Spectroscopy and Microscopy with Accelerator Based Sources, Banff (Canada), September 2009.

S. KIMURA, “Infrared and Terahertz Synchrotron Radiation in Japan,” ANKA Seminar, Synchrotron Light Source ANKA, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe (Germany), July 2009.

S. KIMURA, “Origin of Middle-Infrared Peaks of Optical Conductivity in Ce and Yb Compounds,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), July 2009.

H. J. IM, H. MIYAZAKI, T. ITO, S. KIMURA, K. E. LEE, Y. S. KWON, A. YASUI and H. YAMAGAMI, “Systematic angle-resolved photoemission study of Ce-based heavy-fermion systems,” 11-th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICES-11), Nara (Japan), October 2009.

H. J. IM, H. MIYAZAKI, T. ITO, S. KIMURA, K. E. LEE, Y. S. KWON, A. YASUI and H. YAMAGAMI, “Systematic angle-resolved photoemission study of Ce-based heavy-fermion systems,” 2nd UVSOR Workshop on Low-Energy Photoemission of Solids using Synchrotron Radiation (LEPES 09), Okazaki (Japan), October 2009.

木村真一, 「光学伝導度と共鳴光電子分光による重い電子系の量子臨界点での電子状態」新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ～先端光電子分光による重い電子系研究～, 岡山, 2009年12月.

木村真一, 「UVSOR 低エネルギービームラインの現状」ISSPワークショップ「真空紫外アンジュレートビームラインの高度化と物性科学」, 柏, 2009年12月.

木村真一,「趣旨説明」第22回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム企画講演「光電子分光によるフェルミオロジ：熱力学物性は光電子分光でどの程度理解できるか？」東京, 2009年1月.

宮崎秀俊,「酸化ユーロピウム単結晶薄膜の角度分解光電子分光」新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ～先端光電子分光による重い電子系研究～,岡山, 2009年12月.

伊藤孝寛,「光電子分光による重い電子系の量子臨界点近傍における電子状態の系統的研究」新学術領域研究「重い電子系の形成と秩序化」ワークショップ～先端光電子分光による重い電子系研究～,岡山, 2009年12月.

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, 2009–2011).

日本放射光学会会計幹事 (2009–2011).

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

2nd UVSOR Workshop on Low-Energy Photoemission of Solids Using Synchrotron Radiation (LEPES 09), Co-Chair, (Okazaki, Japan, October 2009).

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

5th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Board (Banff, Canada, September 2009).

第23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 (2009).

平成21年度総研大国際シンポジウム「総研大学術ネットワークの構築」実行委員 (葉山, 2009).

3rd 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).

4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Co-chair, Member of 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, Member of 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

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委員 (2009–).

東京大学放射光連携研究機構物質科学ビームライン課題審査委員会委員 (2009–).

(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–).

(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

Proceedings of 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Special Issue of Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Guest Editor, Elsevier (2010).

真空誌編集委員 (2007–).

Proceedings of 4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator-Based Sources, Special Issue of Infrared Science and Technology Vol. 51, Elsevier, 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, 集中講義「極端紫外光分光学」2009年12月2日.

立命館大学 SR センター, 特別研究員, 2009年4月–2010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–.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

科研費萌芽研究,「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)NPO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)NPO科学技術協会海外研究者招聘助成金,「 CeSbNi_x ($x > 0.08$) の金属絶縁体転移の光学的研究」木村真一 (2000年).

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

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

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

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

(財)疾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).

日本学術振興会科研費科研費若手研究(スタートアップ),「強磁性基板によって誘起された常磁性体のスピン偏極電子状態」宮崎秀俊 (2009年–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

2006年から建設・調整を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)は順調にユーザー利用が行われ、成果が出始めている。このビームラインに加えて、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)の研究の場が整備された。また、機能性薄膜試料を育成し、そのままの状態での電子状態を評価する手法(in-situ 光電子, X線磁気円二色性)も確立し、順調に成果が出ている。今後、これらの放射光技術および薄膜資料作成技術を生かした研究を推進すると共に、テラヘルツおよび真空紫外のコヒーレント放射光を使った全く新しい方法論を築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 の建設を行った。BL6U の性能目標は，30 ~ 600 eV の光エネルギー範囲で，分解能 10000 以上かつ光強度 10^{11} 光子数 / 秒を達成する事であった。入射スリットレス配置の不等刻線平面回折格子を用いた可変偏角斜入射分光器は，低エミッタンス運転時にその威力を発揮する。現在までに，トップアップ運転時には目標値に近い分光性能が得られることが確認されている。2009 年初秋 気体の高分解能光電子分光を行うための実験装置の整備が終了した。引き続き アンジュレータと分光器，及び電子エネルギー分析器を同時に制御するための整備を行いながら，国内外の研究者との共同研究を行っている。
- 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。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，従来，SPring-8 の BL27SU で行われて来たが，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と制御プログラムの開発を行っている。
- 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，近年，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。また，SPring-8 サイトに建設された深紫外の自由電子レーザー施設，SCSS に磁気ボトル型分析器を持ち込んだ共同研究も実施している。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, T. KANEYASU, E. SHIGEMASA, R. FEIFEL, J. H. D. ELAND and K. ITO, "Energy Correlation among Three Electrons Emitted in Triple Photoionization of Ar," *Phys. Rev. Lett.* **102**, 013002 (4 pages) (2009).

Y. VELKOV, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, T. KANEYASU, Y. TAMENORI, J. -C. LIU and F. GEL'MUKHANOV, "X-Ray Absorption Spectroscopy beyond the Natural Width Measured in Partial Auger Yield Mode," *Phys. Rev. A* **79**, 022508 (11 pages) (2009).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, P. SELLES, T. KANEYASU, E. SHIGEMASA, J. H. D. ELAND and K. ITO, "Probing the Mechanism of Simultaneous Two-Electron Emission on Core-Hole Decay," *Phys. Rev. A* **80**, 031404(R) (4 pages) (2009).

K. ITO, F. PENENT, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, I. H. SUZUKI, J. H. D. ELAND and P. LABLANQUIE, "Application of a Simple Asynchronous Mechanical Light Chopper to Multielectron Coincidence Spectroscopy," *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 123101 (9 pages) (2009).

B-4) 招待講演

Y. HIKOSAKA, "Multi-electron emission on atomic photoabsorption," 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), Nara (Japan), October 2009.

繁政英治, 「放射光の利用と原子分子科学」新潟大学理学部自然環境科学科主催「放射光による原子分子光電離研究の最前線——日欧の放射光利用研究と国際交流——」新潟大学, 2009年11月.

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, 2009–).

日本放射光学会渉外幹事 (2007–2009).

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, 2009).

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AOFSSR (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).

第23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 (2009).

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

総合研究大学院大学物理科学研究科，「光化学」2009年7月.

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

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

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).

(財)大幸財団第19回学術研究助成，「固体表面研究のための新しい電子状態分析法の開発」 彦坂泰正 (2009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進めてきた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，2009年夏には電子分光装置の整備も終了した。UVSOR 技術職員の献身的な支援を受けながら，光学系の調整作業を進め，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行った。性能評価実験の結果，トップアップ運転時には目標に近い性能に達していることが確認された。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実験研究を進める予定であり，そのために必要となる実験システムの構築・整備を現在進めている。これにより，SPRING-8では実施出来ない300 eV以下の低エネルギー領域における二次元電子分光実験をUVSORで展開することが可能となる。また，BL6Uの分光性能を活かした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っている。

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

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー，非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特に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:YVO₄ 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:LiNbO₃（PPMgLN）]を先導すると共に，共同研究を通し赤外域分子分光などにその展開を図っている。雑誌，研究会，国際会議の企画に積極的に参加する事でその成果を内外に発信している。

- 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として，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。特に，固体レーザーの発光中心である希土類イオンのスピン・軌道角運動量を利用したマイクロドメイン制御は，現在の固体レーザーに革新をもたらす異方性レーザーセラミックスを始めとし，新たなフォトニクスを先導するものと期待される。
- 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，YVO₄ 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/cm²），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：～15 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），さらには 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。特に広帯域波長可変赤外光源が超音速ジェット中の化学種に対する振動分光に有用である事を検証した。今後，分子の振動状態についてのより詳細な分光学的情報を得ることが出来ると期待される。

B-1) 学術論文

Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA, "Effects of Rare-Earth Doping on Thermal Conductivity in Y₃Al₅O₁₂ Crystals," *Opt. Mater.* 31, 720–724 (2009).

- X. GU, G. MARCUS, Y. DENG, T. METZGER, C. TEISSET, N. ISHII, T. FUJI, A. BALTUSKA, R. BUTKUS, V. PERVAK, H. ISHIZUKI, T. TAIRA, T. KOBAYASHI, R. KIENBERGER and F. KRAUSZ**, “Generation of Carrier-Envelope-Phase-Stable 2-Cycle 740- μ J Pulses at 2.1- μ m Carrier Wavelength,” *Opt. Express* **17**, 62–69 (2009).
- S. HAYASHI, T. SHIBUYA, H. SAKAI, T. YASUI, T. TAIRA, Y. OGAWA, C. OTANI and K. KAWASE**, “Portable and Tunable Terahertz-Wave Parametric Generator Pumped by Microchip Nd:YAG Laser,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 278–282 (2009).
- M. TSUNEKANE, T. INOHARA, A. ANDO, N. KIDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Micro-Lasers for Ignition Engines,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 283–289 (2009).
- Y. IDO, K. WATANABE, N. ISHIGAKI, A. KADOYA, K. TOKUDA, K. TOJO and T. TAIRA**, “Development of Microchip Laser/Periodically Poled Stoichiometric LiTaO₃ (PPSLT) for the Light Source of MALDI,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 290–295 (2009).
- M. MIYAZAKI, J. SAIKAWA, M. FUJII, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Development of a High-Energy, Broadly Tunable and Narrow Band-Width Mid-Infrared Light Source and Its Application to Infrared-Ultraviolet Double Resonance Spectroscopy,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 296–303 (2009).
- S. HAYASHI, T. SHIBUYA, H. SAKAI, T. TAIRA, C. OTANI, Y. OGAWA and K. KAWASE**, “Tunability Enhancement of a Terahertz-Wave Parametric Generator Pumped by a Microchip Nd:YAG Laser,” *Appl. Opt.* **48**, 2899–2902 (2009).
- M. MIYAZAKI, J. SAIKAWA, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and M. FUJII**, “Isomer Selective Infrared Spectroscopy of Supersonically Cooled *cis*- and *trans*-*N*-Phenylamides in the Region from the Amide Band to NH Stretching Vibration,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6098–6106 (2009).
- P. BRAND, B. BOULANGER, P. SEGONDS, Y. PETIT, C. FELIX, B. MENAERT, T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Angular Quasi-Phase-Matching Experiments and Determination of Accurate Sellmeier Equations for 5%MgO:PPLN,” *Opt. Lett.* **34**, 2578–2580 (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- B. BOULANGER, P. BRAND, Y. PETIT, P. SEGONDS, C. FELIX, B. MENAERT, T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Angular Quasi-Phase-Matching: Theory and Experiments,” *LASE 2009, SPIE Photonics West* (2009). (*Invited*)
- J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA**, “New Generation of Laser Ceramics with Anisotropic Materials,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, MF1 (2009). (*Post-Deadline Paper*)
- G. MASADA, K. NAGASHIMA, H. YONEZAWA, T. SUZUDO, Y. SATOH, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and A. FURUSAWA**, “Generation of Squeezed States of Light at 860 nm with Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuC2 (2009).
- P. BRAND, B. BOULANGER, P. SEGONDS, Y. PETIT, C. FÉLIX, B. MÉNAERT, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Angular Quasi-Phase-Matched SHG and DFG in a 7% MgO:PPLN Crystal Sphere,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, TuC3 (2009).
- P. LOISEAU, G. AKA, G. GHEORGHE and T. TAIRA**, “1W of 902 nm Laser Emission of Neodymium Doped Strontium and Lanthanum Aluminate (Nd:ASL), under a Fiber Coupled Diode Laser Pumping Source,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WB12 (2009).
- Y. SATO, T. TAIRA and A. IKESUE**, “A Study on Influences of Nd³⁺-Doping Concentration upon Spectroscopic Properties of Nd:Y₃Al₅O₁₂ Ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics*, WB18 (2009).

- T. TAIRA**, “High Brightness Microchip Lasers,” Cheju National University, Jeju-do, South Korea, May 6–9 (2009). *(Invited)*
- Y. SATO, T. TAIRA, V. SMIRNOV, L. GLEBOVA and L. GLEBOV**, “Spectroscopic Characteristics of Nd³⁺-Doped Photo-Thermo-Refractive Glass,” *CLEO 2009*, CTuFF5 (2009).
- H. ISHIZUKI, J. SAIKAWA and T. TAIRA**, “Broadly and Continuously Tunable, High-Energy Optical Parametric System by Angular Tuning of Tilted QPM Structures,” *CLEO 2009*, CThZ1 (2009).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Temperature and Polarization Dependences of Cr:YAG Transmission for Passive Q-Switching,” *CLEO 2009*, JTuD8 (2009).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Temperature Operation of Passively Q-Switched, Cr:YAG/Nd:YAG Micro-Laser for Ignition of Engines,” *CLEO/Europe 2009*, CA.P.30 (2009).
- J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA**, “New Fabrication Process of Anisotropic Laser Ceramics,” *CLEO/Europe 2009*, CA9.3 (2009). *(Invited)*
- Y. SATO, T. TAIRA, V. SMIRNOV, L. GLEBOVA and L. GLEBOV**, “The Study of Spectroscopic Properties of Nd: PTR Glass,” *CLEO/Europe 2009*, CA9.4 (2009).
- T. TAIRA**, “Ignition of Automotive Engine by Micro-Lasers,” *The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2009)*, LPM 7-3, #345 (2009). *(Invited)*
- P. BRAND, B. BOULANGER, P. SEGONDS, Y. PETIT, C. FELIX, B. MENAERT, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Experimental Validation of Angular Quasi-Phase-Matching,” *Nonlinear Optics (NLO) 2009*, NMD6 (2009).
- G. MASADA, M. UEDA, T. SUZUDO, Y. SATO, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and A. FURUSAWA**, “Characterization of Nonlinear Optical Properties of Periodically Poled MgO:LiNbO₃ Crystal and Generation of Squeezed States of Light at 860nm,” *Nonlinear Optics (NLO) 2009*, NWE2 (2009).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Mg-Doped Congruent LiTaO₃ and LiNbO₃ for Highly Efficient and High Power/Energy QPM Optical-Parametric Systems,” *Nonlinear Optics (NLO) 2009*, NThB5 (2009).
- T. TAIRA, J. AKIYAMA and Y. SATO**, “Fabrication and Characterization of Anisotropic Laser Ceramics,” *18th International Laser Physics Workshop (LPHYS’09)* (2009). *(Invited)*
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Thermal Conductivity in Solid-State Laser Materials: General Model and Dependence on Rare-Earth Concentration,” *CLEO/PR 2009*, TuD3-1 (2009). *(Invited)*
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Laser with a Volume Bragg Grating,” *ROMOPTO 2009*, I.O.1 (2009).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Peak-Power Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Lasers,” *ROMOPTO 2009*, I.P.2 (2009).
- T. TAIRA**, “Ceramic Laser Materials,” *Proceedings of UFO VII*, 151–153 (2009). *(Keynote talk)*
- T. MATSUSHITA, A. SUGITA and T. TAIRA**, “Design of Mode-Locked Oscillator Using Edge-Pumped All-Ceramic Yb:YAG Microchip Laser,” *5th Laser Ceramics Symposium (2009LCS)*, Bilbao, Spain, December 9–11, I-4 (2009). *(Invited)*

B-3) 総説，著書

- B. BOULANGER, P. BRAND, Y. PETIT, P. SEGONDS, C. FELIX, B. MENAERT, T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Angular Quasi-Phase-Matching: Theory and Experiments,” in *LASER 2009* (2009).

M. TSUNEKANE, Y. OISHI and T. TAIRA, “High-Power Continuous-Wave, Yb-Doped Solid-State Lasers,” *KOGAKU* **38**, 17–24 (2009).

T. TAIRA, “Micro Solid-State Photonics—Review—,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 227–234 (2009).

Y. SATO and T. TAIRA, “Micro Solid-State Photonics Materials—Properties of Lasers Materials—,” *Rev. Laser Eng.* **37**, 242–247 (2009).

T. TAIRA and M. TSUNEKANE, “High Brightness Micro-Laser for Engine Ignition,” *OPTRONICS* **28**, 124–130 (2009).

平等拓範, 「マイクロ固体フォトリクス——最新の固体レーザーと非線形光学波長変換——」 *O plus E* **31**, 1292–1298 (2009).

T. TAIRA, M. TSUNEKANE, T. FUJIKAWA, M. EBINA, K. AKIHAMA, T. INOHARA, A. ANDO, N. KIDO and K. KANEHARA, “Engine Ignition by High Brightness Pulse Lasers,” *Journal of the Combustion Society of Japan* **51**, 288–294 (2009).

平等拓範, 「MEMS デバイス総論」 植田敏嗣 監修, 第6章 光学機器, 第3節「マイクロチップレーザー」サイエンス & テクノロジー社, 251–269 (2009).

平等拓範, 常包正樹, 「高輝度マイクロレーザーによるエンジン点火」グリーンフォトリクス技術資料集——環境ビジネスと光技術——, 第4部 光技術(LEDを含む)の自動車への応用, *OPTRONICS*, 247–253 (2009).

B-4) 招待講演

T. TAIRA, “Micro Solid-State Photonics—New Application by Giant Micro-Photonics—,” 29th Annual Meeting of Laser Society of Japan, Tokushima University (Japan), January 2009.

J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA, “New Generation of Laser Ceramics with Anisotropic Materials,” OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics, Denver (U.S.A.), February 2009.

T. TAIRA and H. ISHIZUKI, “Field Poled Optical Devices for Giant Micro Photonics,” Extended Abstracts, 56th Spring Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys., Tsukuba (Japan), March 2009.

T. TAIRA, “High Brightness Microchip Lasers,” Cheju National University, Jeju-do (Korea), May 2009.

J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA, “New Fabrication Process of Anisotropic Laser Ceramics,” CLEO/Europe 2009, Munich (Germany), June 2009.

T. TAIRA, “The Promise of Giant Micro-Photonics,” STFC Rutherford Appleton Laboratory, Didcot (U.K.), June 2009.

T. TAIRA, “The Promise of Giant Micro-Photonics,” University of Southampton (U.K.), June 2009.

T. TAIRA, “Ignition of Automotive Engine by Micro-Lasers,” The 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP 2009), Kobe (Japan), June 2009.

T. TAIRA, J. AKIYAMA and Y. SATO, “Fabrication and Characterization of Anisotropic Laser Ceramics,” 18th International Laser Physics Workshop (LPHYS’09), Barcelona (Spain), July 2009.

Y. SATO and T. TAIRA, “Thermal Conductivity in Solid-State Laser Materials: General Model and Dependence on Rare-Earth Concentration,” CLEO/PR 2009, Shanghai (China), August 2009.

T. TAIRA, “Ceramic Laser Materials,” Ultrafast Optics / High Field Short Wavelength 2009, Arcachon (France), August 2009.

T. TAIRA, “Laser Ceramics toward Giant Micro-photonics,” ENSCP, Paris (France), September 2009.

平等拓範, 「固体レーザーとマイクロ固体フォトリクスの展望」第317回光産業技術マンスリーセミナー, 光産業技術振興協会, 東京, 2009年10月.

平等拓範,「ジャイアントマイクロフォトニクスの最前線」第21回ナノフォトニクスオープンセミナー,東京大学,2009年10月.
T. MATSUSHITA, A. SUGITA and T. TAIRA, “Design of mode-locked oscillator using edge-pumped all-ceramic Yb:YAG microchip laser,” 5th Laser Ceramics Symposium (2009LCS), Bilbao (Spain), December 2009.
 平等拓範,「先端計測分析技術・機器開発事業の平成22年度重点開発領域について」科学技術・学術審議会技術・研究基盤部会知的基盤整備委員会先端計測分析技術・機器開発小委員会(第5期第3回)文部科学省,東京,2009年11月.

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,鈴木敏之,佐々木優吉,平等拓範,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,平等拓範,吉田國雄,(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,文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者)(2004).
NICOLAI 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).
 秋山 順,第26回(2009年春季)応用物理学会講演奨励賞(2009).

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(2005-2006).
 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).
 財団法人光産業技術振興協会多元技術融合光プロセス研究会幹事(2009-2011).
 米国光学学会 Optical Society of America (OSA) 非線形光学テクニカル・グループ議長(米国ワシントンDC)
 応用物理学会日本光学学会レーザーディスプレイ技術研究グループ顧問(2008-).

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 (2004–2005).

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

23rd 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–).

3rd Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for photonic applications, 国際会議諮問委員 (2006–2007).

APLS 2008, 国際会議プログラム委員 (2007–2008).

3rd 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).

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 (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).

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).

レーザー学会学術講演会第30回年次大会実行委員会委員 (2009).

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).

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ットニク情報メモリリサーチセンター, 客員教授, 2009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, 2009年.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「光物理」2009年12月1日–5日.

B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費特別研究員奨励費,「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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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-).

文部科学省科研費若手研究(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ー(株)日本自動車部品総合研究所)(2008年-).

日本学術振興会科研費基盤研究(B),「小型可搬な広帯域波長可変中赤外レーザーの開発研究」平等拓範(2009年-2011年).

B-11) 産学連携

(株)日本自動車部品総合研究所,「中赤外 4.3 μ m CW レーザによる CO₂ 濃度計測の研究」平等拓範(2009年).

(株)コンボン研究所,「マイクロ固体フォトリソの基礎研究」平等拓範(2009年).

川崎重工業(株)「希薄燃焼におけるレーザ着火に関する研究」平等拓範(2009年).

(株)島津製作所,「高平均出力・高輝度 UV レーザーの研究」平等拓範(2009年).

浜松ホトニクス(株)「マイクロチップレーザーの高繰り返し化に関する研究」平等拓範(2009年).

C) 研究活動の課題と展望

先端的レーザー光源の中で,特にビーム高品質化(空間特性制御)ならびに短パルス化(時間特性制御)などの高輝度化,そしてスペクトルの高純度化を広い波長領域(スペクトル特性制御)でコンパクト化と同時に実現することは,極めて重要な課題である。すでに,マイクロ固体フォトリソは,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,超高速レーザー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。

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，ナノ構造体

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) 銅アセチリド系化合物の自己組織化を用いたナノ構造体の創成と機能材料化
- 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) 赤外光吸収解離分光法による金属イオン溶媒和クラスターの微視的相互作用

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。銀アセチリドを超音波を用いた合成法によって、外壁はグラフェン 2 ~ 3 層、内部の仕切りはグラフェン 1 層を主体とする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が、これは、BET 表面積が 1600 ~ 2000 m²/g、窒素ガスの分圧が 0.95 に於ける吸着量は 2,000 mL/g と極めて大きな値を示した。これは、1 nm 以下のミクロ孔もかなりの割合で含むものであるが、銀の代わりに銅、アセチレンの代わりにメチルアセチレンを用いて銅メチルアセチリドのワイヤー結晶を用いた、偏析反応を行わせると、メタン、エチレンのガスが発生し、更に高温で銅ナノ粒子が系外に飛び出し、5 ~ 20 nm の球状のメソポアを持つ厚さ 50 nm 程度の長さが 1 μm 以上の炭素ワイヤーあるいはプレートレットが得られることが判った。外壁は、2-10 層のグラフェンである。また、銅ナノ粒子をマイクロ波で励起すると、このグラフェン壁が平衡性が良くある角度で交差しあう平面部分の組み合わせで構成される特異な角形セル構造を生み出した。このセルの中に金属を液体状態にして吸い込ませると、グラフェン壁で仕切られたナノドメインを持つ新しい物質が出来上がる。特に、3d, 4d, 4f 軌道を持つ金属は、波動関数のしみ出しによるドメイン間の相互作用が大きくなり、電導性や磁性に特異な挙動の発現が期待される。
- b) 銅アセチリド分子は水溶液中の反応で、直径が 5 nm 程度、長さが 1 μm に及ぶナノワイヤー構造体へと自己組織化によって結晶成長させることができる。大気下の溶液反応で容易に、又、大量にナノ構造体を得ることができるため、その成長機構を解明し様々な化合物に適応すること および 自己組織化で得たナノ物質を材料科学へと展開することは大変重要である。本研究では、銅アセチリドの生成に関して置換基効果を調べるため、アセチレンガスではなく、メチル基がついたプロピンガスで反応を行った。走査型電子顕微鏡の観測より、銅メチルアセチリドも、銅アセチリドと同様にナノワイヤー構造へと自己組織化により結晶成長できることが判明した。アセチリド化合物が一般的にナノワイヤー構造へと自己組織化できる可能性がある。さらに、メチル基置換した場合は、通常のアセチレンガスを用いる場合よりもアモルファス状の副生成物が少なく、純度良くナノワイヤーが得られるため、材料化に対して適していることも判明した。現在、銅メチルアセチリドを真空中で加熱変換し、水素吸蔵関連の触媒としての性質を評価している。
- c) 遷移金属ニトリル錯体が分子性磁性体の構成要素として数多くの興味深い物質を生み出しているのに対し、等電子錯体である遷移金属アセチリド錯体はその不安定性のため磁性体としての研究はほとんど行われていない。しかし近年、大気中で

の安定な常磁性アセチリド錯体がいくつか開発され始めており、アセチリド系磁性体を開発するための環境が整いつつあると言える。そこで安定常磁性アセチリド錯体である $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_2]^+$ を用いた物質開拓を行い、対アニオンとして平板状ジチオレート錯体 $[\text{Ni}(\text{mdt})_2]^-$ を組み合わせることで遷移金属アセチリド錯体からなる初の磁性体、 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-3\text{-thiophene})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2]$ および $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ph})_2][\text{Ni}(\text{mdt})_2](\text{H}_2\text{O})$ という二種類の物質を開発することに成功した。前者はスピン $S = 3/2$ のカチオンと $S = 1/2$ のアニオンが交互に積層し NaCl 的な構造をとっており、2.3 K に転移温度を持つフェリ磁性体であった。後者はカチオン - アニオンからなるフェリ鎖を基本構造とし、鎖間ではフェリ鎖同士でスピンを打ち消すような分子間配置を取っている。このため結晶全体では反強磁性となることが予想されるが、実は結晶中に取り込まれた水分子が局所的な対称性を破ることにより Dzyaloshinsky - 守谷相互作用が生じ、スピンのわずかに傾くことで自発磁化を生じる弱強磁性体となっていることを発見した。

- d) 金属原子イオンを分子で取り囲んだ溶媒和クラスターは、溶媒中の金属イオンの挙動を調べる溶媒和モデルとして、極めて基礎的な化学の研究対象である。同じ価電子数をとる銅正イオン原子と銀正イオン原子に対してアンモニア分子が配位したときの幾何構造を赤外レーザー光照射による気相中での解離実験と密度汎関数法や摂動論による分子軌道計算から明らかにした。アンモニア分子が4個から9個配位したクラスターでは、銅イオンでは2個のアンモニアが直接結合し、残りのアンモニアがその周りを取り囲んだ構造をとり、銀イオンでは4個のアンモニアが直接結合する。同じ価電子数にもかかわらず、第1溶媒和分子の数に明確な違いが観測された。イオン半径の差による立体的な構造のみで2個と4個という溶媒和分子の数の差を説明することができず、溶媒和する際の金属原子の s 軌道と d 軌道の混成エネルギーが幾何構造に影響を与えたと結論した。

B-1) 学術論文

S. NUMAO, K. JUDAI, J. NISHIJO and N. NISHI, "Synthesis and Characterization of Mesoporous Carbon Nano-Dendrites with Graphitic Ultra-Thin Walls and Their Application to Supercapacitor Electrodes," *Carbon* **47**, 306–312 (2009).

J. NISHIJO, S. NUMAO, K. JUDAI and N. NISHI, "Ferromagnetic Interaction Between $[\text{Ni}(\text{bdt})_2]^-$ Anions in $[\text{Mn}_2(\text{Saloph})_2(\mu\text{-OH})][\text{Ni}(\text{bdt})_2](\text{CH}_3\text{CN})_2$," *Polyhedron* **28**, 1664–1667 (2009).

S. TAKAYAMA, K. KAKURAI, M. TAKEDA, A. MATSUBARA, Y. NISHIHARA, J. NISHIJO, S. SANO, N. NISHI and M. SATO, "Investigation of Crystal Structure Formation under Microwave Heating," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **600**, 246–249 (2009).

J. SASAKI, K. OHASHI, K. INOUE, T. IMAMURA, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, "Infrared Photodissociation Spectroscopy of $\text{V}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 2-8$): Coordinative Saturation of V^+ with Four H_2O Molecules," *Chem. Phys. Lett.* **474**, 36–40 (2009).

J. NISHIJO, K. JUDAI, S. NUMAO and N. NISHI, "Chromium Acetylide Complex Based Ferrimagnet and Weak Ferromagnet," *Inorg. Chem.* **48**, 9402–9408 (2009).

B-2) 総説，著書

西 信之，佃 達哉，斉藤真司，矢ヶ崎琢磨，「クラスターの科学——機能性ナノ構造体の創成——」米田出版 (2009). ISBN978-4-946553-38-7 C3043

B-4) 招待講演

西 信之,「金属アセチリド化合物を用いた新規ナノ構造体の創成とその物性」ナノ学会物性部会,神戸大学滝川記念館, 2009年1月.

西 信之,「分子を利用した近未来技術」岡崎商工会議所,岡崎, 2009年1月.

N. NISHI, “Functions and Structure of Graphene-Walled Mesoporous Carbon Nano Dendrite,” Okazaki Conference 2009
“From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications,” Okazaki Conference Center, Okazaki, February 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-109857,「非水電解液電池用負極及び非水電解液電池」山本康平,安達紀和,梅本久,山田 学,西 信之, 沼尾茂悟, 2009年.

B-6) 受賞,表彰

西 信之,井上學術賞 (1991).

西 信之,日本化学会學術賞 (1997).

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).

西條純一,分子科学会平成21年優秀講演賞 (2009).

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 (2007.4–2010.3).

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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)、及び、グラフェン多層膜で出来た10 nm前後の球状メソ孔集積体(Graphitic Alveolate Carbon: GAC)を作るという手法を開発した。これらは、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。今後は、マイクロ波励起法の採用によって、メソ孔内容積の増大とグラフェン壁の平行性をより増加させ、金属ナノドメイン同士のグラフェン壁を通した相互作用の研究へと展開し、ナノドメインからなる新物質の開拓へと進めて行きたい。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，表面化学処理により不活性化した Si(111) 表面上に成長させた強磁性 Fe 薄膜の STM, MOKE, XMCD による構造や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) 2006 年に我々が発見した，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。今年度はこの増大効果の生じる原因を角度分解光電子分光法により解明した。

B-1) 学術論文

T. NAKAGAWA, I. YAMAMOTO, Y. TAKAGI, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO and T. YOKOYAMA, “Two-Photon Photoemission Magnetic Circular Dichroism and Its Energy Dependence,” *Phys. Rev. B* **79**, 172404 (4 pages) (2009).

T. NAKAGAWA, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO and T. YOKOYAMA, “Magnetic Circular Dichroism Photoemission Electron Microscopy Using Laser and Threshold Photoemission,” *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 314010 (2009).

X. -D. MA, D. I. BAZHANOV, O. FRUCHART, F. YILDIZ, T. YOKOYAMA, M. PRZYBYLSKI, V. S. STEPANYUK, W. HERGERT and J. KIRSCHNER, “Strain Relief Guided Novel Growth of Atomic Nanowires in Cu₃N-Cu(110) Molecular Network,” *Phys. Rev. Lett.* **102**, 205503 (2009).

Y. MATSUMOTO, S. SAKAI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, T. SHIMADA, S. MITANI and K. TAKANASHI, “X-Ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism in Codeposited C₆₀-Co Films with Giant Tunnel Magnetoresistance,” *Chem. Phys. Lett.* **470**, 244–248 (2009).

H. IRIE, K. KAMIYA, T. SHIBANUMA, S. MIURA, D. TRYK, T. YOKOYAMA and K. HASHIMOTO, “Visible Light-Sensitive Cu(II)-Grafted TiO₂ Photocatalysts: Activities and XAFS Analyses,” *J. Phys. Chem. C* **113**, 10761–10766 (2009).

M. INAGAWA, H. YOSHIKAWA, T. YOKOYAMA and K. AWAGA, “Electrochemical Structural Transformation and Reversible Doping/Dedoping of Lithium Phthalocyanine Thin Films,” *Chem. Commun.* 3389–3991 (2009).

Y. TAKAGI, K. TOMATSU, K. NAKATSUJI and F. KOMORI, “Multiple Electronic Excitation Using Scanning Tunneling Microscopy on Ge(001),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 063601 (4 pages) (2009).

B-3) 総説, 著書

中川剛志, 横山利彦, 「レーザー光電子磁気円二色性顕微鏡」, *表面科学* **30**, 332–338 (2009).

中川剛志, 横山利彦, 「レーザー励起光電子による磁気円二色性」, *真空* **52**, 589–594 (2009).

横山利彦, 「新しい原理・現象に基づく最先端表面磁性計測法(磁性特集号巻頭言)」, *表面科学* **30**, 311 (2009).

中辻 寛, 高木康多, 吉本芳英, 関場大一郎, 飯盛拓嗣, 小森文夫, 「窒素吸着 Cu(001) 表面に形成されたナノサイズ Co 島の電子状態」, *表面科学* **30**, 524–531 (2009).

B-4) 招待講演

T. NAKAGAWA, “Magnetic Circular Dichroism Using Laser Photoemission and Its Application to Photoemission Electron Microscope,” 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices (ALC’09), Hawaii (U.S.A.), December 2009.

T. NAKAGAWA, “Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism in Magnetic Thin Films,” 11-th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure (ICESS-11), Nara (Japan), October 2009.

横山利彦, 「中部地区ナノテクノロジー総合支援の概要と成果(基調講演)」, 平成20年度文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク/重点ナノテクノロジー支援放射光利用研究成果報告会『ナノテクノロジー放射光利用研究の最前線2008』, つくば, 2009年5月.

T. YOKOYAMA, “Novel magnetic nanoscope based on ultraviolet magnetic circular dichroism photoelectron emission microscopy,” Okazaki Conference 2009 “From Aromatic Molecules to Graphene: Chemistry, Physics and Device Applications,” Okazaki (Japan), February 2009.

T. YOKOYAMA, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI and I. YAMAMOTO, “Surface and Thin Film Magnetism Studied by Magnetic Circular Dichroism,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences,” Awajishima Island (Japan), July 2009.

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).

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

Executive Committee member of the International X-ray Absorption Society (2003.7–2009.8).

日本化学会関東支部幹事 (1999–2001).

日本XAFS研究会幹事 (2001–2007).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

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).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2009).

日本放射光学会年会組織委員, プログラム委員 (2005).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005).

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–), 同
化学材料分科会委員長 (2005–2009).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2000–2002, 2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

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

日本学術振興会科研費萌芽研究, 「レーザー誘起磁気円二色性 STM の開発」横山利彦 (2008 年–2009 年).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域計画研究, 「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部省科研費基盤研究(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).

文部省科研費基盤研究(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).

B-11) 産学連携

共同研究, 富士フイルム株式会社, 「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦 (2009 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・ナノドットの磁気的性質, および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指し, 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), 磁気的第二高調波発生法 (フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー使用), 極低温超高真空走査トンネル顕微鏡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。今後は磁気円二色性だけでなく, 自然円二色性光電子分光・光電子顕微鏡に視点を向けて研究を進めたい。

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) 金属錯体の固定化による高活性触媒表面の構築
- b) 新規レニウム系触媒の開発とベンゼン / 酸素からのフェノール直接合成
- c) 酵素インスパイアードモレキュラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- d) 燃料電池電極触媒の作動条件下における in-situ 構造解析
- e) In-situ 時間分解 XAFS，ラマン分光法による触媒反応過程の動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) Ir や Mn，Ru などの単核および複核金属錯体を酸化物表面に固定化し，表面で選択的に触媒活性構造へと変換することで，各種選択酸化反応や水素化反応に高い活性を有する新しい固定化金属錯体触媒を創出した。FT-IR，固体 NMR，XPS，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の構造解析法により，合成各段階における表面構造と表面での触媒反応機構を明らかにした。
- b) HZSM-5 ゼオライト担持 Re 触媒に Pt を添加することにより，ベンゼンと酸素からのフェノール直接合成に世界最高の触媒性能を示す Re-Pt 触媒を開発した。フェノール直接合成反応における速度論解析，触媒活性種の構造解析を行った。
- c) 表面の固定化金属錯体の配位子を鏑型分子とした表面モレキュラーインプリンティング法を発展させ，反応分子の配向性を規定する場を有する新しいモレキュラーインプリンティング Ru 触媒を設計した。不斉水素化反応やエポキシ化反応に非常に優れた位置選択性，形状選択性を発現させることに成功した。
- d) 燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 測定のための蛍光 XAFS 測定セルを開発し，Pt 及び Pt 系合金ナノ粒子燃料電池電極実触媒の燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 測定を実現した。次世代の燃料電池触媒開発に必要な触媒性能向上や触媒劣化に対する構造情報を得た。
- e) In-situ 時間分解 XAFS 法，ラマン分光法を駆使し，担持 V 触媒上でのアルコール選択酸化反応，担持 Ni 触媒上でのメタンスチームリフォーミング反応における触媒活性構造の変化をリアルタイム測定し，触媒活性構造の構造速度論を明らかにした。

B-1) 学術論文

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Layered Materials with Coexisting Acidic and Basic Sites for Catalytic One-Pot Reaction Sequences," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7944–7945 (2009).

H. ARIGA, T. TANIKE, H. MORIKAWA, M. TADA, B. K. MIN, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, S. IKEDA, K. SAIKI and Y. IWASAWA, "Surface-Mediated Visible-Light Photo-Oxidation on Pure TiO₂(001)," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14670–14672 (2009).

K. MOTOKURA, M. TOMITA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Michael Reactions Catalyzed by Basic Alkylamines and Dialkylaminopyridine Immobilized on Acidic Silica-Alumina Surfaces," *Top. Catal.* **52**, 579–585 (2009).

T. SASAKI, M. TADA and Y. IWASAWA, “Density Functional Theory Study on the Re Cluster/HZSM-5 Catalysis for Direct Phenol Synthesis from Benzene and Molecular Oxygen: Active Re Structure and Reaction Mechanism,” *Top. Catal.* **52**, 880–887 (2009).

K. MOTOKURA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Organofunctionalized Catalyst Surfaces Highly Active and Selective for Carbon–Carbon Bond-Forming Reactions,” *Catal. Today* **147**, 203–210 (2009).

K. MOTOKURA, S. TANAKA, M. TADA and Y. IWASAWA, “Bifunctional Heterogeneous Catalysis of Silica-Alumina-Supported Tertiary Amines with Controlled Acid-Base Interactions for Efficient 1,4-Addition Reactions,” *Chem. –Eur. J.* **15**, 10871–10879 (2009).

B. -H. ZHU, Y. SHIBATA, S. MURATSUGU, Y. YAMANOI and H. NISHIHARA, “A Novel Cyclic Hexanuclear Heterometalladithiolene Cluster with Two π -Conjugated $S_2C_6S_2$ Bridges, $[\{(Cp^*Rh)_2Mo(\mu-CO)_2(CO)\}_2(S_2C_6H_2S_2)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$): Synthesis, Crystal Structure, and Properties,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 3858–3861 (2009).

Y. NISHIMORI, K. KANAIZUKA, T. KURITA, T. NAGATSU, Y. SEGAWA, F. TOSHIMITSU, S. MURATSUGU, M. UTSUNO, S. KUME, M. MURATA and H. NISHIHARA, “Superior Electron-Transport Ability of π -Conjugated Redox Molecular Wires Prepared by the Stepwise Coordination Method on a Surface,” *Chem. –Asian J.* **4**, 1361–1367 (2009).

B-3) 総説，著書

唯美津木，「時間分解 XAFS 法による触媒表面の動的構造解析と触媒構造速度論」*表面科学* **30**, 75–83 (2009).

唯美津木，「In-situ 時間分解 XAFS 法を駆使した触媒化学の革新」*放射光* **22**, 106–109 (2009).

唯美津木，岩澤康裕，「担持 Re 触媒を用いたベンゼンと酸素からのフェノール直接合成反応」*有機合成化学会誌* **67**, 643–650 (2009).

唯美津木，岩澤康裕，「触媒表面のナノファブリケーション」*第3版現代界面コロイド化学の基礎* **185–192** (2009).

唯美津木，岩澤康裕，「X線吸収微細構造」*第3版現代界面コロイド化学の基礎* **413–417** (2009).

M. TADA and Y. IWASAWA, “Active Ensemble Structures for Selective Oxidation Catalyses at Surfaces,” in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, N. MIZUNO, Ed., 43–76 (2009).

M. TADA and Y. IWASAWA, “Advanced Design of Catalyst Surfaces with Metal Complexes for Selective Catalysis,” in *Modern Surface Organometallic Chemistry Vol. 2*, J. M. BASSET, R. PSARO, D. ROBERTO and R. UGO, Eds., 375–415 (2009).

唯美津木，「多穴性触媒」*配位空間の化学——最新技術と応用——* **206–213** (2009).

唯美津木，岩澤康裕，「表面での触媒設計」*超分子金属錯体* **392–409** (2009).

Y. UEMURA, T. TANIKE, T. SASAKI, M. TADA and Y. IWASAWA, “The Genesis and Principle of Catalysis at Oxide Surfaces: Surface-Mediated Dynamic Aspects of Catalytic Dehydration and Dehydrogenation on $TiO_2(110)$ by STM and DFT,” in *Molecular Nano Dynamics Vol. 2*, H. FUKUYAMA, M. IRIE, Y. IWASAWA, H. MASUHARA and K. UOSAKI, Eds., 317–335 (2009).

唯美津木，「触媒システム」*ナノ空間材料の創製と応用展開* **215–223** (2009).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「In-situ 時間分解 XAFS 法を駆使した触媒化学の革新」第22回日本放射光学会, 東京, 2009年1月.

唯美津木, 「担持 Re 触媒を用いたベンゼン直接酸化によるフェノール一段合成」触媒学会高難度選択酸化反応研究会ワークショップ, 逗子, 2009年1月.

唯美津木, 「放射光を用いた触媒活性構造の時間分解解析」九州シンクロtron光研究センター研究成果報告会特別講演, 福岡, 2009年3月.

唯美津木, 「放射光を用いた触媒化学の発展」放射光連携研究ワークショップ——SPRING-8の光が拓く電荷・スピン秩序研究と新しい物質科学——, 東京, 2009年3月.

M. TADA, “Novel Molecularly-Organized Catalysts for Selective Oxidation and Reforming,” 237th ACS National Meeting, Salt Lake City (U.S.A.), March 2009.

唯美津木, 「表面上の触媒活性構造の解析法と機能創出」第89回日本化学会春季年会 ATP 講演, 千葉, 2009年3月.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂ on Novel Re Catalysts with Tremendous Performances,” Asian International Symposium of Chemical Society of Japan, Chiba, March 2009.

唯美津木, 「学術から実用につながる新触媒の開発へ!!——触媒表面の分子レベル設計と実触媒の XAFS 解析——」化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2009年4月.

唯美津木, 「表面を媒体とした高機能金属活性構造の創出と触媒反応機構のリアルタイム解析」大学婦人協会守田賞受賞講演, 東京, 2009年6月.

M. TADA, “Design of Molecular-Imprinted Metal-Complex Catalysts for Shape-Selective Catalysis,” Japan-Canada Coordination Space Symposium, Banff (Canada), July 2009.

M. TADA, “Advanced Catalyst Design and In-situ Time-resolved Characterization of Metal-Complex Catalysts at Surfaces,” Surface Science and Catalysis Seminar at University of California at Berkeley, Berkeley (U.S.A.), September 2009.

唯美津木, 「分子機能のリアルタイム構造解析」第59回錯体化学討論会「次世代のエレクトロニクスを拓く分子科学の最前線」長崎, 2009年9月.

唯美津木, 「In-situ 時分割 XAFS による触媒構造のリアルタイム解析」第38回未踏科学を拓る会, 東京, 2009年10月.

唯美津木, 「リアル系高活性触媒のダイナミック構造解析と触媒機能創出」東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻談話会「応用化学の新しい潮流」東京, 2009年10月.

唯美津木, 「人工酵素触媒表面を自在に設計する——モлекуラーインプリンティング触媒の展開——」化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2009年11月.

M. TADA, “Advanced Design of Oxide-Supported Metal Complexes for Selective Catalysis,” The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nanjing (China), November 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-55354, 「フェノール製造用触媒の製造方法および該触媒を用いたフェノールの製造方法」唯美津木, 岩澤康裕, 王林勝, 及川 隆(分子科学研究所, 東京大学, 三井化学(株)) 2009年.

B-6) 受賞，表彰

M. TADA, 3rd International Workshop on Oxide Surface Best Poster Award (2003).

M. TADA, 18th 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, 5th 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).

唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).

唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).

唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).

S. MURATSUGU, 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry *Dalton Transactions* Poster Prize (2009).

邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

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).

第89回日本化学会春季年会特別企画企画担当 (2008–2009).

B-8) 大学での講義，客員

京都大学大学院工学研究科, 「高機能触媒表面の分子レベル設計と構造解析(物質エネルギー化学特論第七)」, 2009年5月15日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「触媒・表面の電子化学(基礎電子化学)」, 2009年7月21日–23日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費特別研究員奨励費, 「表面分子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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「配位空間の化学」(公募研究)「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).

文部科学省科研費特定領域研究「協奏機能触媒」(計画研究)「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).

文部科学省科研費若手研究(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–2009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–2010年).

(株)本田技研研究所四輪開発センター,「In-situ XAFS法を用いた燃料電池の構造解析研究」唯美津木 (2009年–2010年).

井上科学振興財団井上リサーチアワード,「分子認識を組み込んだ表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体触媒の設計による触媒反応の精密制御法の構築」唯美津木 (2009年–2010年).

化学技術戦略推進機構萌芽技術研究奨励金,「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」唯美津木 (2009年–2010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固体触媒表面の分子レベル合理的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,表面空間化学修飾,表面モレキュラーインプリンティング等の独自の触媒表面の分子レベル設計法を考案し,固体表面上に電子的,立体的に制御された新規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を設計している。各種選択酸化反応や有用物質のテイラーメイド合成等の触媒反応の選択制御を目指している。

また,硬X線を用いたin-situ時間分解XAFS,in-situ空間分解XAFS法の開発に取り組み,触媒反応が効率良く進行する場合(in-situ)で実高活性触媒の働き(時間情報)や空間的な情報を計測することにより,触媒表面の働きを理解することを目指している。

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

電子間クーロン斥力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) 昨年度より α -型の BEDT-TTF 塩の電子状態をバンド幅の狭い物質から広い物質まで系統的に調べる研究を開始した。今年度はバンド幅の著しく狭い α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の相転移の研究を行った。振動分光法、反射分光法、電気抵抗、磁化率の実験を通して、この物質の伝導電子が相転移温度以上でスモールポーラロンのような局在性の強い状態をとっており、ホッピング機構で移動しているが、相転移を境にウィグナー結晶化して電荷秩序状態を形成することを明らかにした。そして、この相転移機構が電荷の秩序・無秩序相転移的な機構でよく理解できることを明らかにした。また、遠赤外・近赤外領域の反射率を測定して運動エネルギーを見積もり、他の α -型の BEDT-TTF 塩と比較して、バンド幅が著しく狭いことを実験的に検証した。
- 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。昨年度に自作した SHG 顕微鏡を用いて、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の SHG 信号を観測し、巨視的な自発分極が形成されることを確認した。今年度はアルゴンガスを圧力媒体とした低圧の顕微圧力セルを作成して、歪みのない状態で SHG マップを観測することに成功し、昨年度観測された不均一な強誘電相が結晶内歪みに由来することを明らかにした。この物質は α -(BEDT-TTF)₂I₃ に比べて相転移に伴う分子変位が小さいことが予想され、より理想に近い電子強誘電体である可能性が高い。

B-1) 学術論文

X. SHAO, P. Y. NAKAO, M. SAKATA, H. YAMACHI, Y. YOSHIDA, P. M. MAESATO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, T. MURATA, A. OTSUKA, G. SAITO, S. KOSHIHARA and K. TANAKA, "Room Temperature First-Order Phase Transition in a Molecular Conductor (MeEDO-TTF)₂PF₆," *Chem. Mater.* **20**, 7551–7562 (2008).

Y. YUE, C. NAKANAO, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, R. WOJCIECHOWSKI, M. INOKUCHI and K. YAKUSHI, "Charge Order–Disorder Phase Transition in α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂," *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 044701 (10 pages) (2009).

A. SHIMIZU, M. URUICHI, K. YAKUSHI, H. MATSUZAKI, H. OKAMOTO, M. NAKANO, Y. HIRAO, K. MATSUMOTO, H. KURATA and T. KUBO, "Resonance Balance Shift in Stacks of Delocalized Singlet Biradicals," *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 5482–5486 (2009).

N. MORINAKA, K. TAKABAYASHI, R. CHIBA, F. YOSHIKANE, S. NIIZEKI, M. TANAKA, K. YAKUSHI, M. KOEDA, M. HEDO, T. FUJIWARA, Y. UWATOKO, Y. NISHIO, K. KAJITA and H. MORI, “Superconductivity Competitive with Checkerboard-Type Charge Ordering in Organic Conductor β -(*meso*-DMBEDT-TTF) $_2$ PF $_6$,” *Phys. Rev. B* **80**, 092508 (4 pages) (2009).

Y. ETO, A. KAWAMOTO, N. MATSUNAGA, K. KUMAGAI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, “Evidence for an Exchange Interaction between Donor and Acceptor Layers in β' -(BEDT-TTF)(TCNQ),” *Phys. Rev. B* **80**, 174506 (2009).

R. ŚWIETLIK, A. ŁAPIŃSKI, M. FOURMIGUÉ and K. YAKUSHI, “Flexibility of Paramagnetic (d^1) Organometallic Dithiolene Complex [Cp $_2$ Mo(dmit)] $^{++}$ Studied by Raman Spectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.* **40**, 2092–2098 (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NAKANO, H. YAMOCHI, G. SAITO, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Anion Size and Isotope Effects in (EDO-TTF) $_2$ XF $_6$,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012007 (4 pages) (2009).

M. MAESATO, Y. NAKANO, X. SHAO, Y. YOSHIDA, H. YAMOCHI, G. SAITO, A. MOREAC, J. -C. AMELINE, E. COLLET, M. URUICHI and K. YAKUSHI, “Control of Metal–Insulator Transition in (EDO-TTF) $_2$ SbF $_6$,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012004 (4 pages) (2009).

H. NAKAYA, Y. TAKAHASHI, S. IWAI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and S. SAITO, “Ultrafast THz Response of Photo-Induced Insulator to Metal Transition in Charge Ordered Organic Conductor α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$,” *J. Phys.: Conf. Series* **148**, 012039 (4 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

葉師久弥, 「赤外ラマン分光法で観た分子導体の電荷秩序状態」*表面* **47**, 45–56 (2009).

山本 薫, 「電子の結晶化で分極する強誘電体——その光学非線形性と超高速光応答」*固体物理* **44**, 117–125 (2009).

B-4) 招待講演

山本 薫, 「光学SHGによる α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の強誘電分極観測」基礎科学研究所研究会「分子導体における質量ゼロのディラック粒子とその新展開」2009年7月.

山本 薫, 「SGH顕微鏡観測による α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ および α -(BEDT-TTF) $_2$ IBr $_2$ 」分子研研究会「新規な誘電体最前線——電子と強誘電性——」2009年10月.

山本 薫, “Ferroelectric polarization in organic conductors generated by Wigner crystallization of electrons,”理研シンポジウム “Molecular Ensemble 2009,” 2009年12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).

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).

学会誌編集委員

日本化学会欧文誌編集委員 (1985–1986).

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, 「アジア冬の学校」2009年12月3日.

B-9) 学位授与

Yue Yue, “Spectroscopic study of the charge-ordering phase transition of α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ and α -(BEDT-TTF)₂I₃,” 2009年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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

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

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

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

文部科学省科研費特定領域研究, 「分子導体における電荷の局在性と遍歴性の研究」薬師久弥 (2003年–2007年).

科研費特別研究員奨励費, 「電荷秩序する分子導体における光非線形現象の研究」薬師久弥 (2006年–2008年).

日本学術振興会科研費基盤研究(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」薬師久弥 (2007年–2009年).

科研費奨励研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

科研費萌芽研究,「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).

文部科学省科研費新学術領域研究,「分子自由度が拓く新物質科学」山本 薫 (2009年–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

電荷秩序相に隣接する金属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ある。対称性の高い θ -(BEDT-TTF)₂Xでは電荷秩序相で単位格子が2倍に拡大するために、金属相において電荷秩序相の構造子ゆらぎがX線散漫散乱で観測されている。 α -(BEDT-TTF)₂Xでは金属相ですでに格子が拡大しているために、構造ゆらぎをX線回折で観測することができず、ゆらぎを観測するのは困難である。しかし、分子の価数に応じて大きく振動数をシフトするC=C伸縮振動を用いれば、電荷秩序に伴う電荷密度ゆらぎを直接的に観測できると考えており、今後はよりバンド幅の広い α -型BEDT-TTF塩における電荷秩序ゆらぎと超伝導との関係を調べる方向へ向かいたい。また、金属相における電荷秩序ゆらぎは伝導電子のコヒーレントな運動を阻害するので、金属特有のドルーデ応答を過減衰状態へと導く可能性が高い。このような観点から、遠赤外領域のドルーデ応答と電荷秩序ゆらぎの関係を実験的に調べてゆく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 α -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂I₂Brと α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂のみである。最後の物質は分子変位の小さい電子強誘電性を示すので、電場による分極反転の実験を試みる。また、化学圧や物理圧を用いて強誘電性の制御をおこない、分極相周辺の相図探索を行う。理想的な電子強誘電体は超高速の光応答や低い閾値電場による分極反転など応用面からの期待がもてる。この物質の巨視的な分極が発生する温度(約160 K)は電気抵抗に現れる相転移温度(約200 K)より40度近く低いなど不明な点があり、この物質についてはさらに基礎的な研究が必要である。

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，物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 磁気共鳴法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) 固体広幅 NMR による超潤滑系の分子ダイナミックス
- 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・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・電荷ダイナミックスを明らかにするため磁気共鳴測定を行っている。この系の競合電子相の起源に迫るために，4 GPa に迫る系統的な超高压力下の NMR 測定ならびに (TMTTF)₂TaF₆ 塩などの新規の塩を作成し，リエントラント反強磁性相や量子臨界点の是非，電荷秩序相と基底状態の相関について研究を行っている。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) 結晶性分子性固体のほかに，グラフェン / C₆₀ 単層膜 / グラフェン ... における C₆₀ の分子運動の研究を行っている。¹³C をエンリッチした C₆₀ 試料に対する ¹³C-NMR 測定から，10–200 K の温度領域では，スピン - 格子緩和率において化学シフトの異方性が支配的であり，C₆₀ の剛体回転運動が一軸回転運動を経ることなく 150 K 以下で凍結していることを明らかにしている。この回転凍結は，C₆₀ 単結晶試料のものより低温であり，回転凍結様式も異なっている。
- 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ドイナミクス計測といった種々な点から，スピン科学研究展開を行っている。本年度は Q-band の多重パルスシステムも導入される。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

N. GUSKOS, H. OHTA, G. ZOLNIERKIEWICZ, S. OKUBO, W. ZHANG, J. TYPEK, C. RUDOWICZ, R. SZYMCAK, M. BOSACKA and T. NAKAMURA, “Magnetic Interactions in Frustrated Mn₃Fe₄(VO₄)₆,” *J. Non-Crys. Solids* **355**, 1419–1426 (2009).

K. FURUKAWA, T. HARA and T. NAKAMURA, “Anomalous Temperature Dependence of *g*-Tensor in Organic Conductor, (TMTTF)₂X (X = Br, PF₆ and SbF₆),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 104713 (6 pages) (2009).

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Electronic Properties of a TMTTF-Family Salt, (TMTTF)₂TaF₆: New Member Located on the Modified Generalized Phase-Diagram,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 104717 (7 pages) (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAMURA, F. IWASE, H. SATSUKAWA, K. FURUKAWA and T. TAKAHASHI, “ ^{13}C NMR Investigation of Re-Entrant Antiferromagnetic States of $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042137 (4 pages) (2009).

S. OKUBO, H. YAMAMOTO, M. FUJISAWA, H. OHTA, T. NAKAMURA and H. KIKUCHII, “High Field ESR Measurements of Quantum Triple Chain System $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042156 (4 pages) (2009).

T. TAKENO, K. KOBAYASHI, Y. NISHIO, K. KAJITA, H. MORI and T. NAKAMURA, “Mysterious Charge Ordering on θ -(BEDT-TTF) $_2\text{RbZn}(\text{SCN})_4$,” *J. Phys.: Conf. Series* **150**, 042201 (4 pages) (2009).

B-3) 総説, 著書

中村敏和, 古川貢, 岩瀬文達, 「有機導体・分子性固体の多彩な競合電子相—多周波数・パルス磁気共鳴による物性研究—」, *まぐね* **4**, No. 5 224–228 (2009).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Competed Electronic Phases in $(\text{TMTTF})_2\text{X}$,” International Workshop Electron Magnetic Resonance of Strongly Correlated Spin Systems (EMRSCS2009), Takigawa Memorial Hall, Kobe University, Kobe (Japan), November 2009.

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).

第3回分子科学討論会 2009 (名古屋) プログラム委員 (2009).

学会誌編集委員

電子スピンスサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスサイエンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスサイエンス学会編集アドバイザー (2006–).

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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ドYNAMIX研究」中村敏和 (2008年–2011年).

文部科学省科研費特定領域研究「100テラ領域の強磁場スピンス科学」(公募研究)「シアノ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).

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(B), 「NMRによる遍歴-局在複合スピンス系の微視的研究: 新電子相の開拓」中村敏和 (1999年–2001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ス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) π 電子系共役多核金属集積体の創製と電子機能の開拓
- b) π 電子系二次元シート状高分子の創製と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、 π 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、 π - π 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、 π 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の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 (*Chem. Commun.* 2009)。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。興味深いことに、三核共役金属集積体は自己組織化により二次元シートをあたえ、極めて高いキャリア伝導を有することが分かった。二次元シートが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。また、著しい伝導異方性を示すことを明らかにした (*J. Am. Chem. Soc.* 2009)。
- 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・貯蔵のための多孔性物質として注目されている。これに対して、本研究では、共有結合性有機骨格が提供する規則正しい配列構造に着目し、 π 電子系シート状高分子を設計し、光、電子、ホールなどの相互作用を通じて、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。上述の知見に基づき、『光伝導性シート状高分子の設計』に着目し、偶然にもシート状高分子が可視光を捕集し、光伝導を誘起することを見いだした。これは、光伝導性シート状高分子の誕生である。我々は、ピレン誘導体をモノマーとして用い、自己重縮合反応により、単一成分からなるシート状高分子を合成し、サイズの極めて均一なミクロンキューブを与えることを見いだした。単一 π 電子系成分のため、励起子はシート内、シート間を移動することが可能である。興味深いことに、シート状高分子は速やかに可視光に応答し、極めて大きな光電流を誘起するという現象を突き止めた。すなわち、シート状高分子は可視光を捕集するだけでなく、励起子を高速移動し、さらに、そのエネルギーを電気エネルギーに変換できるということを初めて実証した。シート状高分子の新しい機能として注目されている (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2009)。

B-1) 学術論文

S. WAN, J. GUO, J. KIM, H. IHEE and D. JIANG, "A Photoconductive Covalent Organic Framework: Self-Condensed Arene Cubes with Eclipsed 2D Polypyrene Sheets for Photocurrent Generation," *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 5439–5442 (2009).

L. CHEN, L. WANG, X. GAO, S. NAGASE, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI and D. JIANG, “The Non-Covalent Assembly of Benzene-Bridged Metallosalphen Dimers: Photoconductive Tapes with Large Carrier Mobility and Spatially Distinctive Conduction Anisotropy,” *Chem. Commun.* 3119–3121 (2009).

L. CHEN, J. KIM, T. ISHIZUKA, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI, H. IHEE and D. JIANG, “Noncovalently Netted, Photoconductive Sheets with Extremely High Carrier Mobility and Conduction Anisotropy from Triphenylene-Fused Metal Trigon Conjugates,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7287–7292 (2009).

Y. ZHANG, Y. YU, Z. JIANG, H. XU, Z. WANG, X. ZHANG, M. ODA, T. ISHIZUKA, D. JIANG, L. CHI and H. FUCHS, “Single-Molecule Study on Intermolecular Interaction Between C₆₀ and Porphyrin Derivatives: Toward Understanding How Strong the Multivalency Is,” *Langmuir* **25**, 6627–6632 (2009).

M. ODA, T. ISHIZUKA, S. ARAI, A. TAKANO and D. JIANG, “Highly Planar Amphiphilic Porphyrins,” *Tetrahedron Lett.* **50**, 7137–7140 (2009).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Topological Design of Sheet-Shaped Macromolecules,” China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Hokkaido, August 2009.

D. JIANG, “Design and Photofunctions of Two-Dimensional Macromolecules and Organic Frameworks,” National Polymer Symposium of China, Tianjin (China), August 2009.

D. JIANG, “Molecular Design and Electronic Functions of Two-dimensional Macromolecules,” International Conference on Organic Photonics and Electronics 2009 (ICOPE2009), The 11th International Conference on Organic Nonlinear Optics (ICONO11), Beijing (China), September 2009.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-Dimensional Macromolecules,” 5th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis, Shanghai (China), October 2009.

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 π -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).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Hokkaido, August 2–5, Organizer (2009).

Sokendai Asian Winter School “Molecular Sciences on Different Space-Time Scales,” Okazaki, December 2–5, Co-Organizer (2009).

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費奨励研究, 「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).

文部省科研費特定領域研究(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).

文部省科研費若手奨励研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

科学技術振興機構さきがけ研究「太陽光と光電変換機能領域」 「シート状高分子を用いた光エネルギー変換材料の創製」江 東林 (2009年–2012年).

C) 研究活動の課題と展望

分子研に着任して5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。芽が見えてきましたので, これから大きく育てていきます。

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) 固体 NMR 研究のための自発磁場配向脂質膜試料調製法の開発
- b) 静止試料を対象とした新規固体 NMR 分極移動法の開発
- c) シフト補償 QCPMG 法の分子運動検出への適用
- d) 混合原子価モリブデン (V, VI) ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。本研究では神経細胞等に存在するフォスファチジルイノシトール 4,5 ニリン酸を適切な割合で添加することにより，室温付近で自発磁場配向する既存のバイセル試料の安定温度範囲を 3 倍に増強し，かつ磁場配向能を著しく改善することを発見した。
- b) 配向試料を対象とした低発熱型新規異種核間分極移動法を開発した。本測定法では，比較的低出力のラジオ波を用いても，既存の測定法に対して， ^1H 核での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。本測定は 400MHz の NMR で行ったが，より高磁場の 920MHz NMR での適用が可能であることを，液晶試料を用いて実験的に検証した。
- c) 昨年度考案したシフト項がある場合の核スピン $I = 1$ 四極子核の固体 NMR 測定法について，分子運動検出に対する有用性を示した。通常のエコー法では検出が困難な速度領域について，本法の適用により運動速度を求めることを可能とした。
- d) 局在化または非局在化した d^1 電子を有する混合原子価モリブデン (V, VI) ポリ酸について，固体高分解能 ^{95}Mo NMR の測定を行った。 Mo^{V} や $\text{Mo}^{\text{V,VI}}$ のサイトの化学シフトは極めて大きく， ^{95}Mo は Mo^{V} を含む固体ポリ酸の分子や電子の構造を調べる良いプローブとなることが分かった。
- 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 プローブの開発を昨年度から日本電子社と共同で行っている。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。初期型ではデュアー接合部に強度不足が判明したため，デザインの変更を行った。分子研側で設計変更を行った箇所は十分な断熱性能を達成している。現在最終調整を行っており，本年度中の完成，および来年度からの運用を目指している。

B-1) 学術論文

N. UEKAMA, T. AOKI, T. MARUOKA, S. KURISU, A. HATAKEYAMA, S. YAMAGUCHI, M. OKADA, H. YAGISAWA, K. NISHIMURA and S. TUZI, "Influence of Membrane Curvature on the Structure of the Membrane-Associated Pleckstrin Homology Domain of Phospholipase C- $\delta 1$," *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1788**, 2575–2583 (2009).

B-4) 招待講演

西村勝之,「膜表在性タンパク質構造解析を目指した固体 NMR 測定法開発」よこはま NMR 構造生物学研究会第36回ワークショップ「生体系固体 NMR の基礎から応用への展開」理化学研究所, 鶴見, 2009年 3月.

B-5) 特許出願

特願 2009-245245,「リン脂質混合物及びバイセル」西村勝之, 上釜奈緒子, 2009年.

B-6) 受賞, 表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会 若手ポスター賞 (2002).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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評議員 (2009-).

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-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, 講義「機能構造化学」2009年.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費萌芽研究,「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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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

本年開発に成功した, 室温で自発磁場配向する新規脂質膜試料バイセルを有効活用し, 膜表在性タンパク質の構造解析を本格的に開始すると共に, それに必要な一連の新規測定法を開発し, グループ内で開発した測定法のみで一連の研究が完了するように体系的に完成させたいと考えている。

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) p-i-n 有機太陽電池の共蒸着 i 層ナノ構造の設計
- c) 有機半導体の pn 制御

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，純度セブンナイン（99.99999%，7N）以上の C_{60} や H_2Pc （無金属フタロシアニン）のサイズ 2 cm に達する単結晶の作製に成功した。これらの 7N 有機半導体を用いて有機 p-i-n 接合セルを作製すると，共蒸着 i 層をこれまでに例のない 1 ミクロンという厚膜にでき，シリコン太陽電池とほぼ同等の， 20 mA/cm^2 近い短絡光電流（ J_{sc} ），低分子系シングルセルで世界最高の変換効率 5.3% を達成した。

上記の高純度化技術を用いて，近赤外に感度を有する有機薄膜太陽電池を作製した。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。

有機半導体の組み合わせを変えることで，セルの開放端電圧（ V_{oc} ）を増大させることが可能である。アクセプターとして働く C_{60} に組み合わせるドナーとして，上述の H_2Pc の代わりに，ポルフィリン，チオフェンオリゴマーを検討し， H_2Pc が示す 0.4 V の倍の 0.8 V の V_{oc} を観測している。現在，共蒸着 i 層を持つ p-i-n 接合セルへの展開を行っている。

- b) p-i-n 接合セルの効率は，共蒸着 i 層のナノ構造と深い関係がある。今回，FIB-TEM によって，上述の効率 5.3% を示した $1 \mu\text{m}$ 厚の共蒸着 i 層のナノ構造の詳細を明らかにした。その結果 20–30 nm の直径のウィスカー状の結晶が，金属電極に対して垂直方向に伸びた構造が観察された。これまでの結果から，柱状の H_2Pc 結晶がアモルファス C_{60} に取り囲まれていると考えている。20 nm の直径は，励起子が H_2Pc/C_{60} 界面にほぼ到達できる距離である。また，ウィスカー H_2Pc 結晶が電極をつなぐ方向に伸びていることは，理想に近い，ホール輸送ハイウェーが形成できていることを強く示唆している。なお，亜鉛フタロシアニン（ $ZnPc$ ）/ C_{60} 系においても，同様の $ZnPc$ ウィスカーによるホール輸送ハイウェーの形成を示唆する結果が得られた。
- c) 有機半導体を実用レベルのデバイスに応用して行くためには，伝導タイプの制御，すなわち，pn 制御が必要不可欠である。特に，有機半導体においては，n 型化できるドナー性ドーパントがほとんど知られていない。今年度は，その初歩として，水素（ H_2 ）ドーピングの効果について検討した。 C_{60} 単独膜， $C_{60}:H_2Pc$ 共蒸着膜を 10^{-4} Torr の水素導入下で蒸着して作製すると，短絡光電流（ J_{sc} ）と開放端電圧（ V_{oc} ）が約 2 倍となり，太陽電池特性が大きく向上した。この結果は C_{60} のフェルミレベルがマイナスシフトし n 型化したと解釈することで合理的に説明できた。現在，他のドナー性ドーパントとして，Li 内包 C_{60} 等を検討している。

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Fullerene,” Proceedings of 2nd Global COE International Symposium on Electronic Devices Innovation (EDIS2009), Dec. 7, Osaka, Japan, pp. 85–86 (2009).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「有機太陽電池の効率化と耐久性評価」, 「新概念太陽電池と製造プロセス」第3章 色素増感太陽電池, 有機太陽電池, 第6節, 宮坂 力監修, シーエムシー出版(株) pp. 123–130 (2009).

平本昌宏, 「有機太陽電池」, 「電子情報通信学会知識ベース S2群2編ナノエレクトロニクス」4章有機ナノエレクトロニクス, 第4節 (2009).

平本昌宏, 「ZnO 保護層を持つ有機薄膜太陽電池」特集「太陽電池に関する技術開発トレンド—2009—」, *Material Stage* Vol. 9, No. 3, pp. 96–99 (2009).

平本昌宏, 「変換効率 10% の可能性, 有機薄膜太陽電池の開発動向, 可視領域の太陽光をすべて吸収できる p-i-n 接合セル, 有機半導体の超高純度化により変換効率 5.3% を達成」, *Semiconductor FPD World (Technology plus)* 「次世代太陽電池技術の開発」, プレスジャーナル, 6月号, pp. 48–49 (2009).

平本昌宏, 「弾道電子放出顕微鏡の電子注入バリア計測による有機デバイスの評価」, 「有機デバイスのための界面制御と制御技術」, シーエムシー出版, pp. 111–117 (2009).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池——有機半導体超高純度化と長期動作テスト」, 「2010年太陽光発電技術大全」第2編太陽光システムの設計・製造・施工技術, 第1章第5節, 電子ジャーナル(株) (2009). (CD-ROM 版)

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の開発」, *SOLAR POWER* 特集, 電波新聞社 (JEI) 10月号 (2009).

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池」, *日本写真学会誌* 72(5), 10月 (2009).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の最近の進展——近赤外利用技術——」, *未来材料*, 9(11), pp. 16–20 (2009).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Development of organic p-i-n junction solar cells,” Core-to-core Winter School “Organic Crystals,” Nagoya Univ., January 2009.

M. HIRAMOTO, “Development of Organic p-i-n Solar Cells,” Department Seminar of UCLA Materials Science and Engineering, Los Angeles (U.S.A.), April 2009.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” The 4th East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials (EAS4), International House, Osaka (Japan), June 2009.

M. HIRAMOTO, “Current Status of Research on Organic Thin-Film Solar Cells,” NIMS Week 09 Satellite Symposia “Highly Efficient Utilization of Solar Energy Featuring Advanced Photovoltaics,” Tsukuba International Congress Center, July 2009.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” ISSP Workshop “Physics and New Phenomena of π -electronic Interfaces,” The Institute for Solid-State Physics (ISSP), Kashiwa Campus, Univ. Tokyo, August 2009.

M. HIRAMOTO, “Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Seven-Nine Fullerene,” 2nd Global COE International Symposium Electronic Devices Innovation, EDIS2009 “Global Workshop on Organic Thin-Film Solar Cell,” December 2009.

M. HIRAMOTO, "Solar Cells Using Organic Semiconductors," The 4th Winter School of Asian CORE—New Perspectives in Material, Photo and Theoretical Molecular Sciences, Seoul National University, Seoul (Korea), December 2009.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」表面科学技術研究会2009「進化する太陽電池とトータルエコロジー——省資源・環境・代替——」神戸大学瀧川記念学術交流会館, 2009年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池(低分子系)」日本学術振興会分子系の複合電子機能第181委員会第3回委員会, 東京大学, 2009年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池におけるp-i-n バルクヘテロ接合界面」日本真空学会2月研究例会/日本表面科学会第61回表面科学研究会「有機半導体素子における界面制御」機械振興会館, 東京, 2009年2月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発」PV EXPO2009, 第2回国際太陽電池展PV-6「開発が本格化してきた革新次世代太陽電池技術」東京ビッグサイト, 2009年2月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池」東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「有機ヘテロ接合太陽光発電デバイスの研究」東北大学電気通信研究所ナノ・スピン実験施設, 2009年3月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の研究開発の現状」電子情報通信学会シンポジウム「環境・エネルギー問題の解決に貢献する有機材料——有機エレクトロニクスからの提案」愛媛大学, 2009年3月.

平本昌宏,「効率10%を超える有機太陽電池を目指して」応用物理学会2009春シンポジウム「イントロダクトリートーク: 効率10%の可能性が出てきた有機薄膜太陽電池」筑波大学, 2009年4月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池」有機薄膜太陽電池サテライトミーティング, 産業技術総合研究所太陽光発電研究センター, 2009年4月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の研究開発の現状」(財)化学技術戦略推進機構(JCII)マルチスケールCP研究会, 東京, 2009年4月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体による高効率有機薄膜太陽電池」日本学術振興会薄膜第131委員会第245研究会, 新大阪ワシントンホテルプラザ, 2009年4月.

平本昌宏,「超高純度有機半導体を持った高効率有機薄膜太陽電池」大阪府立大学21世紀科学研究機構分子エレクトロニクスデバイス研究所第3回研究会「有機太陽電池の今後と展望——機能性 π 電子系の基礎と応用——」大阪府立大学中之島サテライト講義室, 2009年6月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池」09-2 ポリマーフロンティア21「有機薄膜太陽電池」東京工業大学百年記念館フェライト会議室, 2009年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池における界面の問題」第3回分子科学会シンポジウム, 東京工業大学大岡山キャンパス, 2009年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」第6回日本写真学会光機能性材料セミナー——有機デバイスの耐久性に関わる科学——, 東京工業大学100年記念館フェライト会議室, 2009年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」豊田中央研究所(株)2009年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発動向と今後の展望」日本インダストリーセンター講座, 東京京橋区民館, 2009年7月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池技術に関しての基礎から今後の展望, 特に10% 越えに向けた技術戦略」帝人融合研究所, 2009年7月.

平本昌宏,「近赤外に感度を有するPIN型有機薄膜太陽電池」CREST 有機太陽電池シンポジウム——光・ナノ・バイオ技術から光電変換機能へ——, 京都大学百周年時計台記念館, 2009年7月.

平本昌宏,「有機太陽電池の問題点におけるショート講演」第一回「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」(財)科学技術交流財団,愛知県産業貿易館,2009年7月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の基礎と将来展望」第45回(2009秋)応用物理学会スクール「有機太陽電池の現状と将来展望」富山大学,2009年9月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の現状と将来」第58回高分子討論会「新電池と高分子の接点——太陽電池・燃料電池」熊本大学,2009年9月.

平本昌宏,「有機太陽電池の可能性と現状」岡山大学理学部コラボレーション棟,2009年10月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の最近の進展」応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会講習会「分子エレクトロニクスのニュートレンド」産業技術総合研究所臨海副都心センター,2009年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み」第24回高分子エレクトロニクス研究会講座「エネルギーを支えるデバイス技術の新展開」東京理科大学森戸記念館,2009年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の最新技術」第34回顔料物性講座「エコロジーを実現するための顔料応用技術」東京塗料会館,2009年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」第30回表面科学セミナー「グリーンテクノロジー,表面科学の新たな挑戦」東京理科大学森戸記念館,2009年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」高分子学会関東支部湘北地区懇話会,旭硝子(株)AGCモノ作り研修センター,2009年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」第20回光物性研究会,大阪市立大学学術情報総合センター,2009年12月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池における分子技術の重要性」科学技術未来戦略ワークショップ「分子技術」科学技術振興機構(JST)研究開発戦略センター(CDRS)東京,2009年12月.

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).

Fifth International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE5)(Miyazaki), Organization Committee Member (2009).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

科学技術交流財団(財)「有機半導体の基礎科学と有機太陽電池への応用に関する研究会」座長(2009–2011).

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).

さきがけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー(2009–).

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科学技術振興機構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).

科学技術振興機構シーズ育成試験,「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B)(2),「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10%効率有機薄膜太陽電池の開発」平本昌宏(2009年–2010年).

日本学術振興会科研費挑戦的萌芽研究,「直立超格子ナノ構造を組み込んだ高効率有機太陽電池」平本昌宏(2009年).

科学技術振興機構CREST研究「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出研究領域」「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」平本昌宏(2009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(2009年).

共同研究(クラレ(株))「有機薄膜太陽電池素子の高効率化」平本昌宏(2009年).

C) 研究活動の課題と展望

2008年4月に分子研に着任後，研究室の立ち上げは2008年度中にほぼ終了した。最初の研究室メンバーは，嘉治助教，池滝IMSフェロー，中尾研究員と私の4名で非常に小さなグループであったが，2009年度に，安念(秘書)，石山(博士1年次)，中山(研究員)の3名を増強し，7名態勢とした。2009年に，JST/CREST 研究領域「太陽光を利用した独創的クリーンエネルギー生成技術の創出」の研究代表者(研究課題名「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」として採択されたため，有機半導体の物性物理学の確立と有機太陽電池応用のための研究資金として有効に活用し，また，CREST 研

究員の2 - 3名の増強を考えている。学生が少ないため、学生の確保が今後大事と考えている。

近年の、グリーンニューディール政策に代表されるように、エネルギー・環境関係の研究が社会的に非常に注目を集めており、有機薄膜太陽電池の実用化をその1つの解答として提示しようと考えている。有機薄膜太陽電池においては、有機半導体物性物理の確立という基礎研究が不可欠であり、基礎と応用の連携によって、基礎研究 - 実用化の間に横たわるデスパレーを突破しなければならない。

具体的研究テーマとして、以下の項目を強力に推進していく。 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の確立、 ppm-ppb レベルの純度を精確に評価する技術の確立、 有機半導体のpn 制御技術の確立、 有機太陽電池の内蔵電界形成技術の確立、 金属 / 有機界面の基礎研究とそれをオーミック接合化する技術の確立、 現在パーコレーションに頼っている共蒸着i 層ナノ構造の設計・製作技術の確立、 近赤外を利用できる有機半導体、1 V 程度の開放端電圧を示す有機半導体の開発、など。数年内に、低分子系有機太陽電池の効率 10% を目指す。

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機単結晶トランジスタは、半導体分子の本質的な移動度を知るための最適な方法である。現在、最も研究されている材料はルブレン ($C_{42}H_{28}$) であり、ホール移動度は $40 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ に及ぶことが知られている。今回、我々はルブレン骨格を完全および半分フッ素化し、n 型のルブレン誘導体 ($C_{42}F_{28}$ および $C_{42}F_{14}H_{14}$) を合成した。電気化学的測定において、これらの分子は高い電子親和力を示した。単結晶 X 線構造解析によれば、半分フッ素化体では、2 次元的な π スタック構造をとることが分かった。薄膜トランジスタでは、ルブレン同様に移動度は低いものの、n 型の特性を示した。現在、これらの単結晶トランジスタの作製を行っている。また、ルブレン単結晶とフッ素化ルブレン単結晶を張り合わせた pn 接合型トランジスタにもチャレンジしていきたい。

B-1) 学術論文

M. C. R. DELGADO, K. R. PIGG, D. A. DA SILVA FILHO, N. E. GRUHN, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, R. M. OSUNA, J. CASADO, V. HERNÁNDEZ, J. T. L. NAVARRETE, N. G. MARTINELLI, J. CORNIL, R. S. SÁNCHEZ-CARRERA, V. COROPCEANU and J. L. BRÉDAS, “Impact of Perfluorination on the Charge-Transport Parameters of Oligoacene Crystals,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 1502–1512 (2009).

S. KOWARIK, A. GERLACH, A. HINDERHOFER, S. MILITA, F. BORGATTI, F. ZONTONE, T. SUZUKI, F. BISCARINI and F. SCHREIBER, “Structure, Morphology, and Growth Dynamics of Perfluoro-Pentacene Thin Films,” *Phys. Status Solidi RRL* **2**, 120–122 (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, 「相関分子科学」2009 年 12 月.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(B) (展開) 「フッ素化フェニレン化合物の有機 EL ディスプレーへの実用化研究」鈴木敏泰 (2000 年–2001 年).

日本学術振興会科研費奨励研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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、ウエ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) 二成分結合型配位子を用いた第一遷移金属錯体の構造と電気化学特性の制御
- b) 金属錯体と有機色素を用いた光励起電子移動系の開発と触媒反応への展開
- c) 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) 前年度に開発したピリジン・ターピリジンの二成分結合型配位子について，さらに詳細に調べた。結合部分のメチレン鎖長が 3 ~ 6 のものについて，コバルト (II) 錯体の電気化学挙動を比較したところ，3 のもののみ酸化還元波に変化が見られた。コバルト (II) → (I) の過程に伴って，二種類の配位構造が混在していると考えられる。一方，鎖長が 4 ~ 6 のものは，酸化還元電位にわずかなシフトが見られるほかはほぼ同一の挙動を示した。これらの錯体は酸化還元を行っても安定であり，当然のことながらビス (ターピリジン) 型錯体を生成することはない。さらに興味深いことに，二成分結合鎖の外側に導入した置換基の有無に依存して，1 : 1 の単核錯体と 2 : 2 の複核錯体ができることもわかった。この結果は，金属配位子の設計において，新しい指針を提供する可能性がある。
- b) 上記二成分結合型配位子のコバルト錯体とポルフィリンの複合分子を合成し，その光化学挙動について調べた。合成は，最初に金属を含まない有機分子部分をすべて合成し，そのあと選択的に金属を挿入することによって達成した。定常状態の蛍光スペクトルは消光されていることが確認された。
- c) 前年度までのキノンプールの化学を拡張する目的で，デンドリマー骨格の代わりに直線状の骨格を用いたキノンプール分子の合成を行った。この分子では，キノンの集合体を棒状に配置することができ，2 つの異なる酸化還元系を結びつけるのに好都合である。また，酸化還元電位の異なるキノンの挙動を NMR で追跡できるように，フッ素原子を導入したキノンを 4 種類開発した。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes," *Inorg. Chem.* **48**, 8593–8602 (2009).

T. NAGATA, Y. KIKUZAWA, T. NAGASAWA and S. I. ALLAKHVERDIEV, "Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer," *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **34**, 505–508 (2009).

T. NAGASAWA, S. I. ALLAKHVERDIEV, Y. KIMURA and T. NAGATA, "Photooxidation of Alcohols by a Porphyrin/Quinone/TEMPO System," *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 174–180 (2009).

H. YAMAZAKI, T. NAGATA and M. YAGI, "Non-Catalytic O₂ Evolution by [(OH₂)(Clterpy)Mn(μ-O)₂Mn(Clterpy)(OH₂)]³⁺ (Clterpy = 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine) Adsorbed on Mica with Ce^{IV} Oxidant," *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 204–209 (2009).

V. N. KURASHOV, S. I. ALLAKHVERDIEV, S. K. ZHARMUKHAMEDOV, T. NAGATA, V. V. KLIMOV, A. YU. SEMENOVA and M. D. MAMEDOV, “Electrogenic Reactions on the Donor Side of Mn-Depleted Photosystem II Core Particles in the Presence of MnCl_2 and Synthetic Trinuclear Mn-Complexes,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 162–166 (2009).

B-3) 総説，著書

S. I. ALLAKHVERDIEV, V. D. KRESLAVSKI, V. THAVASI, V. V. KLIMOV, T. NAGATA, H. NISHIHARA, B. ANDERSSON and S. RAMAKRISHNA, “Hydrogen Photoproduction by Use of Photosynthetic Organisms and Biomimetic Systems,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 148–156 (2009).

永田 央, 「人工分子で光合成系を組み立てる：キノンプールとその周辺」*光合成研究* **19**, 119–127 (2009).

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, 「基礎電子化学」(一部) 2009年7月.

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費萌芽研究, 「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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究(研究課題提案型), 「ヘテロ複核金属錯体を触媒として用いる二酸化炭素の資源化」永田 央 (2009年–2011年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は、二成分結合型配位子を用いた錯体化学に特に注力した(課題(a), (b))。この研究は、光合成型電子移動を用いた触媒的物質変換への基礎固めとして進めているものであるが、*Inorg. Chem.* に発表した論文への関心が意外に高く、手応えを感じている。来年度は、これまで使ってこなかった金属元素を取り入れつつ、触媒的物質変換を本格的に攻略したい。新しい元素には新しい配位子が必要であるため、二成分結合型の骨格はそのままに、配位部分の官能基を取り替えた化合物の合成を進めているところである。

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) お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発
- c) 上記2手法を組み合わせた、ナノチューブの単一組成合成の試み

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) お椀型共役化合物「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、 C_3 対称バッキーボウルの芳香環上に官能基を導入する手法を開発することに成功した。本手法により、 C_3 対称バッキーボウルの一般的合成法の完成がようやく視野に入ってきたと言える。また、当研究室で開発したパラジウムナノクラスター触媒を用いたハロアルケンの環化三量化反応の応用についても検討を行い、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た。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示し、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、金クラスターが形式的に酸化触媒ではなく Lewis 酸型触媒の反応を示す例として、アルケンへのアミン化合物の分子内付加反応の開発研究を行った。その結果、スルホンアミドや、一級アミンといった、性質の全く異なるアミン誘導体を用いても、反応条件を適切に選択することにより、空気中、含水（あるいはアルコール）溶媒条件下、極めて高活性を示すことを明らかにした。これらの反応では、反応基質によって適切な犠牲還元剤を選択することが重要である。すなわち反応は、主反応としては Lewis 酸型反応が進行しているが、副反応として同時に金クラスターによる空気酸化を駆動力とするレドックス反応が進行している。系内の反応を組み合わせることで、多種多様の形式の反応を設計することが可能であることが示された。

B-1) 学術論文

H. SAKURAI, I. KAMIYA, H. KITAHARA, H. TSUNOYAMA and T. TSUKUDA, "Aerobic Oxygenation of Benzylic Ketones Promoted by Gold Nanocluster Catalysts," *Synlett* 245–248 (2009).

H. TSUNOYAMA, N. ICHIKUNI, H. SAKURAI and T. TSUKUDA, "Effect of Electronic Structures of Au Clusters Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) on Aerobic Oxidation Catalysis," *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7086–7093 (2009).

A. F. G. M. REZA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, "Preparation of C_3 Symmetric Homochiral *syn*-Trisnorbornabenzenes through Regio-selective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorbornenes," *Chem. –Asian J.* **4**, 1329–1337 (2009).

H. KITAHARA, I. KAMIYA and H. SAKURAI, "Intramolecular Addition of Toluenesulfonamide to Unactivated Alkenes Catalyzed by Gold Nanoclusters under Aerobic Conditions," *Chem. Lett.* **38**, 908–909 (2009).

B-3) 総説, 著書

櫻井英博, 「バッキーボウルの将来展望」 *機能材料* **29**, 46–51 (2009).

東林修平, 「おわん型共役炭素化合物バッキーボウルの合成」 *有機合成化学協会誌* **67**, 40–52 (2009).

櫻井英博, 佃 達哉, 「ポリビニルピロリドン保護金ナノクラスターの触媒活性」 *有機合成化学協会誌* **67**, 517–528 (2009).

櫻井英博, 「有機合成における金属クラスター触媒」 *化学工業* **60**, 553–558 (2009).

櫻井英博, 「おわん型芳香族化合物「バッキーボウル」の合成」 *化学工業* **60**, 849–854 (2009).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” Okazaki Conference 2009, Okazaki, February 2009.

櫻井英博, 「精密有機合成で挑戦する π 共役の次元制御」 日本化学会第89春季年会, 船橋, 2009年3月.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of a Chiral Buckybowl,” International Symposium on Chiral Compounds and Special Polymers, Harbin (China), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universitas Bengkulu, Bengkulu (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Institut Teknologi Bandung, Bandung (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar Universitas Padjadjaran, Bandung (Indonesia), July 2009.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” International Conference on Green and Sustainable Chemistry, Singapore, August 2009.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 13th Asian Chemical Congress, Shanghai (China), September 2009.

櫻井英博, 「個人的バッキーボウル研究史」 理工学会主催講演会, 青山学院大学, 相模原, 2009年10月.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 5th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis & 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers & 3rd Symposium on Power Sources for Energy Storage and their Key Materials, Shanghai (China), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Silpakorn University, Nakorn Pathom (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Mahidol University, Bangkok (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Cheng Mai University, Cheng Mai (Thailand), October 2009.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Kasetsart University, Bangkok (Thailand), November 2009.

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Pd-Catalyzed *syn*-Selective Cyclotrimerization of Halonorbornenes and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” China-Japan Symposium on Advanced Organic Chemistry, Shanghai (China), November 2009.

櫻井英博,「ナノサイズの金が示す特異な触媒活性」第3回物質科学フロンティアセミナー, 名古屋大学グローバルCOE プログラム, 名古屋, 2009年 11月.

H. SAKURAI, “Gold Cluster as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology, Guwahati (India), December 2009.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” International Symposium on Organic Chemistry—Trends in 21st Century, Kolkata (India), December 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-177306,「アミド化合物の製造方法」櫻井英博, 北原宏朗(大学共同利用機関法人自然科学研究機構) 2009年.

B-6) 受賞, 表彰

櫻井英博, 有機合成化学協会研究企画賞 (2002).

東林修平, 天然物化学談話会奨励賞 (2005).

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 (2008–2009).

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

北海道大学触媒化学研究センター, 学外研究協力教員, 2009年.

大阪府立大学大学院工学研究科,「応用化学特論II」 2009年 1月 13–14日.

京都大学大学院工学研究科,「物質エネルギー化学特論第七」 2009年 5月 8日.

総研大アジア冬の学校,「Chemistry of buckybowls: bowl-shaped π -aromatic compounds」 2009年 12月 4日.

B-9) 学位授与

A. F. G. Masud Reza, “Synthesis of C_3 Symmetric Cup-Shaped Molecules,” 2009年 9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「動的カルベン錯体の設計と機能」 櫻井英博 (2003年).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「バッキーボウルの自在構築」 櫻井英博 (2006年–2008年).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費若手研究(B)「キラル・ヘテロバッキーボウル類の合成」東林修平(2008年–2009年).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「精密有機合成によるカーボン π 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).

住友財団基礎科学研究助成「 C_3 対称曲面 π 共役系拡張バッキーボウルの合成」東林修平(2009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、数年来の課題であった、 C_3 対称バッキーボウルの一般的合成法の完成が近づいてきた。合目的な分子デザインが可能となってきたことで、今後物性評価に関する共同研究を積極的に進めていく必要がある。また、合成面では、「通常の」有機合成と「ナノ」サイエンスのギャップ領域に入ってきており、新たな方法論の創出の必要性がいよいよ顕在化してきつつある。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側面が評価されており、「目に見える」成果が求められてきている。ただし、より本質的な反応過程の理解に関する研究も同時に進めていくことを心がけている。

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。また、JENESYS プログラム等を通じて我々の研究を広め、多くの研究者の参加を促していきたいと思う。

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

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」について分子開発研究を進めている。単一キャリアーを単一 π 共役分子骨格内で自在に操作するための前提条件は，分子内荷電キャリアーであるポーラロンのサイズよりも十分に大きな規模の非周期的・定序配列型 π 共役システムの構築である。かつてポーラロン長は 2 nm 程度とされていたが，大型分子に対する理論評価が可能となった現在では，対イオンがない場合には 10 nm 以上の主鎖領域に非局在化するとの予想も出てきた。よって，その一桁上の数 100 nm 長クラスのパイ共役系を自由に精密構築するためのノウハウを確立することにした。例によって，本研究で用いる合成ブロックは中 / 低エネルギーギャップ高分子のモノマーユニットでもあるので (π 共役高分子の低エネルギーギャップ化については世界記録を保持している)，分子鎖内にポテンシャル井戸や障壁を作製する際の自由度は，市販分子ブロックベースのモノとは一線を画する。本年度の到達点は，「絶縁被覆」かつ「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)」を装備したチオフエン 432 量体。その主鎖長は 166 nm，分子式は $C_{6912}H_{12098}N_{288}S_{432}Si_{576}$ ，分子量は 129,275, 2,592 π 電子系を有する 20,306 原子分子である。大型分子専門の計算化学の皆さん，面白い分子設計指針の大予言よろしくね。また 主鎖の伝導特性を外的に制御するための側鎖ユニットを導入するため 各種ジャンクションブロックを開発し，1-10 nm 長の側鎖ブロックを接続可能なことを実証した。主鎖と側鎖との電子的接合の程度は，松・竹・梅の 3 種を用意してあるので，系統的な (将来の総説・教科書で存在感を示しうる) 一連のナノ計測研究に対応可能である。共同研究としては (阪大・多田 / 山田 G)，報告済みの「基準オリゴチオフエン系」の単一分子鎖伝導計測に続いて，HUB 機能ユニットを活用して電子的モジュレーションを主鎖に種々導入した「比較系」の検討をすすめている。また，一段階で低分子を 5-10 nm 級に巨大化できる「クロスカップリングサイト付き長鎖合成ブロック群」をグラムオーダーで京大・田中 (一) G に供給し，発光機能や磁性機能を有する分子ユニットとの接合を実施している。

B-1) 学術論文

R. YAMADA, H. KUMAZAWA, S. TANAKA and H. TADA, "Electrical Resistance of Long Oligothiophene Molecules," *Appl. Phys. Express* 2, 025002 (3 pages) (2009).

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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

単一分子内のポラロンのサイズの予想値が、年々大きくなっている。対イオンのような局所的電荷がない場合、例えば基板上に単一分子鎖を設置したようなケースでは、分子構造や外部電場に応じて伸縮自在であるのが分子内ポラロンの本来の姿なのであろう。うちでは、裏目標として 200–300 nm 級の非周期的・定序配列型 π 共役分子の構築を想定してきたので、好ましい傾向なのであるが、いろんな意味で評価のモノサシが追いついてこないのが苦しいところである。例えば、MALDI-TOF Mass 法といえども分子量が5万界限からはピークの半値幅が増大してくる。分子量 43,093 の分子の分子鎖端に臭素を一個だけつけた分子(分子量 43,172)を単離精製しても、両者を区別するのは容易ではない。S社の技術に相談したが、スルーされた模様。機が熟するまでじっと我慢の子で、「異形のように、実は必要な物理的要件を完備した分子」の開発をブレることなく実施するべし。

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開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 以前より，新しい機能性電子ドナーとして 1,2,5-チアジアゾール環が縮合した非対称なテトラチアフルバレン分子の開発を行ってきたが，今回，いくつかの誘導体を合成し，その構造について検討したところ，結晶構造中に分子間の短い S...S 相互作用により形成されるジグザグ状分子テープ構造を見出した。
- b) ハロゲン原子と π 電子系との間のノンコバレントな相互作用 ($C-X\cdots\pi$) は結晶工学上有用なツールとなり得る可能性を秘めているが，水素結合系と比較してその報告例は少ない。そこで，結晶構造中に多く見られる塩素原子とアセチレン三重結合間の相互作用の理論的解析を電子相関をも考慮した高いレベルの計算方法により行いその本質を探究した。その結果，分散力の寄与が大きいことが明らかになった。
- c) 1,3,4-オキサジアゾール，オリゴチオフェン，テトラ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-オキサジアゾール環を含む大環状分子では，その自己組織化により，水の一次元ネットワークを包接する超分子ナノチューブの構築に成功した。また，パーフルオロテトラセン骨格を有するホウ素錯体はすぐれた n 型半導体特性を示した。

B-1) 学術論文

K. ONO, K. TSUKAMOTO, R. HOSOKAWA, M. KATO, M. SUGANUMA, M. TOMURA, K. SAKO, K. TAGA and K. SAITO, "A Linear Chain of Water Molecules Accommodated in a Macrocyclic Nanotube Channel," *Nano Lett.* **9**, 122–125 (2009).

K. ONO, K. NAKAGAWA and M. TOMURA, "1,4-Bis[(3,5-dimethoxyphenyl)ethynyl]benzene," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65**, o346–o346 (2009).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "5-Isopropylidene-1,3-dithiolo[4,5-d][1,3]dithiole-2-thione," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65**, o1050–o1050 (2009).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "5-(1,3-Dithiolo[4,5-d][1,3]dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolo[4,5-c][1,2,5]thiadiazole: An Unsymmetrical Tetrathiafulvalene with Fused 1,2,5-Thiadiazole and 1,3-Dithiole Rings," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65**, o1082–o1082 (2009).

M. TOMURA, "Theoretical Study of Noncovalent Interactions between Triple Bonds and Chlorine Atoms in Complexes of Acetylene and Some Chloromethanes," *Chem. Phys.* **359**, 126–131 (2009).

K. ONO, K. TSUKAMOTO and M. TOMURA, “5,5’-Di-4-pyridyl-2,2’-(5-*tert*-butyl-*m*-phenylene)bis(1,3,4-oxadiazole),” *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65**, o1873–o1873 (2009).

K. ONO, O. TOKURA and M. TOMURA, “(3Z,3’Z)-3,3’-(Ethane-1,2-diylidene)diisobenzofuran-1(3*H*)-one,” *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **65**, o2118–o2118 (2009).

K. ONO, J. HASHIZUME, H. YAMAGUCHI, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, “Synthesis, Crystal Structure, and Electron-Accepting Property of BF₂ Complex of a Dihydroxydione with a Perfluorotetracene Skeleton,” *Org. Lett.* **11**, 4326–4329 (2009).

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, “Unsymmetrical Tetrathiafulvalene with a Fused 1,2,5-Thiadiazole Ring and Methylthio Groups,” *Molecules* **14**, 4266–4274 (2009).

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π電子系内に、水素結合などの分子間の弱い相互作用を導入し、種々の分子集合体を設計・構築するという方法論には、無限の可能性が秘められていることを示している。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…π 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計、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) ヘム含有型気体分子センサータンパク質の構造と機能に関する研究
- b) 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) バクテリアの酸素に対する走化性 (Aerotaxis) 制御系において酸素センサーとして機能するシグナルトランスデューサータンパク質 HemAT は、センサードメインとしてグロビンドメインを有しており、グロビンドメイン中に含まれるヘムに O_2 が結合した場合にのみ、HemAT と複合体を形成している CheA タンパク質の自己リン酸化活性を活性化。HemAT センサードメインと大腸菌由来のシグナルトランスデューサータンパク質 Tsr タンパク質の MCP ドメインから調製したキメラタンパク質を用い、センサードメイン中のヘムの酸化状態ならびに配位構造変化による CheA 自己リン酸化制御について検討した結果、本キメラタンパク質においても、センサードメイン中のヘムに O_2 が結合した場合に、CheA の自己リン酸化反応が促進されることが分かった。緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 中に含まれる Aer2 タンパク質が、ヘムを活性中心とする新規な酸素センサータンパク質であることを見出した。Aer2 タンパク質では、分子中に存在する PAS ドメインがセンサードメインとして機能しており、PAS ドメイン中にヘムが含まれていることが分かった。Aer2 は、センサードメインとして機能する PAS ドメインの他に、MCP ドメインを有している。このことから、Aer2 の生理機能は、HemAT と同様、Aerotaxis 制御系におけるシグナルトランスデューサータンパク質であると考えられる。
- b) 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。本酵素の活性は、分子中に含まれるヘムの酸化状態の違いによって制御されている。すなわち、分子中のヘムが Fe^{3+} の状態にある酸化型 Oxd は酵素活性を示さず、ヘムが Fe^{2+} の状態にある還元型 Oxd のみが酵素活性を示す。Oxd が酸化還元酵素では無いにも関わらず、ヘムの酸化状態変化により酵素活性が制御されているのは、基質であるアルドキシムのヘム鉄への配位モードが、ヘムの酸化状態の違いにより異なるためであることが分かった。酸化型 Oxd では、アルドキシム分子中の酸素原子がヘム鉄に配位するのに対し、還元型 Oxd ではアルドキシム分子中の窒素原子がヘム鉄に配位する。このような、ヘムの酸化状態変化に伴う基質分子の配位構造変化を利用した活性制御機構は、これまでに全く例の無い、新規な機構である。酸化型 Oxd と基質であるアルドキシムが、不活性な酵素基質複合体を形成することを利用して、この不活性な酵素基質複合体の結晶化に成功した。また、このようにして得られた結晶を低温下、X線照射により還元することで、結晶状態を保ったまま、還元型 Oxd とアルドキシムの酵素基質複合体 (Michaelis complex) へと変換することが可能であった。その結果、Oxd の酵素基質複合体 (Michaelis complex) の結晶構造解析にも成功した。得られた結晶構造に基づき、本酵素反応の反応機構を明らかにすることに成功した。

B-1) 学術論文

H. SAWAI, H. SUGIMOTO, Y. KATO, Y. ASANO, Y. SHIRO and S. AONO, “X-Ray Crystal Structure of Michaelis Complex of Aldoxime Dehydratase,” *J. Biol. Chem.* **284**, 32089–32096 (2009).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Physiological role of thiolate coordination to the heme in CooA from *R. rubrum*,” 16th International Conference on Cytochrome P450, Okinawa (Japan), June 2009.

S. AONO, “Molecular oxygen regulates the enzymatic activity of a heme-containing diguanylate cyclase, HemDGC,” 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC-14), Nagoya (Japan), July 2009.

S. AONO, “Structure and function of aldoxime dehydratase containing a heme as the active center for dehydration reaction,” Symposium on Advanced Biological Inorganic Chemistry (SABIC-2009), Mumbai (India), November 2009.

H. SAWAI, H. SUGIMOTO, Y. KATO, Y. ASANO, Y. SHIRO and S. AONO, “Reaction mechanism of aldoxime dehydration revealed by X-ray crystal structure of the Michaelis complex of aldoxime dehydratase,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Nagoya (Japan), December 2009.

青野重利, 「一酸化炭素センサー機能を有する転写調節因子 CooA の構造機能相関」第82回日本生化学大会, 神戸, 2009年10月.

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–).

日本化学会東海支部常任幹事 (2009–).

学会の組織委員等

第14回国際生物無機化学会議組織委員会総務委員長 (2009).

Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations 組織委員 (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 (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).

B-10) 競争的資金

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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).

文部科学省科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究)「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費萌芽研究「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).

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

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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).

内藤記念科学振興財団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).

文部科学省科研費若手研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「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–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

近年, 酸素(O_2), 一酸化炭素(CO), 一酸化窒素(NO)などの気体分子が生理的なエフェクター分子として機能し, 遺伝子発現制御, 走化性制御, セカンドメッセンジャー(cyclic di-GMP)の合成/分解制御など様々な生理機能制御に関与していることが報告され, 気体分子の新規生理機能として大きな注目を集めている。当研究室では, これら気体分子が生理機能を発揮するために必要不可欠な気体分子センサータンパク質を研究対象とし, それらの構造機能相関ならびに機能発現機構を分子レベルで明らかにすることを目的として研究を進めている。今後は, 構造生物学的な実験手法を活用し, これら気体分子センサータンパク質のより詳細な構造機能相関解明を進めるとともに, 気体分子以外の小分子, 金属イオン等のセンサータンパク質に関する研究にも取り組みたいと考えている。

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) α 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
- b) ヒト α ラクトアルブミン変異体の結晶構造解析
- c) アミロイド形成能を持つ β_2 ミクログロブリンのフォールディング機構
- d) 単層 β シート蛋白質のフォールディング機構
- e) 大腸菌シャペロニンの GroEL のアロステリック転移
- f) GroEL/GroES 複合体の構造揺らぎと生物機能

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) 腫瘍細胞選択的細胞死活性を持つヤギ α ラクトアルブミン - 脂肪酸（オレイン酸）複合体の構造解析を，NMR を用いて行っている。蛋白質部分の構造特性はモルテン・グロビュール状態に類似している，本年は，ヤギ α ラクトアルブミン - 脂肪酸複合体とヒト α ラクトアルブミン - 脂肪酸複合体の NMR スペクトルを 920 MHz の NMR 装置を用いて測定し，解析を行った。その結果，同じ抗腫瘍活性があるにもかかわらず，ヤギとヒト α ラクトアルブミンでは脂肪酸結合部位が異なっていた。このことは，複合体の抗腫瘍活性をもたらす特定の脂肪酸結合部位が蛋白質中に存在するのではない，ということを示唆している。結合部位はヤギ及びヒト α ラクトアルブミンのモルテン・グロビュール状態において構造形成している領域と一致していたので，中間体中で疎水性凝縮した部分が結合部位となっている可能性がある。
- b) ヒト α ラクトアルブミン変異体（K1M）の結晶構造を，1.61 Å の分解能で決定した。K1M の立体構造は真正体ヒト α ラクトアルブミンの立体構造とほぼ一致していた。
- c) 前年に引き続き，透析アミロイドーシスの原因蛋白質である β_2 ミクログロブリンの複雑な巻き戻り過程を明らかにするために，巻き戻り反応をストップフロー法，実時間 NMR スペクトルを用いて解析した。その結果，天然条件下において，プロリンのシス - トランスの異性化に起因する二つの分子種が存在することが明らかとなった。このことが生体内において， β_2 ミクログロブリンが他の蛋白質に比べてアミロイド線維を形成しやすい要因であると考えられる。
- d) 単層 β シートを持つモデル蛋白質，OspA のフォールディング機構を明らかにするため，尿素による変性状態からの巻き戻り反応をストップフロー蛍光スペクトルにより調査した。巻き戻り反応は遅延相とそれに続くトリプトファン蛍光強度の減少からなる二つの指数関数的過程で表された。遅延相の存在は，巻き戻り経路上の中間体の存在を示唆しており，現在，より詳細な解析を進めている。
- e) シャペロニン GroEL の ATP により誘起されるアロステリック転移の速度過程は ATP 濃度に対して二つのシグモイドで表され，今までの結果より，これは，GroEL 上に二つの ATP 結合部位があることによる。特に二つ目のシグモイダルな ATP 濃度依存性が溶液中のカリウム・イオン（ K^+ ）濃度に大きく依存することが明らかとなった。現在，ストップフロー法を用いて GroEL（Y485W 変異体）のアロステリック転移の速度過程をさまざまな K^+ 濃度下で解析している。
- f) DMSO 停止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ために，DMSO 溶液中における GroES のアミドプロトン・シグナルの帰属を行った。現在までに 7 割の帰属が完了している。また GroES 単独での水素交換反応を測定し，溶液中での構造ゆらぎを特徴づけることに成功した。今後は，GroEL/GroES 複合体の測定を行う予定である。

B-1) 学術論文

S. TSUKAMOTO, T. YAMASHITA, Y. YAMADA, K. FUJIWARA, K. MAKI, K. KUWAJIMA, Y. MATSUMURA, H. KIHARA, H. TSUGE and M. IKEGUCHI, “Non-Native α -Helix Formation Is Not Necessary for Folding of Lipocalin: Comparison of Burst-Phase Folding between Lipocalin and β -Lactoglobulin,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **76**, 226–236 (2009).

B-3) 総説, 著書

K. KUWAJIMA, T. OROGUCHI, T. NAKAMURA, M. IKEGUCHI and A. KIDERA, “Experimental and Simulation Studies of the Folding/Unfolding of Goat α -Lactalbumin,” in *Water and Biomolecules: Physical Chemistry of Life Phenomena*, K. KUWAJIMA, Y. GOTO, F. HIRATA, M. KATAOKA, M. TERAZIMA, Eds., Springer-Verlag; Berlin & Heidelberg, pp. 13–35 (2009).

B-4) 招待講演

桑島邦博, 「 α 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はなぜ違うのか?」札幌生体高分子シンポジウム, 北海道大学・学術交流会館, 2008年12月.

桑島邦博, 「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」科研費新学術領域研究「揺らぎと生体機能」第1回公開シンポジウム, 京都テレサ, 2009年1月.

K. KUWAJIMA, “Pathway vs. funnel perspectives of protein folding,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), February–March 2009.

K. MAKABE, “Structures of β -sheet self-assembly mimics,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), February–March 2009.

T. NAKAMURA, “Folding mechanism of homologous proteins: A comparative study of goat α -lactalbumin and canine milk lysozyme,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), February–March 2009.

A. MUKAIYAMA, “Equilibrium and kinetics of the acid transition of β_2 -microglobulin,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), February–March 2009.

K. KUWAJIMA, “Folding mechanism of homologous proteins: A comparative study between α -lactalbumin and lysozyme,” 科研費特定領域研究「水と生体分子」成果取りまとめ公開シンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 2009年3月.

桑島邦博, 「相同蛋白質のフォールディング機構: α ラクトアルブミンとリゾチームの比較研究」次世代スパコンプロジェクト・ナノ分野グランドチャレンジ研究開発・ナノ統合拠点分子科学WG 連続研究会「タンパク質制御(フォールディング)」, 東京医科歯科大学, 2009年3月.

K. MAKABE, “Protein design approach for beta-sheet characterization,” JSPS Exchange Program for East Asian Young Researchers, Hokkaido University–Mahidol University Joint Symposium, Sapporo (Japan), May 2009.

桑島邦博,「大腸菌シャペロニンの構造ダイナミクスと機能発現」第9回日本蛋白質科学会年会ワークショップ「生体分子の揺らぎと機能」熊本全日空ホテル, 2009年5月.

K. KUWAJIMA, “Hydrogen-exchange kinetics of the *Escherichia coli* chaperonin complex,” Japan-Korea Symposium on Molecular Science 2009 “Chemical Dynamics in Materials and Biological Molecular Sciences,” (Asian Core Program by JSPS), Awaji Yumebutai International Conference Center, July 2009.

桑島邦博,「大腸菌シャペロニンの構造ダイナミクスと機能発現」第58高分子討論会シンポジウム「生体に学ぶセンシング, 物質輸送, 分離」熊本大学工学部, 2009年9月.

K. KUWAJIMA, “A minor component of native β_2 -microglobulin and its relationship to dialysis-related amyloidosis,” The 9th KIAS-SNU Conference on Protein Structure and Function, Seoul National University, Seoul (Korea), October 2009.

B-6) 受賞, 表彰

真壁幸樹, 2009年度日本蛋白質科学会若手奨励賞 (2009).

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-).

日本生物物理学会中部支部長 (2009-).

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 Pacific-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 Board (1993-).

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

BIOPHYSICS, Associate Editor (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

総合研究大学院大学物理科学研究科長 (2008–).

大阪大学蛋白質研究所外部評価委員 (2000, 2007).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「蛋白質一生」(公募研究) 「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).

文部科学省科研費特定領域研究「ゲノム情報科学」(公募研究) 「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).

文部科学省科研費特定領域研究「水と生体分子」(計画研究(2)) 「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).

文部科学省科研費特定領域研究「水と生体分子」(計画研究(1)) 「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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–).

文部科学省科研費新学術領域「揺らぎと生体機能」(計画研究) 「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–).

日本学術振興会科研費若手研究(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 α ラクトアルブミンが脂肪酸(オレイン酸)と複合体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。今年度の研究では, ヤギ α ラクトアルブミン-オレイン酸複合体(GAMLET)とヒト α ラクトアルブミン-オレイン酸複合体(HAMLET)のNMRスペクトル解析から, それぞれの複合体のオレイン酸結合部位を同定することができた。驚くべきことに, 同等の抗腫瘍活性を示したにもかかわらず, GAMLETとHAMLETでは

オレイン酸の結合部位が全く異なっており、ヤギ α LA に対してはカルシウム結合部位近傍に、ヒト α LA に対してはA ヘリックスとB ヘリックスの間にオレイン酸が結合していた。現在のわれわれの仮説は、GAMLET やHAMLET 複合体における蛋白質部分の役割は、オレイン酸を腫瘍細胞内に導入する「運び屋」としての役割であり、細胞死をもたらす実体はオレイン酸であるということである。しかし、HAMLET 複合体中の蛋白質はオリゴマー状態になっていて、これが細胞死をもたらすという説もあり、これらの点については今後検証が必要である。

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 溶液中におけるGroES のアミドプロトン・シグナルの帰属を行い、GroES 単独での水素交換反応を測定して溶液中での構造ゆらぎを特徴づけることに成功した。今後は、GroEL/GroES 複合体の測定を行う予定である。

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) プロテインジスルフィドイソメラーゼ (PDI) は小胞体に豊富に存在する酵素であり、ジスルフィド結合形成反応を触媒する作用を通じて他のタンパク質のフォールディングを補助する働きをしている。本酵素は a - b - b' - a' という4つのチオレドキシン様ドメインを有しており、そのうち a および a' ドメインに2つのシステイン残基を含む活性部位を配している。本酵素のシャペロン機能および酵素機能の発現メカニズムの構造基盤を解明するため、好熱カビ由来の PDI の基質認識部位であることを明らかにした b' - a' 領域を対象に NMR と X 線小角散乱 (SAXS) を利用した構造解析を行った。NMR を利用して b' と a' の立体構造を決定し、さらに両ドメインの境界領域に広がる疎水表面において基質と結合することが明らかになった。さらに、水素 - 重水素交換速度と緩和解析の結果、 a' ドメインの活性部位の酸化に伴って基質結合部位にあたる疎水領域は溶媒に露出し、 b' は高い運動性を獲得することが判明した。また、SAXS 解析により、 a' ドメインの活性部位の酸化に伴って両ドメインが離れるように構造変化が生じることが示された。以上の結果に基づいて、PDI は a' ドメインの酸化状態において b' - a' 領域の露出した疎水領域で基質を捕捉し、これを酸化するとともに、2つのドメイン空間配置を変化して基質の解離を行うという作動メカニズムを提唱した。一方、プロテアソーム活性化因子 PA28 複合体の溶液内における四次構造を明らかにするとともに、 ^{13}C 検出 NMR 法を利用した高分子量糖タンパク質の糖鎖シグナルの効率的帰属法の開発を行った。
- b) タンパク質のユビキチン化は E1 (ユビキチン活性化酵素) E2 (ユビキチン結合酵素) および E3 (ユビキチンリガーゼ) の連続的な酵素反応により引き起こされる。これまでの構造生物学研究により、E2 の活性部位と E3 の基質認識部位までの距離は約 50 Å であることが示された。この空隙においてリシン残基が E2 方向に向くように標的タンパク質が結合していると考えられている。しかしながら、標的タンパク質に形成されたポリユビキチン鎖が伸長するに従って、ユビキチン化サイトとなるリシン残基と E2 との距離は離れていくものと予想される。遠ざかるユビキチン化サイトに対して E3 - E2 複合体はどのようにしてポリユビキチン鎖の伸長を効果的に触媒しているのかはこれまで明らかではなかった。我々は、E2 の1種である UbcH5b のユビキチンと連結した状態における結晶構造解析に成功し、この問題に対して1つの解答を与えた。すなわち、本 E2 酵素は活性部位におけるユビキチンとの連結とは別に、その反対側にあたる分子表面を用いて他の UbcH5b ~ ユビキチン連結体のユビキチンと非共有結合により相互作用し、全体として巨大ならせん状の超分子を形成していることが明らかとなった。これにより、基質との距離の空隙が埋められ効率的なユビキチン修飾が実現されているというモデルを提唱した。さらに、分子生物学の実験により、このモデルを裏付ける結果を得た。
- c) 神経細胞に多く存在する GM1 ガングリオシドは細胞膜上でクラスターを形成し、シグナル伝達等の重要な生体機能を担っている。こうした現象の分子基盤を理解するためには、NMR を用いた詳細な解析が必要となる。そこで細胞膜上

の糖脂質クラスターを模倣した新規モデル化合物の開発を検討し、NMR 測定に適したナノメートルサイズのディスク状二重膜構造を有するバイセルに、GM1を組み込むことに成功した。GM1 クラスターはアルツハイマー病に関わるアミロイドβの凝集を促進することが知られており、調製した GM1 含有バイセルが同様の作用を有することも明らかにした。一方、溶液中での糖鎖の精密な構造解析を行うため、N 型糖鎖のコア構造であるジアセチルキトピオースへ常磁性金属イオンを応用したプローブを導入した。その結果、金属との相対位置に依存した糖鎖由来の NMR シグナルの変化を観測することに成功し、糖鎖の新たな立体構造情報を得られる可能性を示すことができた。

B-1) 学術論文

E. Y. PARK, M. ISHIKARIYAMA, T. NISHINA, T. KATO, H. YAGI, K. KATO and H. UEDA, “Human IgG1 Expression in Silkworm Larval Hemolymph Using BmNPV Bacmids and Its N-Linked Glycan Structure,” *J. Biotechnol.* **139**, 108–114 (2009).

M. SHIBATA-KOYAMA, S. IIDA, A. OKAZAKI, K. MORI, K. KITAJIMA-MIYAMA, S. SAITOU, S. KAKITA, Y. KANDA, K. SHITARA, K. KATO and M. SATOH, “The N-Linked Oligosaccharide at FcγRIIIa Asn-45: An Inhibitory Element for High FcγRIIIa Binding Affinity to IgG Glycoforms Lacking Core Fucosylation,” *Glycobiology* **19**, 126–134 (2009).

M. SUGIYAMA, K. HAMADA, K. KATO, E. KURIMOTO, K. OKAMOTO, Y. MORIMOTO, S. IKEDA, S. NAITO, M. FURUSAKA, K. ITOH, K. MORI and T. FUKUNAGA, “SANS Simulation of Aggregated Protein in Aqueous Solution,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **600**, 272–274 (2009).

Y. YAMAGUCHI, M. WÄLCHLI, M. NAGANO and K. KATO, “A ¹³C-Detection NMR Approach for Large Glycoproteins,” *Carbohydr. Res.* **344**, 535–538 (2009).

N. SRIWILAIJAROEN, S. KONDO, H. YAGI, P. WILAIRAT, H. HIRAMATSU, M. ITO, Y. ITO, K. KATO and Y. SUZUKI, “Analysis of N-Glycans in Embryonated Chicken Egg Chorioallantoic and Amniotic Cells Responsible for Binding and Adaptation of Human and Avian Influenza Viruses,” *Glycoconjugate J.* **26**, 433–443 (2009).

N. HOSOKAWA, Y. KAMIYA, D. KAMIYA, K. KATO and K. NAGATA, “Human OS-9, a Lectin Required for Glycoprotein Endoplasmic Reticulum-Associated Degradation, Recognizes Mannose-Trimmed N-Glycans,” *J. Biol. Chem.* **284**, 17061–17068 (2009).

M. OGATA, M. NAKAJIMA, T. KATO, T. OBARA, H. YAGI, K. KATO, T. USUI and E. Y. PARK, “Synthesis of Sialoglycopolyptide for Potentially Blocking Influenza Virus Infection Using a Rat α2,6-Sialyltransferase Expressed in BmNPV Bacmid-Injected Silkworm Larvae,” *BMC Biotechnol.* **9**:54 (2009).

T. DOJIMA, T. NISHINA, T. KATO, T. UNO, H. YAGI, K. KATO and E. Y. PARK, “Comparison of the N-Linked Glycosylation of Human β1,3-N-Acetylglucosaminyltransferase 2 Expressed in Insect Cells and Silkworm Larvae,” *J. Biotechnol.* **143**, 27–33 (2009).

S. THONGRATSAKUL, T. SONGSERM, C. POOLKHET, S. KONDO, H. YAGI, H. HIRAMATSU, M. TASHIRO, H. OKADA, K. KATO and Y. SUZUKI, “Determination of N-Linked Sialyl-Sugar Chains in the Lungs of Domestic Cats and Dogs in Thailand Susceptible to the Highly Pathogenic Avian Influenza Virus (H5N1),” *Open Glycoscience* **2**, 28–36 (2009).

- K. SASAKI, M. KAJIKAWA, K. KUROKI, T. MOTOHASHI, T. SHIMOJIMA, E. Y. PARK, S. KONDO, H. YAGI, K. KATO and K. MAENAKA, “Silkworm Expression and Sugar Profiling of Human Immune Cell Surface Receptor, KIR2DL1,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **387**, 575–580 (2009).
- T. KOHNO, Y. NAKANO, N. KITOH, H. YAGI, K. KATO, A. BABA and M. HATTORI, “C-Terminal Region-Dependent Change of Antibody-Binding to the Eighth Reelin Repeat Reflects the Signaling Activity of Reelin,” *J. Neurosci. Res.* **87**, 3043–3053 (2009).
- H. DAN, Y. KAMIYA, K. TOTANI, D. KAMIYA, N. KAWASAKI, D. YAMAGUCHI, I. MATSUO, N. MATSUMOTO, Y. ITO, K. KATO and K. YAMAMOTO, “Sugar-Binding Activity of the MRH Domain in ER α -Glucosidase II β Subunit Is Important for Efficient Glucose Trimming,” *Glycobiology* **19**, 1127–1135 (2009).
- M. UTSUMI, Y. YAMAGUCHI, H. SASAKAWA, N. YAMAMOTO, K. YANAGISAWA and K. KATO, “Up-and-Down Topological Mode of Amyloid β -Peptide Lying on Hydrophilic/Hydrophobic Interface of Ganglioside Clusters,” *Glycoconjugate J.* **26**, 999–1006 (2009).
- M. SUGIYAMA, E. KURIMOTO, Y. MORIMOTO, H. SAHASHI, E. SAKATA, K. HAMADA, K. ITOH, K. MORI, T. FUKUNAGA, Y. MINAMI and K. KATO, “Assembly State of Proteasome Activator 28 in an Aqueous Solution as Studied by Small-Angle Neutron Scattering,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 124802 (2009).

B-3) 総説，著書

- 加藤晃一，「核磁気共鳴(NMR)でわかる糖鎖のはたらき」，「第3の生命鎖 糖鎖の謎が今，解る」古川鋼一編，クバプロ，158–167 (2009)。
- 神谷由紀子，加藤晃一，「糖鎖認識を介した糖タンパク質の細胞内運命の決定機構」，*生物物理* **49**, 62–69 (2009)。
- 矢木-内海真穂，加藤晃一，「超高磁場NMR分光法と多次元HPLC法による構造糖鎖生物学への体系的アプローチ」，*化学と生物* **47**, 261–268 (2009)。
- Y. KAMIYA, D. KAMIYA, R. URADE, T. SUZUKI and K. KATO, “Sophisticated Modes of Sugar Recognition by Intracellular Lectins Involved in Quality Control of Glycoproteins,” *Glycobiology Research Trends*, G. Powell and O. McCabe, Eds., NOVA Science Publishers, 27–40 (2009)。
- H. YAGI and K. KATO, “Multidimensional HPLC Mapping Method for the Structural Analysis of Anionic N-Glycans,” *Trends Glycosci. Glycotech.* **21**, 95–104 (2009)。
- 加藤晃一，坂田絵理，矢木宏和，「分子細胞生物学の研究手法の多様性3——構造生物学：低温電子顕微鏡法，X線結晶構造解析，NMR分光法——」，「医学のための細胞生物学」永田和宏，塩田浩平編，南山堂，261–265 (2009)。
- 古川鋼一，遠藤玉夫，岡 昌吾，本家孝一，加藤 晃一，編集，「糖鎖情報の独自性と普遍性」，共立出版 (2009)。
- Y. C. LEE and K. KATO, Eds., “Multi-dimensional HPLC Mapping Method,” *Trends in Glycosci. Glycotech.*, **Vol.21**, FCCA (Forum: Carbohydrates Coming of Age) (2009)。
- R. Jefferis (加藤晃一訳)「健常時と病態におけるヒトIgGのグライコフォーム」，*Trends Glycosci. Glycotech.* **21**, 105–117 (2009)。

B-4) 招待講演

- K. KATO, “A Systematic Approach for Structural Glycobiology,” 96th Indian Science Congress, Shillong (India), January 2009.

加藤晃一, 山口拓実, 神谷由紀子, 「超高磁場NMRによるタンパク質・複合糖質の動的・高次構造解析」新学術領域研究「揺らぎが機能を定める生命分子の科学」第1回公開シンポジウム, 京都, 2009年1月.

K. KATO, “Structural Glycomics by Ultra-high Field NMR and Sugar Library Approaches,” Bangladesh Chemical Congress 2008, Dhaka (Bangladesh), January 2009.

K. KATO, “NMR (Chemistry/Biochemistry),” 3rd Annual Symposium of Japanese-French Frontier of Science, Hayama (Japan), January 2009.

K. KATO, “NMR and sugar library approaches to structural glycobiology,” Academia Sinica Lecture, Taipei (Taiwan), February 2009.

K. KATO, “NMR approaches to structural glycobiology,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

Y. KAMIYA, D. KAMIYA, M. NISHIO and K. KATO, “Molecular basis of fate-determination of glycoproteins governed by the sugar-recognizing proteins in cells,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

M. YAGI, Y. YAMAGUCHI, H. SASAKAWA, N. YAMAMOTO, K. YANAGISAWA and K. KATO, “Ultra-high field NMR analyses of amyloid β -peptide lying on hydrophilic/hydrophobic interface of GM1 micelles,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

K. KATO, “Stable-isotope-assisted Structural Analyses of Post-translationally Diversified Proteins,” ATI International Forum 2009 “Protein Structure Determination and Applications,” Tokai (Japan), March 2009.

K. KATO, “Ultra-high field NMR approaches to dynamical structures of proteins hard to deal with,” Joint International Open Symposium Molecular Science of Fluctuations toward Biological, Functions and Chemistry of Biological Processes Created by Water and Biomolecules, Okazaki (Japan), March 2009.

加藤晃一, 「原始の囁きに耳を澄まし, 分子の生き様を見る」自然科学研究機構シンポジウム「科学的発見とは何か『泥沼』から突然『見晴らし台』へ」東京国際フォーラム, 東京, 2009年3月.

加藤晃一, 「多次元HPLC法およびNMR法による糖鎖解析技術」抗体/バイオ医薬品開発に向けた分析手法・バリデーション, 東京, 2009年4月.

加藤晃一, 「タンパク質による糖鎖認識のダイナミクス」第9回日本蛋白質科学会年会, 熊本, 2009年5月.

K. KATO, “Structural and Molecular Basis of Glycoprotein-fate Determination in Cells,” Seminare am Biozentrum, Basel (Switzerland), June 2009.

K. KATO, “Structural Glycobiology by NMR and Sugar Library Approaches,” Seminar at ETH, Zurich (Switzerland), June 2009.

加藤晃一, 「構造グライコミクスの産業展開」理研NMR利用者懇談会第2回総会・講演会, 横浜, 2009年7月.

加藤晃一, 「アミロイド β とガングリオシドクラスターの相互作用の超高磁場NMR解析」大阪大学蛋白質研究所セミナー「蛋白質立体構造を基盤とするプリオン現象の解明と制御」吹田, 2009年7月.

加藤晃一, 「糖鎖構造解析の体系的戦略: プロファイリングから3次元構造解析まで」2009分析展JAIMAコンファレンス「糖鎖新技術が開拓する未踏のバイオ分野とバイオシミラー」幕張, 2009年9月.

加藤晃一, 「NMRを利用したタンパク質・複合糖質の揺らぎの検出とその機能関連の探査」新学術領域研究「揺らぎが機能を定める生命分子の科学」平成21年度合同班会議, 阿蘇, 2009年9月.

加藤晃一,「免疫グロブリンFc領域を舞台とする構造生物学」よこはまNMR構造生物学研究会第38回ワークショップ「抗体医薬」横浜, 2009年10月.

加藤晃一,「糖鎖構造生物学の体系的戦略と産業展開」千里ライフサイエンス新適塾「未来創薬への誘い」第8回会合, 豊中, 2009年10月.

K. KATO, “Structural Glycobiology by NMR and Sugar Library Approaches,” 3rd APNMR 35th KMRS Joint Conference, Jeju-City (Korea), October 2009.

K. KATO, “Development and application of strategic methodology of structural glycobiology,” 第8回統合バイオサイエンスシンポジウム, 掛川, 2009年11月.

加藤晃一,「糖鎖によるタンパク質社会の秩序維持」GlycoTOKYO 2009 シンポジウム, 東京, 2009年11月.

加藤晃一,「超高磁場核磁気共鳴で見えてきた! 役割分担として働く“社会人”タンパク質」日本科学未来館シンポジウム「身体の中のにぎやかな世界～ライブイメージング技術で見えてきた,細胞たちの働く姿～」東京, 2009年11月.

K. KATO, “Stable-isotope-assisted NMR approaches to structural glycomics,” 20th International Symposium on Glycoconjugates, San Juan (Puerto Rico), November 2009.

K. KATO, “Structural basis for the functional mechanisms of the proteins involved in the ubiquitin-proteasome system,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nagoya (Japan), December 2009.

B-5) 特許出願

特願 2009-057080,「残余双極子相互作用の解析方法及び残余双極子相互作用解析用試薬」藤田 誠,佐藤宗太,諸原理,加藤晃一,山口芳樹(国立大学法人東京大学,大学共同利用機関法人自然科学研究機構,独立行政法人理化学研究所) 2009年.

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).

西尾美穂,第73回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本バイオイメージング学会 評議員 (1995–).

日本生化学会 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).

NPO バイオものづくり中部 理事 (2008–).

文部科学省,学術振興会,大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2009–).

日本学術振興会先端科学シンポジウム事業委員会 プランニング・グループ・メンバー (2009–).

学会誌編集委員

Open Glycoscience, Editorial board member (2008–).

Glycoconjugate Journal, Editorial board member (2009–).

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

お茶の水女子大学，客員教授，2006年6月–.

名古屋市立大学薬学部，大学院薬学研究科，特任教授，2008年4月–.

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」2009年.

名古屋市立大学大学院薬学研究科，「創薬生命科学共通科目 生命分子薬学」2009年.

名古屋大学大学院工学研究科，学位審査委員，2009年2月.

理化学研究所，客員研究員，2009年4月–.

B-10) 競争的資金

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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「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).

文部科学省科研費特定領域研究「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).

科学技術振興機構ブラザ育成研究調査,「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).

文部科学省科研費特定領域研究「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).

日本学術振興会科研費萌芽研究,「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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費新学術領域研究「揺らぎが機能を定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連関の探査」加藤晃一 (2008年-).

日本学術振興会科研費基盤研究(B)「ポスト小胞体品質管理における細胞内レクチンの分子認識と超分子形成の構造基盤の解明」加藤晃一 (2009年-).

日本学術振興会科研費若手研究(スタートアップ)「オリゴ糖鎖ナノクラスターの精密構築と生体分子認識機構の解明」山口拓実 (2009年-).

日本学術振興会科研費若手研究(スタートアップ)「細胞内レクチンとCa 結合タンパク質との連携による生体機能発現の分子基盤の探究」神谷由紀子 (2009年-).

B-11) 産学連携

協和発酵キリン(株)抗体研究所,「ヒトIgG1 とヒトFc γ 受容体 IIIa との結合状態の構造解析」加藤晃一 (2009年).

味の素(株)ライフサイエンス研究所,「味覚変調蛋白質の立体構造形成と機能発現に関する研究」加藤晃一 (2009年).

(株)豊田中央研究所,「耐熱性カピプロテインジスルフィドイソメラーゼのNMRによる高次構造解析」加藤晃一 (2009年).

大陽日酸(株)「タンパク質の安定同位体標識技術の開発」加藤晃一 (2009年).

(株)グライエンス,取締役兼科学技術顧問として研究開発連携,加藤晃一 (2009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。酵母変異体を利用して、均一にあるいは選択的に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。特に、小胞体とゴルジ体間の糖タンパク質輸送にかかわる分子間の動的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、化学的に設計した糖鎖クラスター上でのA β の分子間相互作用および糖鎖間の相互作用をNMR を利用して捉え、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、神経系における糖鎖機能の解明のために、キシロース転移酵素の候補遺伝子をノックアウトしたマウスの系統的な表現型解析を実施する。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) 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 π カチオンラジカル錯体は，軸位に配位する配位子により酸素添加反応の反応性が大きく変化する。反応性を制御する機構を解明するため，オキソ鉄 4 価ポルフィリン π カチオンラジカル錯体の種々の物理化学的性質と反応速度の相関を検討した。その結果，反応性を制御する因子の解明に成功した。この結果から，軸配位子によりいかにして制御されているかを解明できた。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。昨年度の研究で，マンガンイオンが 3 価から 4 価に酸化されると，サレン骨格が不斉歪みを起こすことを見出した。本年度はさらに，このサレン配位子の不斉歪みが，どのように誘起されているかを検討した。種々の軸配位子をもつ不斉サレンマンガン 4 価錯体を合成し，結晶構造や溶液中の構造を CD スペクトルから調べた。その結果，軸配位子の配位力の強さが，不斉歪みを制御する因子であることを見出した。
- 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。亜硝酸還元酵素には，銅型とヘム型の 2 種類が存在することが知られている。昨年度までの銅型酵素の研究をさらに発展させるため，ヘム型亜硝酸還元酵素の研究を行った。ヘム型亜硝酸還元酵素は，ヘム d_1 と呼ばれる特殊なヘムを活性部位にもつ。このヘム d_1 と酵素機能の関わりを反応中間体モデル錯体から研究した。ヘム，クロリン，ヘム d_1 から鉄 2 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ヘム d_1 は，ヘムの還元過程，亜硝酸イオンの結合過程を非常に大きく促進するが，鉄に配位した亜硝酸イオンのプロトン化過程は他のヘムより遅いことが明らかとなった。この結果は，ヘム型亜硝酸還元酵素ではプロトン化活性は銅型酵素と比較して十分に確保できているので，よりエネルギーを効率よく節約するためヘム d_1 を利用していることが示唆された。
- c) 金属酵素と強く結合するシアニイオンをプローブとした金属酵素の構造・機能測定法の開発を行った。我々はこれまで，ヘムタンパク質に結合したシアニイオンの ^{13}C ， ^{15}N NMR シグナルがヘム近傍の構造や水素結合ネットワークを検索する優れたプローブであることを明らかにした。本年度は，この手法をペルオキシダーゼの変異体に適応した。2 種類のペルオキシダーゼについて，ヘム近傍のアミノ酸を置換したさまざまな変異体を作成し，水素結合ネットワークと酵素機能の関わりを研究した。作成した変異体のシアニイオンの ^{13}C ， ^{15}N NMR を測定した結果，各アミノ酸残基が作る水素結合ネットワークの仕組みを解明することができた。さらに各変異体の酵素活性との比較から，ヘム近傍の保存されたアミノ酸残基が機能発現でどのような役割をもつかを解明することができた。

B-1) 学術論文

T. KURAHASHI, M. HADA and H. FUJII, “Critical Role of External Axial Ligands in Chirality Amplification of *trans*-Cyclohexane-1,2-diamine in Salen Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12394–12405 (2009).

A. J. MCGOWN, W. D. KERBER, H. FUJII and D. P. GOLDBERG, “Catalytic Reactivity of a Meso-N-Substituted Corrole and Evidence for a High-Valent Iron–Oxo Species,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 8040–8048 (2009).

A. TAKAHASHI, T. KURAHASHI and H. FUJII, “Effect of Imidazole and Phenolate Axial Ligands on the Electronic Structure and Reactivity of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complexes: Drastic Increase in Oxo-Transfer and Hydrogen Abstraction Reactivities,” *Inorg. Chem.* **48**, 2614–2625 (2009).

D. NONAKA, H. WARIISHI and H. FUJII, “Paramagnetic ^{13}C and ^{15}N NMR Analyses of Cyanide($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$)-Ligated Ferric Peroxidases: The Push-Effect, not Pull-Effect, Modulates the Compound I Formation Rate,” *Biochemistry* **48**, 898–905 (2009).

T. SATO, S. NOZAWA, K. ICHIYANAGI, A. TOMITA, M. CHOLLET, H. ICHIKAWA, H. FUJII, S. ADACHI and S. KOSHIHARA, “Capturing Molecular Structural Dynamics by 100 ps Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Synchrotron Radiat.* **16**, 110–115 (2009).

A. TAKAHASHI, Y. OHBA, S. YAMAUCHI and H. FUJII, “ENDOR Study of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complexes as Models for Compound I of Heme Enzymes,” *Chem. Lett.* **38**, 68–69 (2009).

B-4) 招待講演

H. FUJII, “Reaction Mechanism and Molecular Mechanism of Copper-Containing Nitrite Reductase,” Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2009.

H. FUJII, “Axial Ligand Effect on Reactivity and Electronic Structure of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complex,” International Symposium on Picobiology, Hyogo (Japan), March 2009.

H. FUJII, “Functional Role of Heme d_1 in Catalytic Nitrite Reduction by Heme-Containing Nitrite Reductase,” International Conference on Bioinorganic Chemistry, Nagoya (Japan), July 2009.

H. FUJII, “Functional Role of Heme d_1 in Catalytic Nitrite Reduction by Heme-Containing Nitrite Reductase,” International Workshop on Metalloprotein Functions, Hyogo (Japan), July 2009.

H. FUJII, “Electronic Structure and Reactivity of Heme Complexes and Heme Proteins,” RIKEN Symposium—Molecular Ensemble 2009, Saitama (Japan), December 2009.

B-8) 大学での講義，客員

兵庫県立大学大学院生命理学研究科，客員准教授，2007年2月－.

B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(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).

文部省科研費重点領域研究(公募研究)「生体金属分子科学」 ^{17}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).

科研費基盤研究(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).

科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究「配位空間」(公募研究)「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，赤外反射吸収分光（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) XeF₂ 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の発見を受け，2009 年度は，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作成への応用を進め論文（*J. Synchrotron Radiat.*）として報告した。実験研究は 2009 年度で終了しビームラインを解体した。2010 年度は開発したマイクロ流路の神経細胞ネットワークへの応用研究に重点をおいて進める。
- 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，SiO₂/Si 表面上および単原子ステップ TiO₂ 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 TiO₂ 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，TiO₂ 基板上での拡散係数が SiO₂ 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，TiO₂ 上で働く大きなファンデルワールス力によって TiO₂ 上の PC 二重膜が SiO₂ 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。
- c) 我々の開発した培養型プレーナーパッチクランプ素子は，現在電気生理学分野で用いられているピペットパッチクランプ法で不可能とも言える，長期間の経過観測，多点測定，ができるという特徴を有する。特に多点測定については，脳高次機能を物理化学の視点で研究する上で，非常に有用と考える。此の視点に立って，2009 年度は，パタン化した細胞外マトリックスの利用による，長時間（9 時間）観察の成功，多チャンネル素子開発のための要素技術開発（プラスチック基板の開発）を進めた。2010 年度は，多チャンネル素子の完成と，その応用に重点をおいて進める。特に応用は，長時間観察の特性を生かし，これまで調べられていない，細胞内電流の計測によるシナプス形成の経過観察を目指す。

B-1) 学術論文

T. ASANO, T. NAKAMURA, A. WAKAHARA and T. URISU, “Noise Property of Incubation Type Planar Ion Channel Biosensor,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 027001 (4 pages) (2009).

T. OKAZAKI, T. INABA, Y. TATSU, R. TERO, T. URISU and K. MORIGAKI, “Polymerized Lipid Bilayers on Solid Substrate: Morphologies and Obstruction of Lateral Diffusion,” *Langmuir* **25**, 345–351 (2009).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

R. TERO, T. UJIHARA and T. URISU, “Shape Transformation of Adsorbed Vesicles on Oxide Surfaces: Effect of Substrate Material and Photo-Irradiation,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **34**, 183–188 (2009).

T. UJIHARA, S. SUZUKI, Y. YAMAUCHI, R. TERO and Y. TAKEDA, “Local Condensation of Artificial Raft Domains under Light Irradiation in Supported Lipid Bilayer of Psm-Dopc-Cholesterol System,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **34**, 179–182 (2009).

Y. YAMAUCHI, T. UJIHARA, R. TERO and Y. TAKEDA, “Effects of Applied Voltage on the Size of Phase-Separated Domains in Dmps-Dopc Lipid Binary Bilayers Supported on SiO₂/Si Substrates,” *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **34**, 217–220 (2009).

B-3) 総説，著書

宇理須恒雄, 「学術としてのバイオインターフェイス」*表面科学* **30**, 189–189 (2009).

手老龍吾, 「酸化物基板表面上での人工細胞膜の形成と構造評価」*Colloid & Interface Communication*, **34**, 19–22 (2009).

古川一暁, 並河英紀, 村越 敬, 森垣憲一, 手老龍吾, 「支持膜～固体表面に支持した脂質二重膜～」*表面科学* **30**, 207–218 (2009).

B-4) 招待講演

手老龍吾, 「平面脂質二重膜の構造・物性への表面力場および光照射の影響」第62回コロイドおよび界面化学討論会, 岡山理科大学, 岡山, 2009年9月.

手老龍吾, 「支持脂質二重膜の相分離と一分子観察」第31回日本バイオマテリアル学会大会, 京都府民総合交流プラザ, 京都, 2009年11月.

B-5) 特許出願

特願 2009-079411, 「細胞光応答制御用基板, 細胞光応答制御装置, 細胞光応答検出装置, 細胞光応答制御方法及び細胞光応答検出方法」宇理須恒雄, 宇野秀隆, 浅野豪文(大学共同利用機関法人自然科学研究機構) 2009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・自由電子レーザプロセス技術調査専門委員会委員 (1997–1999).

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

日本原子力研究所, 研究嘱託 (1998.4–2002.3).

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

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

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998–1999).

佐賀県シンクロ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–).

日本ナノメディシン交流協会会長 (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 23rd, 24th, 25th 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).
Pacifichem 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 (2004–2006).
日本表面科学会出版委員 (2005.6–2007.5).

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).
科研費基盤研究(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).
文部科学省科研費特定領域研究(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).
文部科学省科研費特定領域研究(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).
文部科学省科研費特定領域研究(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).
日本学術振興会科研費基盤研究(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).
科学技術振興機構CREST研究, 「光神経電子集積回路開発と機能解析応用」宇理須恒雄 (2009年10月–2015年3月).
(財)ロスメトロ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).
文部科学省科研費若手研究(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).
文部科学省科研費若手研究(A), 「固液界面の脂質二重膜に形成される非平衡・非対称ドメイン内部での分子挙動の解明」手老龍吾, (2009年–2010年).

文部科学省科研費特定領域研究(公募研究)「外場が誘起する脂質二重膜の非平衡相分離挙動の解明」手老龍吾, (2009年-2010年).

文部科学省科研費新学術領域研究(研究領域提案型)(公募研究)「脂質膜の過渡的相分離過程における構造・物性とその機構」手老龍吾, (2009年-2010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開始し, 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ベータ($A\beta$)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, イオンチャンネルバイオセンサー素子内に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, というブレイクスルーがあった。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。2009年度は本イオンチャンネルバイオセンサーが「長期間経過観察が可能, 多チャンネル観測が可能」という, 当該分野において従来に無い新しい重要な特性を有することを実証できた。これにより, 2010年度は分子研における最後の1年として, 多(16)チャンネル神経細胞ネットワーク素子を完成し, シナプス形成の経過観察というこれまでなされたことの無い実験に挑戦したいと考えている。また, 2009年度は助教の手老が一分子蛍光観察の装置を完成した。2010年度は, この装置を用い平面脂質二重膜への新しい応用を展開する。

古 谷 祐 詞 (准教授) (2009 年 3 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，生体分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 全反射赤外分光法による膜タンパク質とイオンとの相互作用の研究
- b) 時間分解赤外分光法によるバクテリオロドプシンのタンパク質内水素結合変化の実時間計測
- c) 急速溶液混合法と時間分解赤外分光法を組み合わせた膜タンパク質の構造変化解析法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 膜タンパク質は，細胞膜に存在し，細胞外と細胞内とを橋渡しする重要な役割を担っている。特にイオン輸送タンパク質は，電気信号の発生，電気化学ポテンシャルの形成など生体にとって非常に重要な役割を担っている。膜タンパク質分子とイオンとの相互作用を，タンパク質の分子振動変化として観測するのに，全反射 (ATR) 赤外分光法は有効である。9 回反射型 ATR 結晶に 5 μ L (タンパク質濃度は 1 mg/ml 程度) を滴下し，乾燥後に任意の緩衝液を流すことで，様々な膜タンパク質のイオン交換誘起赤外差スペクトルの計測を実現している。これまでに，塩化物イオン結合部位を持つファラオニスフォロドプシンの計測について *Biochemistry* 誌に発表し，光反応サイクル中におけるイオン脱着や，それに伴う Asp193 のプロトン化状態の変化を報告した。他のカリウムイオンチャネル KcsA や ATP 駆動型 Na⁺ 輸送タンパク質 (V-ATPase) についても論文準備中である。これらの研究は前任地の名古屋工業大学神取研究室でなされたが，分子科学研究所においても引き続き研究を進めている。
- b) ロドプシンは発色団レチナールを結合し，その光異性化反応によりタンパク質の構造を変化させ，光情報を伝達したり，プロトンやイオンを輸送したりする機能を持つ。これまでにバクテリオロドプシン内部に存在する水分子の O-H 伸縮振動を実時間で捉えることに成功しているが (V. A. Lorenz-Fonfria *et al.*, *Biochemistry* 47, 4071–81 (2008))，水の吸収のピークにあたる水素結合を形成している振動数領域でのデータは得られていない。分子科学研究所に赴任した際に，新規に Bruker 社製 VERTEX80 を導入し，試料室や試料ホルダーを改造することで，レーザー光誘起の時間分解赤外分光計測系を立ち上げた。さらに重水と重水素化グリセロールの混合液 (10% v/v) を利用することで，重水素に置換される親水的な領域 (O-D 伸縮振動領域) および疎水的な領域 (O-H 伸縮振動領域) の赤外吸収スペクトル変化を 12.5 μ s の時間分解能で計測することに成功した。最初のプロトン移動が起きる M 中間体だけでなく，これまで情報の乏しい最終中間体 O についても，水素結合変化の詳細な情報が，時間軸を含めて，得られるものと期待している。
- c) 助教の木村哲就氏が 2009 年 12 月に赴任し，a) の課題をさらに発展させるべく，急速溶液混合法 (ストップフロー法および連続混合法) と赤外分光法を組み合わせた新規計測法の開発を行っている。膜タンパク質のイオン結合に伴う構造変化を実時間で捉える挑戦的な試みである。現在，急速溶液混合法の組込方法について議論し，装置の設計に取りかかっている段階である。

B-1) 学術論文

Y. KITADE, Y. FURUTANI, N. KAMO and H. KANDORI, "Proton Release Group of *pharaonis* Phoborhodopsin Revealed by ATR-FTIR Spectroscopy," *Biochemistry* 48, 1596–1603 (2009).

Y. FURUTANI, H. KANDORI, M. KAWANO, K. NAKABAYASHI, M. YOSHIZAWA and M. FUJITA, “In Situ Spectroscopic, Electrochemical, and Theoretical Studies on the Photoinduced Host–Guest Electron Transfer that Precedes Unusual Host-Mediated Alkane Photooxidation,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 4764–4768 (2009).

T. MIZUNO, K. SUZUKI, T. IMAI, Y. KITADE, Y. FURUTANI, M. KUDOU, M. ODA, H. KANDORI, K. TSUMOTO and T. TANAKA, “Manipulation of the Protein-Complex Function by Using an Engineered Heterotrimeric Coiled-coil Switch,” *Org. Biomol. Chem.* **7**, 3102–3111 (2009).

D. SUZUKI, Y. FURUTANI, K. INOUE, T. KIKUKAWA, M. SAKAI, M. FUJII, H. KANDORI, M. HOMMA and Y. SUDO, “Effects of Chloride Ion Binding on the Photochemical Properties of *Salinibacter* Sensory Rhodopsin I,” *J. Mol. Biol.* **392**, 48–62 (2009).

A. KAWANABE, Y. FURUTANI, K. -H. JUNG and H. KANDORI, “Engineering an Inward Proton Transport from a Bacterial Sensor Rhodopsin,” *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16439–16444 (2009).

Y. SUDO, A. OKADA, D. SUZUKI, K. INOUE, H. IRIEDA, M. SAKAI, M. FUJII, Y. FURUTANI, H. KANDORI and M. HOMMA, “Characterization of Signaling Complex Composed of Sensory Rhodopsin I and Its Cognate Transducer Protein from the Eubacterium *Salinibacter ruber*,” *Biochemistry* **48**, 10136–10145 (2009).

Y. SUDO, Y. KITADE, Y. FURUTANI, M. KOJIMA, S. KOJIMA, M. HOMMA and H. KANDORI, “Interaction between Na⁺ Ion and Carboxylates of the PomA–PomB Stator Unit Studied by ATR-FTIR Spectroscopy,” *Biochemistry* **48**, 11699–11705 (2009).

B-4) 招待講演

古谷祐詞, 「赤外分光法による膜タンパク質の機能発現機構の解析～セルセンサー, チャネル, トランスポーターへの適用～」
東工大・資源研セミナー, 東工大資源研, 長津田, 2009年1月.

Y. FURUTANI and H. KANDORI, “FTIR Studies on Molecular Mechanism of Light Reception and Signal Transduction in Sensory Rhodopsins,” India-Japan Workshop on Frontiers in Molecular Spectroscopy and Theory, Kolkata (India), March 2009.

Y. FURUTANI and H. KANDORI, “ATR-FTIR Spectroscopy for Investigating Interaction Changes upon Binding of Ions to Transmembrane Proteins,” First World Congress of International Academy of Nanomedicine (IANM), Sanya (China), June 2009.

古谷祐詞, 「赤外分光法による膜タンパク質の機能発現に伴う構造変化解析」第49回分子科学若手の会夏の学校, もみのき森林公園, 広島県廿日市市, 2009年8月.

古谷祐詞, 神取秀樹, 「KcsA チャネルに対する赤外分光の狙い「は達成されたのか?」特定領域研究「高次系分子科学」第7回ミニ公開シンポジウム, 越前(越前町生涯学習センター越前分館) 2009年8月–9月.

Y. FURUTANI, “Interaction between membrane protein and ions characterized by ATR-FTIR spectroscopy,” 47th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, ASTY Tokushima, Tokushima (Japan), October–November 2009.

Y. FURUTANI, “Stimulus-Induced Difference FTIR Spectroscopy for Archaeal-Type Rhodopsins,” 2nd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Symposion Hall, Nagoya University, Nagoya (Japan), December 2009.

B-6) 受賞，表彰

古谷祐詞, 平成19年度名古屋工業大学職員褒賞優秀賞 (2007).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

生物物理中部地区編集委員 (2007, 2010).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究 (スタートアップ)「ATR-FTIR 分光法によるロドプシンのタンパク質間相互作用の解析」古谷祐詞 (2006年).

文部科学省科研費特定領域研究「革新的ナノバイオ」(公募研究)「光駆動プロトンポンプの動作機構の解明」古谷祐詞 (2007年–2008年).

文部科学省科研費特定領域研究「細胞感覚」(公募研究)「古細菌型ロドプシンの新奇情報伝達機構の解明」古谷祐詞 (2007年–2008年).

文部科学省科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究)「孤立ナノ空間に形成された水クラスターの水素結合ダイナミクス解析」古谷祐詞 (2008年–2009年).

文部科学省科研費特定領域研究「革新的ナノバイオ」(公募研究)「光駆動イオン輸送蛋白質の動作機構の解明」古谷祐詞 (2009年–2010年).

文部科学省科研費特定領域研究「細胞感覚」(公募研究)「古細菌型ロドプシンの新奇情報伝達機構の解明と光応答性カリウムチャネルの開発」古谷祐詞 (2009年–2010年).

C) 研究活動の課題と展望

タンパク質の機能発現に関係する構造変化を赤外分光法で捉える手法は，光を反応のトリガーとして使える光受容タンパク質において発展してきた。これまでロドプシンを中心として，光反応中間体を低温で安定化することで，精密な光誘起赤外差スペクトルを計測し，4000–1800 cm^{-1} の領域に現れる水素結合ドナー (N–H や O–H 基) の伸縮振動の情報から，様々な機能発現に重要な構造変化を見いだしてきた。今後，これらの手法を時間分解計測に発展させることで，低温で安定化できない過渡的な中間体の水素結合変化の情報を得ることを目指す。また，光に応答しないタンパク質についても，液中での計測が容易な全反射法 (ATR 法) を利用することで，イオンや化合物の結合による赤外スペクトル変化を計測し，様々な膜タンパク質における機能発現機構を明らかにすることを目指す。特に急速溶液混合法と赤外分光法を組み合わせた手法を発展させることで，微細な赤外吸収スペクトル変化 (0.001 程度以下の吸光度変化) を実時間で計測し，膜タンパク質が機能する過程でダイナミックに変化する姿を捉えたいと考えている。

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, Y. MATSUURA, T. ARAKAWA and Y. M. A. YAMADA, “Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with a Chiral Palladium Catalyst Supported on an Amphiphilic Resin,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **48**, 2708–2710 (2009).

Y. M. A. YAMADA, T. ARAKAWA, H. HOCKE and Y. UOZUMI, “An Amphiphilic Resin-Dispersion of Nanoparticles of Platinum (ARP-Pt): A Highly Active and Recyclable Catalyst for the Aerobic Oxidation of a Variety of Alcohols in Water,” *Chem. –Asian. J.* **4**, 1092–1098 (2009).

Y. M. A. YAMADA, K. TORII and Y. UOZUMI, “Oxidative Cyclization of Alkenols with Oxone Using a Miniflow Reactor,” *Beilstein J. Org. Chem.* **5**, 1–5 (2009).

T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Aquacatalytic Aerobic Oxidation of Benzylic Alcohols with a Self-Supported Bipyridyl-Palladium Complex,” *Chem. Lett.* **38**, 902–903 (2009).

Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Development of an Amphiphilic Resin-Dispersion of Nanopalladium and Nanoplatinum Catalysts: Design, Preparation, and Their Use in Green Organic Transformations,” *Chem. Rec.* **9**, 51–65 (2009).

Y. M. A. YAMADA, T. WATANABE, K. TORII and Y. UOZUMI, “Catalytic Membrane-Installed Microchannel Reactors for One-Second Allylic Arylation,” *Chem. Commun.* 5594–5596 (2009).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Catalyst Immobilization Via Molecular Convolution,” MPG RIKEN CONFERENCE ON INTERDISCIPLINARY COOPERATION,” Munich (Germany), January 2009.

Y. UOZUMI, “Development of Micro-Flow Reaction Devices Bearing Polymeric Catalyst Membranes,” Microwave and Flow Chemistry Conference 2009, Jolly Beach (Antigua), January 2009.

Y. UOZUMI, “CATALYTIC MEMBRANE-INSTALLED MICROCHANNEL REACTORS FOR INSTANTANEOUS CROSS-COUPPLING REACTIONS,” 13th International IUPAC Conference on Polymer and Organic Chemistry, Montreal (Canada), July 2009.

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Aquacatalysis toward Ideal Organic Synthesis,” The University of Reading Additional Seminar, Whitenights (U.K.), July 2009.

Y. UOZUMI, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution,” JSPS Asian CORE Program China-Japan Joint Symposium, Sapporo (Japan), August 2009.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Catalytic Organic Transformations in Water with Amphiphilic Resin-Supported Complexes,” The 4th International Conference of Concerto Catalysis, Sapporo (Japan), August 2009.

Y. UOZUMI, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution,” 4th International Workshop on Chemistry, Polymer, Chemical Technology and Biotechnology for a Sustainable Future,” Delft (Netherland), September 2009.

魚住泰広, 「高分子担持錯体による水中触媒的不斉合成」第26回有機合成化学セミナー, 前橋, 2009年9月.

Y. UOZUMI, “Cross-Coupling Catalyses with PS-PEG Resin-Supported Palladium Complexes,” The 2nd International Symposium on Combinatorial Sciences in Biology, Chemistry, Catalysts and Materials, Beijing (China), September 2009.

Y. UOZUMI, “Catalytic Membrane-Installed Microchannel Reactors for High-Throughput Cross-Coupling Reactions,” Combinatorial Chemistry and Chemical Biology toward A New Paradigm for Drug Discovery, Osaka (Japan), September 2009.

Y. UOZUMI, “Catalyst Immobilization via Molecular Convolution,” IUPAC 5th International Symposium on Novel Materials and Synthesis 19th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2009.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Asymmetric Cross-Coupling Catalysis in Water,” China-Japan Symposium on Advanced Organic Chemistry, Shanghai (China), November 2009.

Y. UOZUMI, “Novel Catalytic Systems with Polymer-Supported Palladium Complexes,” Hanyang University Seminar, Seoul (Korea), December 2009.

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 (1998–2009).

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-8) 大学での講義, 客員

大阪市立大学大学院理学研究科, 「探索分子科学特別講義1」 2009年5月27日–28日.

京都大学大学院理学研究科, 「遷移金属触媒の複合機能化」 2009年12月1日–2日.

B-10) 競争的資金

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

日本学術振興会科研費特別研究員奨励費,「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).

文部科学省科研費特定領域研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究: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).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究(計画研究: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).

経済産業省・戦略的技術開発グリーンサスティ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).

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).

文部科学省科研費若手研究(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).

文部科学省科研費若手研究(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–2009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)特に均一触媒系でさえ未開拓であった高立体選択的不斉Suzukiカップリング反応を水中不均一で達成したことは大きな成果である。またナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し、アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など、グリーン化学の中心課題を解決してきた。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の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) オキシシルおよびアミノラジカル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

T. FUKUSHIMA, E. FUJITA, J. T. MUCKERMAN, E. DOMITRY, T. WADA and K. TANAKA, “Photochemical Stereospecific Hydrogenation of a Ru Complex with an NAD⁺/NADH-Type Ligand,” *Inorg. Chem.* **48**, 11510–11512 (2009).

K. TANAKA, “Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Construct a Sustainable Society,” *Chem. Rec.* **9**, 169–186 (2009).

K. TANAKA, “Design and Synthesis of Metal Complex Catalysts towards Conversion between Chemical Energy and Electrical One,” *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **53**, 3–16 (2009).

B-3) 総説，著書

田中晃二, 「循環型エネルギー資源の開発を目指した金属錯体による二酸化炭素や水の多電子変換反応」*現代化学* **463**, 56–62 (2009).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Reversible conversion between CO₂ and CH₃OH through six-electron redox reaction aimed to construct a sustainable society,” Singapore International Chemical Conference 6, Singapore, December 2009.

K. TANAKA, “Reduction of Carbon Dioxide and Oxidation of Methanol through Six-Electron Redox Reactions Intended to Build a Sustainable Society,” The 2nd Asian International Conference on Coordination Chemistry, Nanjing (China), November 2009.

K. TANAKA, “Conversion between chemical and electrical energies aimed to construct sustainable society,” Taiwan University, May 2009.

K. TANAKA, “Photochemical multi-electron redox reactions intended to build a sustainable society,” The 59th Annual Meeting of Coordination Chemistry, Nagasaki University, September 2009.

K. TANAKA, “Multi-Electron Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by Homogeneous Catalyst,” The First Chemical Sciences and Society Symposium, Kloster Seeon (Germany), July 2009.

K. TANAKA, “Approach to Metal Catalyzed Conversion between Carbon Dioxide and Methanol through Six-Electron Redox Reactions,” The 14th Jpan-Korea Joint Symposium on Organometallic and Coordination Chemistry, Nagoya University, October 2009.

K. TANAKA, “Approach to Six-Electron Redox Reactions between CO₂ and CH₃OH Intended to Build a Sustainable Society,” Japan-Canada Joint Symposium of Coordination Spheres, Banff (Canada), July 2009.

K. TANAKA, “Metal Catalyzed Reversible Conversion between Chemical and Electrical Energy Intended to Build a Sustainable Society,” Pre-symposium of 18th International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, Tokyo, July 2009.

田中晃二, 「持続性社会を目指した錯体触媒による化学エネルギーと電気エネルギーの相互変換反応の開発」日本化学会春季年会, 東京, 2009年3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 (2006–2010).

日本学術振興会学術センター・化学調査班委員 (2007–2010).

文部科学省理工系委員会委員 (2007–2010).

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

科学技術振興機構CREST 研究,「化学エネルギー変換素子の構築」田中晃二 (2001年度–2005年度).

日本学術振興会科研費基盤研究(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).

文部科学省科研費特定領域研究,「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).

文部科学省科研費特別推進研究,「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- η^1 -CO₂錯体を形成させると速やかに金属-CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属-CO結合の還元的開裂のために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CO₂由来の金属-CO結合を開裂させることなく各種の試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合へのヒドリドの供給により、金属-CO結合の還元を目指している。さらにCO₂の多電子還元反応は、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換手段としても大きな期待がかけられる。

アコおよびアミノ金属錯体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。