

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
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
2009.9. ~ 2010.8.	2010	263	56

6-2 理論・計算分子科学研究領域

理論分子科学第一研究部門

永 瀬 茂 (教授) (2001 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応
- b) 元素の特性を利用した分子設計と反応
- c) 量子化学計算の高速化と高精度化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) サイズの大きい分子が与える外部空間および内部空間は新しい機能発現として有用である。このために，金属内包フラーレンの化学修飾による内包金属の運動と位置の制御および選択的反応，グラフェン酸化物の反応，カーボンナノチューブのアルキル化と機能化，グラフェンの monovalency defects から導かれるナノ構造，新規な電気的性質をもつ金属内包フラーレン，金属内包フラーレンと π 拡張系とのドナー/アクセプター共役，金属性カーボンナノチューブの機能化とトランジスターへの応用，ジグソーパズル法によるとナノスケールの π 拡張系の構築と安定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。
- 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，5 配位ケイ素と 5 配位ケイ素の間に結合をもつ化合物，最高周期元素の鉛を骨格にもつ芳香族化合物，高いアリール置換基で保護されたケイ素-ケイ素三重結合化合物の構造と反応，ピシクロ [2.2.2] ヘキサンのゲルマニウム類似体，シリカ表面へのカテコールの吸着，Fe, Mn, Cr などの遷移金属間に異常に短い結合をもつ化合物の構造と電子状態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) 周期構造を持つポリマー，ナノチューブ，固体表面，分子結晶における物理吸着などでは，非共有結合相互作用が本質的な役割をする。しかし，汎用的に広く用いられている密度汎関数法の多くは，非共有結合相互作用を上手に取り扱うことができない。このために，2 次の Møller-Plesset 摂動 (MP2) 法による周期境界条件 (Periodic Boundary Condition, PBC) 計算が望まれている。しかし，周期系の MP2 計算 (PBC-MP2) は計算コスト大きくなるばかりでなく，必要となるメモリとディスクの容量が大きくなるので，比較的小さなユニットセルを用いた計算に限定される。このために，RI (Resolution-of-identity) 法とポワソン・ガウス混合補助基底を用いる高速アルゴリズムを開発した。この方法では必要となるメモリとディスクの容量は格段に少なくなる。6-31G** 基底関数を用いたトランスポリアセチレンのテスト計算が示すように，PBC-RI-MP2 法では PBC-MP2 法より約 100 倍も高速化される。これらの結果が示すように，今回開発した PBC-RI-MP2 法は大規模周期系への応用が期待される。これからの計算化学では，Schrödinger 方程式の近似的な解ではなく正確な解が望まれる。このために，電子配置をウォーカーとしてサンプルするプロジェクトモンテカルロ (PMC) 法を開発してきているが，この方法を励起状態の計算に拡張した。幾つかの励起状態のテスト計算で示されるように，ウォーカー数が増大すると系統的に精度が向上して，与えられた基底関

数に対する full-CI 解が得られる。この PMC 法の利点は、分子のサイズが大きくなるにつれて顕著になり、full-CI 法より計算コストおよび計算資源において優位性が格段に大きくなる。

B-1) 学術論文

X. LU, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. TOKI, H. SAWA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Nitrated Benzyne Derivatives of La@C₈₂: Addition of NO₂ and Its Positional Directing Effect on the Subsequent Addition of Benzyne,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 594–597 (2010).

H. NIKAWA, Y. ARAKI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. WADA, O. ITO, K. -P. DINSE, M. ATA, T. KATO and S. NAGASE, “The Effect of Atomic Nitrogen on the C₆₀ Cage,” *Chem. Commun.* **46**, 631–633 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Synthesis and Structures of Heterasumanenes Having Different Heteroatom Functionalities,” *Tetrahedron Lett.* **51**, 672–675 (2010).

X. GAO, J. JANG and S. NAGASE, “Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 832–842 (2010).

M. YAMADA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “Endohedral Metal Atoms in Pristine and Functionalized Fullerene Cages,” *Acc. Chem. Res.* **43**, 92–102 (2010).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, “Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants. Test Application to Singlet Excited States of H₂O and LiF,” *Chem. Phys. Lett.* **485**, 367–370 (2010).

N. KANO, H. MIYAKE, K. SASAKI, T. KAWASHIMA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, “Dianionic Species with a Bond Consisting of Two Pentacoordinated Silicon Atoms,” *Nat. Chem.* **2**, 112–116 (2010).

Y. MAEDA, S. SATO, K. INADA, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. HASEGAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO, Z. SLANINA and S. NAGASE, “Regioselective Exohedral Functionalization of La@C₈₂ and its 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene and Adamantylidene Adducts,” *Chem. –Eur. J.* **16**, 2193–2197 (2010).

Y. MAEDA, T. KATO, T. HASEGAWA, M. KAKO, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE, “Two-Step Alkylation of Single-Walled Carbon Nanotubes: Substituent Effect on Sidewall Functionalization,” *Org. Lett.* **12**, 996–999 (2010).

T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “New Vistas in Fullerene Endohedrals: Functionalization with Compounds from Main Group Elements,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 505–521 (2010).

T. SASAMORI, J. S. HAN, K. HIRONAKA, N. TAKAGI, S. NAGASE and N. TOKITOH, “Synthesis and Structure of Stable 1,2-Diaryldisilyne,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 603–612 (2010).

M. SAITO, T. TANIKAWA, T. TAJIMA, J. -D. GUO and S. NAGASE, “Archiving a Bay Area of Triphenylene[1,12-*bcd*]thiophene with Group 14 Functionalities: Synthesis of the First Triphenylene Derivatives Having Thiophene and Metallafluorene Moieties,” *J. Organomet. Chem.* **695**, 1035–1041 (2010).

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 Bis(silylcyanide) Forming a 1,4-Diaza-2,3-disilabenzene Analog,” *J. Phys. Org. Chem.* **23**, 390–394 (2010).

X. GAO, L. LIU, S. IRLE and S. NAGASE, “Carbon Spiral Helix: A Nanoarchitecture Derived from Monovalency Defects in Graphene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 3200–3202 (2010).

M. YAMADA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, “In-Depth Understanding of π -Electron Systems: New Vistas in Fullerene Endohedrals,” *Pure Appl. Chem.* **82**, 757–767 (2010).

- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA, S. NAGASE and M. HADA, "Dilithioplumbole: A Lead-Bearing Aromatic Cyclopentadienyl Analog," *Science* **328**, 339–342 (2010).
- J. ZHOU, H. LI, J. LU, G. LUO, L. LAI, R. QIN, L. WANG, S. NAGASE, Z. GAO, W. MEI, G. LI, D. YU and S. SANVITO, "Selection of Single-Walled Carbon Nanotubes According to Both Their Diameter and Chirality via Nanotweezers," *Nano Res.* **3**, 296–306 (2010).
- X. LU, Z. SLANINA, T. AKASAKA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI and S. NAGASE, "Yb@C_{2n} (n = 40, 41, 42): New Fullerene Allotropes with Unexpected Electrochemical Properties," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5896–5905 (2010).
- Y. TAKANO, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, S. G. RADHAKRISHNAN, D. M. GULDI, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Donor-Acceptor Conjugates of Lanthanum Endohedral Metallofullerene and π -Extended Tetrathiafulvalene," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8048–8055 (2010).
- M. SAITO, M. SAKAGUCHI, T. TAJIMA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis, Structures, and Properties of Plumboses," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1068–1076 (2010).
- M. O. ISHITUKA, H. ENOKI, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, S. NAGASE, M. T. H. LIU and T. AKASAKA, "Chemical Modification of Endohedral Metallofullerene La@C₈₂ with 3-Chloro-3-phenyldiazirine," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **185**, 1124–1130 (2010).
- X. WANG, Y. PENG, Z. XHU, J. C. FETTINGER, P. P. POWER, J. GUO and S. NAGASE, "Synthesis and Characterization of Two of the Three Isomers of a Germanium-Substituted Bicyclo[2.2.0]hexane Diradicaloid: Stretching the Ge–Ge Bond," *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 4593–4597 (2010).
- D. M. GULDI, L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, H. NIKAWA, M. YAMADA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, M. A. HERRANZ and N. MARTIN, "A Molecular Ce₂@I_h-C₈₀ Switch—Unprecedented Oxidative Pathway in Photoinduced Charge Transfer Reactivity," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9078–9086 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, C. KAMBAYASHI, M. YOSHIOKA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis, Structure, and Reaction of Tetraethyldilithiostannole," *Chem. Lett.* **39**, 700–701 (2010).
- A. P. RAHALKAR, M. KATOUDA, S. R. GADRE and S. NAGASE, "Molecular Tailoring Approach in Conjugation with MP2 and RI-MP2 Codes: A Comparison with Fragment Molecular Orbital Method," *J. Comput. Chem.* **31**, 2405–2418 (2010).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis and Structures of Lithium Salts of Stannole Anions," *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 825–827 (2010).
- J. NAGATSUKA, S. SUGITANI, M. KAKO, T. NAKAHODO, N. MIZOROGI, M. O. ISHITSUKA, Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, X. GAO and S. NAGASE, "Photochemical Addition of C₆₀ with Siliranes: Synthesis and Characterization of Carbosilylated and Hydrosilylated C₆₀ Derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12106–12120 (2010).
- S. YOO, J. WON, S. W. KANG, Y. S. KANG and S. NAGASE, "CO₂ Separation Membranes Using Ionic Liquids in a Nafion Matrix," *J. Membr. Sci.* **363**, 72–79 (2010).
- X. GAO, S. B. ZHANG, Y. ZHAO and S. NAGASE, "A Nanoscale Jigsaw-Puzzle Approach to Large π -Conjugated Systems," *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 6764–6767 (2010).
- H. LI, X. YAN, G. LUO, R. QIN, Q. LIU, L. YU, C. XU, J. ZHENG, J. ZHOU, J. LU, Z. GAO, S. NAGASE and W. N. MEI, "Functionalized Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes as a High Performance Single-Molecule Organic Field Effect Transistor: An Ab Initio Study," *J. Phys. Chem. C* **114**, 15816–15822 (2010).

- Y. TAKANO, M. O. ISHITSUKS, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. KATO and S. NAGASE**, “Retro-Reaction of Singly Bonded La@C₈₂ Derivatives,” *Chem. Commun.* **46**, 8035–8036 (2010).
- M. KATOUDA and S. NAGASE**, “Application of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Theory with Resolution-of-Identity Approximation to Periodic Systems,” *J. Chem. Phys.* **133**, 184103 (9 pages) (2010).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODE, M. KANDA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, J. LU and S. NAGASE**, “Separation of Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes Using Various Amines,” *Phys. Status Solidi B* **247**, 2641–2644 (2010).
- S. A. MIAN, L. C. SAHA, J. JANG, L. WANG, X. GAO and S. NAGASE**, “Density Functional Theory Study of Catechol Adhesion on Silica Surfaces,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 20793–20800 (2010).
- T. AKASAKA, X. LU, H. KUGA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, K. YOZA and S. NAGASE**, “Dichlorophenyl Derivatives of La@C_{3v}(7)-C₈₂: Endohedral Metal Induced Localization of Pyramidalization and Spin on a Triple-Hexagon Junction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 9715–9719 (2010).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER**, “Two-Coordinate First Row Transition Metal Complexes with Short Unsupported Metal–Metal Bonds,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17399–17401 (2010).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, M. KAKO, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Thermal Carbosilylation of Endohedral Dimetallofullerene La₂@I_h-C₈₀ with Silirane,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 17953–17960 (2010).
- L. WANG, X. GAO, X. YAN, J. ZHOU, Z. GAO, S. NAGASE, S. SANVITO, Y. MAEDA, T. AKASAKA, W. N. MEI and J. LU**, “Half-Metallic Sandwich Molecular Wires with Negative Differential Resistance and Sign-Reversible High Spin-Filter Efficiency,” *J. Phys. Chem. C* **114**, 21893–21899 (2010).

B-3) 総説，著書

- T. TSUCHIYA, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Recent Progress in Chemistry of Endohedral Metallofullerenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 10, pp. 261–286 (2010).
- Y. MAEDA, T. AKASAK, J. LU and S. NAGASE**, “Dispersion and Separation of Single-Walled Nanotubes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 14, pp. 365–383 (2010).
- D. JIANG, X. GAO, S. NAGASE and Z. CHEN**, “Properties of π -Electrons in Graphene Nanoribbons and Nanographenes,” in *Chemistry of Nanocarbons*, T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Eds., John Wiley, Chapter 18, pp. 433–461 (2010).
- L. FENG, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Endohedrals,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 15, pp. 455–490 (2010).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Carbon Nanostructures: Calculations of Their Energetics, Thermodynamics, and Stability,” in *Carbon Nanotubes and Related Structures—Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*, D. M. Guldi and N. Martin, Eds., Wiley-VCH, Chapter 16, pp. 491–523 (2010).
- X. LU, T. AKASAK and S. NAGASE**, “Rare Earth Metals Trapped Inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs),” in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–307 (2010).

B-4) 招待講演

S. NAGASE, “Interesting Bonds and Structures in Larger Molecules,” International Symposium on Molecular Theory for Real Systems, Kyoto (Japan), January 2010.

S. NAGASE, “Interesting Bonding and Reactions Provided by Heavier Group 14 Elements,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

S. NAGASE, “Interplay between Computation and Experiment,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Society (PACIFICHEM2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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–).

ICCS (The International Conference on Computational Science) International Advisory Member (2010–).

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「構造分子基礎理論」20010年7月21日–23日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2010年7月26日–27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

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).

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).

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 (1998年–2001年).

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).

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).

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,変化のパリエーションを飛躍的に増大させることができる。ナノスケールでの分子設計理論と実用的な量子化学計算コンピューターシミュレーション法を確立し,新規な機能性分子を開発する。これらの分子を効率的に合成実現するためには,従来のように小さい分子から順次組み上げていくのではなく,自己集合的に一度に組織化する機構の解明と理論予測はきわめて重要である。また,現在の量子化学的手法は,小さな分子の設計や構造,電子状態,反応を精度よく取り扱えるが,ナノスケールでの取り扱いには飛躍的な進展が望まれている。

信 定 克 幸 (准教授) (2004 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 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用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，開発した理論に基づく数値計算によってナノ構造体及びその表面・界面で起こる新しいダイナミクス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。これまで開発してきた時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法計算プログラムを用いて，最近，我々は近接場光局所電子励起によって，銀ナノクラスターに力を発生することができ，また光源のレーザー周波数を変えることによって，与える力の大きさを変化し得ることを明らかにした。これらの知見は，原子・分子レベルでの力学的物質操作に応用することが期待できる。
- 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。本年度は実験グループと協力して CS/Cu(111) を対象として，吸着種のコヒーレント核振動メカニズムの詳細を明らかにした。局所的吸着種電子励起，または表面電子励起状態が介在する電子励起の異なる二つの励起に対応して，核振動ダイナミクスが大きく変化することが分かった。実験結果とも定性的に良く一致し，表面吸着種ダイナミクスの詳細に迫る研究を行うことができた。
- 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。昨年度までの研究を継続して，理論的定式化及びその定式化に基づくプログラム開発を更に進めた。本年度は特に，量子ドット列における励起子ポラリトンの伝播メカニズムを明らかにした。また，温度によって励起子ポラリトンの伝播経路をコントロールすることができることも明らかにした。これは，次世代量子デバイス開発に資する重要な基礎的知見になると考えられる。

B-1) 学術論文

T. IWASA and K. NOBUSADA, “Near-Field-Induced Optical Force on a Metal Particle and C_{60} : Real-Time and Real-Space Electron Dynamics Simulation,” *Phys. Rev. A* **82**, 043411 (6 pages) (2010).

Y. NEGISHI, W. KURASHIGE, Y. NIIHORI, T. IWASA and K. NOBUSADA, “Isolation, Structure, and Stability of a Dodecanethiolate-Protected Pd_1Au_{24} Cluster,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6219–6225 (2010).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field and Matter Interaction Theory for Electron Dynamics in Nanostructures,” 2010 Annual Meeting of Asian Core Program “Frontiers of Material, Photo-, and Theoretical Molecular Science,” Taipei (Taiwan), March 2010.

信定克幸, 「ナノ構造体における局所電子励起と機能性発現の分子論」分子研研究会「プラズモン増強光電場の分子科学研究への展開」岡崎市, 2010年6月.

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Photoinduced coherent dynamics of adsorbates on metal surfaces: Nuclear wave packet simulation with quasi-diabatic potential energy curves obtained by open-boundary cluster model,” Okazaki Conference “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics,” Okazaki, February 2010.

安池智一, 「表面吸着分子の電子状態計算のための開放系クラスターモデル: モデルの原理と吸着分子の光誘起コヒーレントダイナミクスへの応用」東京理科大学物性理論セミナー, 2010年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域1 (原子・分子分野) 世話人 (2003–2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005–2006).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2006–2008).

学会の組織委員等

分子構造総合討論会プログラム委員 (2001).

日韓共同シンポジウム実行委員 (2005).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2005–2006).

理論化学シンポジウム運営委員会代表 (2006–2008).

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, 「構造分子基礎理論」2010年7月21日–23日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「量子分子科学」2010年11月24日–26日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「分子科学セミナー」2010年(通年)

B-10) 競争的資金

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).

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).

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–2010年).

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

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

科研費特別研究員奨励費,「複素座標法による超励起状態の研究」安池智一 (2000年–2003年).

科研費若手研究(B),「表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用」安池智一 (2007年–2009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：DMRG-CT
- 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) 共役有機磁性分子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「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」を根源とす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，ナノグラフェン，有機磁性体，生体反応中心などの共役分子の光化学・スピン物性，金属化合物の凝縮重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退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）」の基礎理論の開発を進めている。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良い。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 計算を実現した。
- b) 金属化合物の高精度計算に向けて DMRG-SCF 法の開発を行った。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摂動的な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) 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, E. NEUSCAMMAN and G. K-L. CHAN, “Multireference Quantum Chemistry through a Joint Density Matrix Renormalisation Group and Canonical Transformation Theory,” *J. Chem. Phys.* **132**, 024105 (9 pages) (2010).

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “Strongly Contracted Canonical Transformation Theory,” *J. Chem. Phys.* **132**, 024106 (13 pages) (2010).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “Novel Quantum States of Electron Spins in Polycarbenes from Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Calculations,” *J. Chem. Phys.* **133**, 091101 (4 pages) (2010).

B-3) 総説，著書

E. NEUSCAMMAN, T. YANAI and G. K-L. CHAN, “A Review of Canonical Transformation Theory,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 231–271 (2010).

B-4) 招待講演

柳井 毅, 「局所表現ハミルトニアンを用いた電子状態理論の開発」科学研究費補助金特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会, 東京大学, 2010年3月.

T. YANAI, “Density matrix renormalization group study of molecular electronic structures: π -conjugate organic spin systems and transition metal complexes,” CECAM-ETHZ, CECAM conference: Tensor network methods for quantum chemistry, Zurich (Switzerland), March 2010.

柳井 毅, 「DMRG およびその動的相関法の話を中心に」研究所内セミナー, 量子化学研究協会研究所, 京都大学, 2010年3月.

T. YANAI, “Canonical transformation theory for large-scale multireference calculations,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

T. YANAI, “Efficient multireference method for quantum chemistry with large active space,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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, 「量子分子科学」 2010年 11月 24日-26日.

B-10) 競争的資金

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).

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

理論分子科学第二研究部門

平 田 文 男 (教授) (1995 年 10 月 16 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，溶液化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内分子の電子状態に対する溶媒効果と化学反応の理論
- b) 溶液中の集団的密度揺らぎと非平衡化学過程
- c) 生体高分子の溶媒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) ウイルス内 M2 チャンネルのプロトン透過機構：M2 チャンネルはインフルエンザ A の細胞膜に存在するプロトンチャンネルであり，細胞膜内外の pH を調整する機能を持つ。よく知られたインフルエンザ薬であるアマンタジンはこのチャンネルの阻害剤である。

M2 チャンネルは pH に応じてゲートを開閉することで細胞内の pH を調整している。M2 チャンネルは 4 量体からなり，ゲート部には 4 つのヒスチジン残基が存在する。これまでの，実験およびシミュレーションなどから，細胞外の pH に応じてヒスチジンのプロトン化状態が変わることでゲートが開閉していることが知られている。そこで，0H (全てのヒスチジンがプロトン化していない状態) から 4H (全てのヒスチジンがプロトン化している状態) の 5 つの状態について，MD シミュレーションから抽出した構造を用いて，3D-RISM でチャンネル内のプロトン (ヒドロニウムイオン) および水分子の分布および平均力ポテンシャルを計算した。0H~2H では平均力ポテンシャルに大きな障壁が存在しており，水もプロトンも透過の可能性は無いことが分かる。3H では 5 kJ/mol 程度の障壁が見られるが，これは熱運動で越えることができる程度の障壁である。4H ではゲートは 3H よりも開いているものの，障壁が高くなり，プロトン透過性はむしろ下がっていることが分かる。ゲートの開閉はプロトン化したヒスチジン間の静電反発により起こるため 0H，1H，2H，3H 4H とプロトン化状態が進むほどゲートは大きく開くが，一方でプロトン化したヒスチジンにより，正の静電ポテンシャルが作られるため，ヒドロニウムイオンには反発力が働くことになる。したがって，M2 チャンネルのプロトン透過性はゲート開閉による立体障害とプロトン化による静電反発のトレードオフによって決まることになる。[*J. Am. Chem. Soc.* 132, 9782-9788 (2010) に既報]

- b) DNA B-Z 転移に対する塩効果：3D-RISM 理論による解析：DNA は通常生体内で右巻き二重螺旋の B 構造を取るが，

癌細胞中などでは左巻きの Z 構造を取ることが知られている。また、溶媒の塩濃度が高くなると B から Z 構造に転移することが実験的に確認されている。

この DNA の構造相転移について 2 つのモデルが提唱されている。一つは Saenger らの“経済的な水和”モデルである。このモデルは二重螺旋構造安定化の主要因を水和とみなす。塩濃度が上がるにつれて、水和に寄与する水分子の実効的な濃度が減少するため、リン酸基間の架橋によって水分子を効率的に利用することができる Z 構造の方が有利になるという説である。もう一つはリン酸同士のクーロン反発がイオン水溶液によって遮蔽されるというモデルである。この 2 つのモデルのどちらが正しいかを調べるためには水分子とイオンを正しく取り扱う必要がある。

我々は分子性液体を取り扱うことのできる 3D-RISM 理論と構造最適化プログラムと組み合わせて DNA の B-Z 転移のメカニズムを調べた。

NaCl 2M 水溶液中での B- 及び Z-DNA の最安定構造と周りの溶媒和構造を見ると、B-DNA では Na イオン（黄）はリン酸基の周りに局在化している。Z-DNA では Na イオンの分布はリン酸と塩基対を含む広い領域に非局在化している。リン酸基周りの動径分布関数で確認すると Z-DNA の方が Na イオンをより強く結合している事がわかった。また 2M NaCl 水溶液中の水の分布は 0M 時よりも減少していて、リン酸基間に架橋が見られず、Saenger らのモデルと一致しなかった。

二つの構造の自由エネルギー比較すると NaCl の濃度が高くなるにつれて B 構造よりも Z 構造が安定になり実験結果と定性的に一致した。純水中では Z 構造は B 構造に比べて構造エネルギー（リン酸基間のクーロン反撥）が高く不安定であるが、NaCl の濃度が高くなると溶媒和自由エネルギーおけるイオンの寄与が大きくなり安定化する。これはイオンによる遮蔽効果が B-Z 転移の主要因であることを示している。[*J. Phys. Chem. B* **114**, 6464–6471 (2010) に既報]

B-1) 学術論文

T. YUI, H. SHIIBA, Y. TSUTSUMI, S. HAYASHI, T. MIYATA and F. HIRATA, “Systematic Docking Study of Carbohydrate Binding Module Protein of Cel7A with Cellulose Ia Crystal Model,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 49–58 (2009).

R. ISHIZUKA and F. HIRATA, “The Dynamics of Solvent around a Solute: Generalized Langevin Theory,” *Phys. Rev. E* **81**, 011202 (7 pages) (2010).

Y. MARUYAMA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Revisiting the Salt-Induced Conformational Change of DNA with 3D-RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 6464–6471 (2010).

S. PHONGPHONPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Molecular Selectivity in Aquaporin Channels Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 7967–7973 (2010).

S. PHONGPHONPHANEE, T. RUNGROMONGKOL, N. YOSHIDA, S. HANNONGBUA and F. HIRATA, “Proton Transport through the Influenza A M2 Channel: 3D-RISM Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9782–9788 (2010).

T. MIYATA, Y. IKUTA and F. HIRATA, “Free Energy Calculation Using Molecular Dynamics Simulation Combined with Three Dimensional Reference Interaction Site Model (3D-RISM) Theory. I. Free Energy Perturbation and Thermodynamic Integration along Coupling Parameter,” *J. Chem. Phys.* **133**, 044114 (15 pages) (2010).

B-3) 総説、著書

生田靖弘，平田文男，「3D-RISM 理論による環境・エネルギー問題への挑戦——バイオマスエタノールの有効活用を目指して——」*計算工学*, vol. 15, 18 (2010).

平田文男, 吉田紀生, S. PHONGPHANPHANEE, 「分子認識とイオンチャネルの統計力学理論」*Medical Bio* 10 月別冊「揺らぎと生体機能」寺嶋正秀監修 (2010).

N. YOSHIDA, Y. KIYOTA, S. PHONGPHANPHANEE, T. IMAI and F. HIRATA, “Statistical-Mechanics Theory of Molecular Recognition: Water and Other Molecules Recognized by Protein,” in *Water, the forgotten biological molecule*, Bihan and Fukuyama, Eds., Pan Stanford Publishing; Singapore (2010).

平田文男, 「化学のブレークスルー『理論化学編』」月刊「化学」別冊, 化学同人 (2010).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “Molecular Recognition Probed with the Statistical Mechanics of Molecular Liquids,” RIKEN Basic Science Interdisciplinary Research Project Mid Term evaluation symposium 2009, Wako, March 2010.

平田文男, 「ナノ分野における『グランドチャレンジ』課題への挑戦と計算科学」第一回「学際計算科学による新たな知の発見・統合・創出」シンポジウム, 筑波大学計算科学研究センター, つくば市, 2010 年 5 月.

平田文男, 「RISM-SCF 理論の開発と発展 ~ RISM-SCF 理論誕生秘話 ~」加藤重樹教授記念シンポジウム「化学反応のポテンシャル曲面とダイナミクス」京都大学理学研究科セミナーハウス, 京都市, 2010 年 6 月.

F. HIRATA, “On the origin of energy produced by the hydrolysis reaction of ATP:3D-RISM-SCF study,” ICPOC-20: 20th International Conference on Physical Organic Chemistry, Busan (Korea), August 2010.

F. HIRATA, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” EMLG-JMLG joint meeting 2010, Lviv (Ukraine), September 2010.

F. HIRATA, “Statistical mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” The Overseas Sokendai Lecture in Bangkok: The Inaugural CU-IMS Joint Symposium, Bangkok (Thailand), October 2010.

F. HIRATA, “Molecular Recognition in Biological Functions Revealed by Statistical Mechanics of Molecular Liquids,” 4th International symposium on “Molecular Science of Fluctuations toward Biological Functions,” Otsu, November–December 2010.

F. HIRATA, “Ligand binding and escaping pathway in myoglobin studied by the 3D-RISM theory,” Dynamics and Mechanisms of Photochemical Reactions of Biological Proteins, Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

吉田紀生, 「“計算科学”と“計算機科学”の連携による統計力学理論の超高並列化への挑戦」SS 研 HPC フォーラム e-science のフロンティア, 汐留シティセンター, 東京, 2010 年 8 月.

B-6) 受賞, 表彰

平田文男, 日本化学会学術賞 (2001).

佐藤啓文, 日本化学会進歩賞 (2002).

鄭 誠虎, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).

清田泰臣, 溶液化学シンポジウムポスター賞 (2010).

B-7) 学会及び社会的活動

学協会役員等

溶液化学研究会会長 (2010–).

溶液化学研究会運営委員長 (2004–2010).

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).

第 101 回「国研セミナー」(岡崎市教育委員会主催)で講演「生命の営みと『水』」(2010).

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

Harvard University Department of Molecular and Cellular Biology, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” March 20, 2010.

国立情報学研究所, 客員教授, 2010 年 4 月 1 日–2011 年 3 月 31 日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

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).

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).

科研費基盤研究(A), 「イオンチャネルの統計力学理論」平田文男 (2010 年–2012 年).

C) 研究活動の課題と展望

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

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

米 満 賢 治 (准教授) (1996 年 2 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 電荷秩序の光誘起融解の初期過程における電荷移動と分子振動の量子干渉
- b) 1次元絶縁体のサイズに依存して連続変化する絶縁破壊機構と伝導特性
- c) 光誘起ダイナミクスが示す中性イオン性相転移に対する分子振動の役割

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電荷秩序を有し、光誘起融解ダイナミクスがよく調べられている α -(BEDT-TTF)₂I₃ の初期過程に注目した。電荷秩序を安定化するのに最も重要なのはクーロン相互作用である。光照射後数百フェムト秒の時間スケールでは分子配置の変化に対応する格子振動との結合が見えていた。光照射直後数十フェムト秒では、相関をもつ多電子の運動と分子変形に対応する分子振動が見えることがわかった。これは分子間の電子移動と分子振動の励起が同程度のエネルギーで起こるためであり、これらが量子的に干渉してファノ反共鳴を起こす。従来の異方性三角格子の拡張パイエルス・ハバード模型に分子振動とのホルシュタイン結合を加えて計算を行った。多電子・フォノン系の厳密な波動関数の時間発展から、この干渉挙動を求めて実験結果とよい一致を見た。光照射は分子間の電子移動を駆動し、分子振動を励起する。これらの位相が逆になって弱め合った後に分子振動に相当する周期で電子が分子間で揺さぶられる。これらの位相がずれた後に金属への相転移が起きる。光照射前の電荷秩序を主に安定化しているのはクーロン相互作用だが、分子振動との結合もかなり安定化に寄与していることがわかった。
- b) 絶縁破壊による非線形伝導機構として、ランダウ・ツェナーの議論したものと、一方の金属電極から物質の準位を通して他方の金属電極に電子が移動するものがある。これらは文献でしばしば混同されているが本来は違う現象である。これらの関係を見るため非平衡グリーン関数法を用い、絶縁体と金属電極の結合を顕わに取り入れて電流電圧特性を計算した。トランスファー積分交替によるバンド絶縁体とオンサイト斥力によるモット絶縁体のそれぞれの模型に、界面付近のポテンシャル変調を生む長距離クーロン相互作用を加え、ハートリー近似で非平衡定常状態を求めた。系が小さいとき左右の金属の化学ポテンシャルが伝導帯と価電子帯に位置して電子が流れ始めるのに対し、系が大きいときはランダウ・ツェナーの絶縁破壊が起きる。前者は閾値電圧を、後者は閾値電場を持つ。つまり後者では電場下で電子正孔対が絶縁体の相関長だけ離れて得るエネルギーが電荷ギャップを超えたときに電子が流れる。これらの間の移り変わりは連続的で、それを再現するにはポテンシャル変調および電極付近の電子状態変調を考慮する必要があることを示した。
- c) 擬 1次元 1/2 フィリングの交互積層型電荷移動錯体の TTF-CA はその光誘起中性イオン性相転移のダイナミクスが以前から実験と理論で研究されている。最近格段に上がった時間分解能により、その初期ダイナミクスに分子振動が観測されている。1次元拡張パイエルス・ハバード模型に準位交替を考慮した模型では、中性相とイオン性相での電荷移動量と光学伝導度を矛盾なく説明することができなかった。分子振動とのホルシュタイン結合を考慮して初めて、イオン性相がモット絶縁相であることを再現でき、光学伝導度の平衡状態でのスペクトルとその光誘起時間変化を矛盾なく説明できることがわかった。

B-1) 学術論文

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Growth Dynamics of Photoinduced Domains in Two-Dimensional Charge-Ordered Conductors Depending on Stabilization Mechanisms,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 024712 (8 pages) (2010).

S. MIYASHITA, Y. TANAKA, S. IWAI and K. YONEMITSU, “Charge, Lattice, and Spin Dynamics in Photoinduced Phase Transitions from Charge-Ordered Insulator to Metal in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 034708 (9 pages) (2010).

N. MAESHIMA, K. HINO and K. YONEMITSU, “Photoinduced Coherent Oscillations in the One-Dimensional Two-Orbital Hubbard Model,” *Phys. Rev. B* **82**, 161105 (4 pages) (2010).

Y. KAWAKAMI, T. FUKATSU, Y. SAKURAI, H. UNNO, H. ITOH, S. IWAI, T. SASAKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and K. YONEMITSU, “Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge-Ordered Organic Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (4 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and K. HINO, “Photoinduced Dynamics in the One-Dimensional Two-Orbital Degenerate Hubbard Model,” *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 012109 (4 pages) (2010).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Theory of I–V Characteristics for Two-Dimensional Charge-Ordered Electron Systems at Quarter Filling,” *Physica B* **405**, S211–S213 (2010).

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and Y. TANAKA, “Frustration and Lattice Effects on Photoinduced Melting of Charge Orders in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Physica B* **405**, S369–S372 (2010).

B-3) 総説，著書

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors,” in *Molecular Electronic and Related Materials—Control and Probe with Light*, T. Naito, Ed., Research Signpost/Transworld Research Network; Trivandrum, 305–320 (2010).

B-4) 招待講演

米満賢治, 「光誘起相転移ダイナミクスの理論：低次元の電気伝導性をもつ化合物を光で物性変化するための相互作用と構造の模型解析」第23期CAMP フォーラム本例会, 東京, 2010年4月.

米満賢治, 「有機導体の光誘起絶縁体金属転移における量子フォノンと干渉効果」物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」東京大学, 2010年6月.

田中康寛, 「二次元有機導体における電荷秩序の光誘起融解ダイナミクスの理論」物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」東京大学, 2010年6月.

K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoinduced Modulation of Effective Interactions and Carrier Densities in Organic Mott Insulators,” International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals 2010, Kyoto (Japan), July 2010.

K. YONEMITSU, Y. TANAKA, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA, “Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Models for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” The 9th International Conference on Excitonic and Photonic Processes in Condensed and Nano-Materials, Brisbane (Australia), July 2010.

K. YONEMITSU, Y. TANAKA and N. MAESHIMA, “Quantum Phonon Effects on Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Organic BEDT-TTF Salts,” The 10th Japan–China Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Kyoto (Japan), October 2010.

米満賢治, 「BEDT-TTF 塩の電荷秩序の光誘起融解過程からみえる分子振動と格子変位の役割」研究会「関連電子系における電荷秩序と誘電異常——遷移金属酸化物と分子性化合物の最近の展開」青山学院大学, 2010年11月.

米満賢治, 田中康寛, 「有限バイアス下における電荷秩序の挙動と非線形伝導」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目指して」東北大学, 2010年12月.

田中康寛, 「光と電流による物質の相変化：非平衡状態の理論的研究」有機固体若手の会・冬の学校 2010：有機物質科学博覧会, 諏訪, 2010年12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–).

学会の組織委員等

第4回光誘起相転移と協力現象国際会議「国際科学委員会」委員 (2010–).

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–).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2008–2010).

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-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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

光誘起相転移の動的挙動の実験および理論研究が進むにつれて, 電子間や電子と格子振動および電子と分子振動の相互作用や分子配置の幾何学的性質がどのように相転移に関わっているかがわかってきた。現時点で, 光誘起電子状態が平衡状態で実現される電子相のどれとも異なることや, 供給されたエネルギーが異なる自由度の間で遷移する状況がわかってきている。これまでの実験では, 異なる時間スケールやプローブによる情報を解釈する時点で, 平衡状態で成立する関係がし

ばしば暗黙に仮定された。しかし今や変遷する非平衡状態をそのまま観測し理論的に記述することが必要である。平衡状態では表に出なかった、分子内の軌道および振動の自由度が、光誘起相転移に限らず平衡状態の記述をも変えつつある。これらを含めて広い時空スケールで相転移挙動を説明できて初めて非平衡の動的制御を論じられる。相関電子系の電圧や電場に誘起される非平衡過程においても、相互作用の競合・協力が生む現象の理解を深める。

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) 光励起反応ダイナミックスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミックスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミックスの理論研究
- d) 生体高分子における構造揺らぎ・構造多様性と構造変化の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 励起状態のポテンシャル面の精度を維持し効率よく計算する方法論を 10-Hydroxybenzo[h]quinoline に適用し，光励起にともなうプロトン移動ダイナミックスの解析を進めている。電子励起後の色素分子の振動コヒーレンス，さらに色素分子の振動から周囲の溶媒分子への緩和ダイナミックス等の起源を明らかにした。
- b) 線形および非線形分光法による凝縮系のダイナミックス，とくに水の分子内および分子間ダイナミックスの解析を進め，分子間運動の揺らぎ（スペクトル拡散）の起源，エネルギー緩和ダイナミックスを明らかにした。さらに，エネルギー緩和ダイナミックスに対する新しい解析手法を提案し，その手法による詳細な解析を行った。また，分子内振動・変角運動における揺らぎの影響の解析を行った。変角運動に関する二次元赤外分光法等の解析から，変角運動における変調への伸縮振動の影響など新たな知見を明らかにした。変角運動については，実験的にも未知の問題が多いが，今後の実験の展開に期待がもたれる。
- c) 多時間相関のアイデアを過冷却液体の不均一ダイナミックスの解析へと展開した。その結果，3 時間相関関数は不均一ダイナミックスに非常に敏感であり， 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。さらに，温度低下とともに増大する協調的な不均一運動が Stokes-Einstein 関係の破綻に関わることも明らかにした。また，ここ数年，過冷却水の定圧比熱の特異的温度依存性について解析を進めてきたが，このような熱力学的異常性の起源となるダイナミックスの時間・空間スケールを明らかにしたとともに，分光学的にプローブできる可能性を示した。
- d) 分子シミュレーションを利用し，細胞増殖に関わるタンパク質に関する構造揺らぎ・構造変化を解析した。さらに，複数の状態に対する主成分解析および実験で得られている構造情報をも利用し，大域的な構造変化過程を提案した。さらに，イヌミクライソザイムの unfolding 過程を解明するため，様々な温度における揺らぎや出現する構造を明らかにし，構造変化がどのような状態を経て進行するかを解析した。

B-1) 学術論文

J. TAYAMA, A. ISHIHARA, M. BANNO, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Temperature Dependence of Vibrational Frequency Fluctuation of N_3^- in D_2O ,” *J. Chem. Phys.* **133**, 014505 (11 pages) (2010).

K. KIM and S. SAITO, “Multi-Time Density Correlation Functions in Glass-Forming Liquids: Probing Dynamical Heterogeneity and its Lifetime,” *J. Chem. Phys.* **133**, 044511 (10 pages) (2010).

K. KIM and S. SAITO, “Role of the Lifetime of Dynamic Heterogeneity in the Frequency Dependent Stokes-Einstein Relation of Supercooled Liquids,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 093601 (4 pages) (2010).

K. KIM, K. MIYAZAKI and S. SAITO, “Molecular Dynamics Studies of Slow Dynamics in Random Media: Type A-B and Reentrant Transitions,” *Eur. Phys. J. Special Topics* **189**, 135–139 (2010).

C. KOBAYASHI and S. SAITO, “Relation between Conformational Heterogeneity and Reaction Cycle of Ras: Molecular Simulation of Ras,” *Biophys. J.* **99**, 3726–3734 (2010).

T. YAGASAKI, S. SAITO and I. OHMINE, “Effects of Nonadditive Interactions on Ion Solvation at the Water/Vapor Interface: A Molecular Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. A* **114**, 12573–12584 (2010).

B-3) 総説，著書

金 鋼，斉藤真司，「ガラス転移の動的不均一性とその時間スケール：多時間相関関数による解析」*アンサンブル* **12**, 16–21 (2010).

B-4) 招待講演

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Intermolecular Dynamics in Water: From Normal Liquid State to Supercooled Liquid State,” Flemingfest: Frontiers in Condensed Phase Physical Chemistry, Berkeley (U.S.A.), July 2010.

T. YAGASAKI, K. KIM and S. SAITO, “Ultrafast Water Dynamics and Low Heterogeneous Dynamics Probed by Multi-Time Correlation Functions,” 5th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, Minneapolis (U.S.A.), August 2010.

K. KIM and S. SAITO, “Lifetime of Dynamical Heterogeneity in Supercooled Liquids and its Role in Stokes-Einstein Violation,” Workshop on the Dynamics of the Glass/Jamming Transition in celebration of the 80th birthday of Prof. Kyozi Kawasaki, Novotel Ambassador, Busan (Korea), September 2010.

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Dynamics in Water and Ice Revealed by Theoretical Nonlinear IR Spectroscopy,” Pacificchem, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

B-6) 受賞，表彰

金 鋼，日本物理学会若手奨励賞 (2010).

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).

日本化学会東海支部幹事 (2007–2008).

分子シミュレーション研究会幹事 (2007–2011).

分子科学会運営委員 (2008–2012).

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，「量子分子科学」2010年11月22日–24日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2),「線形・非線形分光シミュレーションによる緩和および反応ダイナミクスの解明」 斉藤真司 (2010年度–2012年度).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

C) 研究活動の課題と展望

光励起反応ダイナミクスの理論研究に関しては,細胞のイメージングに広く用いられているにも関わらず,そのダイナミクスについては未だによく分かっていない緑色蛍光タンパク質(GFP)の励起状態プロトン移動反応の解析を行う。さらに,光合成反応で重要な光捕集アンテナ系タンパク質の中の1つであるFenna-Matthews-Olson タンパク質(FMO)の高効率な励起エネルギー移動反応の解析を行う。

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に関しては,水の分子内・分子間ダイナミクスの解析を進め,各運動の揺らぎ,伸縮と変角運動,変角運動と分子間運動のカップリングの様相,水中のエネルギー散逸機構を明らかにし,水溶液内の化学反応機構の基礎をなす水の分子内・分子間振動ダイナミクスの包括的な解明を目指す。

さらに,高次非線形分光法および状態変化の両面から解析を行い,過冷却水やイオン液体等の不均一ダイナミクスの起源について解析を進める。

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光

A-2) 研究課題：

- a) 高精度電子状態理論の開発
- b) 光機能分子の電子過程の解析と理論設計
- c) 内殻電子過程の理論精密分光
- 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・発光スペクトルは多くの場合，溶液中などの環境場で観測される。分子に極性があり，励起状態において電荷分布が変化する場合，溶媒和の効果は小さくない。励起状態の溶媒効果を評価する PCM-SAC-CI 理論の開発を行い，プログラムの実装を行った。この方法では，溶媒和の効果を分極する連続体で近似し，電子励起による速い溶媒の分極による効果は非平衡過程 (Non-equilibrium) で記述し，溶媒が再配向する遅い溶媒和の効果は平衡過程 (Equilibrium) で記述する。この方法をアクロレインやメチレンシクロプロペンの $\pi\pi^*$ 励起状態や $n\pi^*$ 励起状態に適用し，励起状態におけるソルバトロミズムについて研究した。さらに PCM-SAC-CI 理論の解析的エネルギー微分法をプログラム実装し，溶媒中における励起状態の構造論を研究する方法を開発した。
- b) テトラアザポルフィリン ($C_{16}H_{10}N_8$) とその π 電子系を拡張した化合物，フタロシアニン ($C_{32}H_{18}N_8$)，ナフトロシアニン ($C_{48}H_{26}N_8$)，アントラコシアニン ($C_{64}H_{34}N_8$) の吸収スペクトルの SAC-CI による精密な理論研究を行った。これらの化合物は近赤外領域の色素分子設計で重要である。 $Fe(CO)_5$ 分子と $Co(C_5H_4)(CO)_2$ 分子のペニングイオン化スペクトルについて研究し，SAC-CI 法による精密な帰属を行った。さらに励起 He 原子との相互作用を検討し，ポテンシャル曲面を計算することによって，ペニングイオン化スペクトルで観測される CEDPICS と相互作用ポテンシャルの異方性の相関を明らかにした。
- c) 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，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閉殻分子と開殻分子について理論的に示した。また， NH_3 や CH_4 の 2 電子内殻イオン化エネルギーや 2 電子内殻イオン化状態からのオージェ過程の終状態の CVV 状態や VVVV 状態について理論計算を行い，実験スペクトルの帰属を行った。
- 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。新規な燃料電池として注目されるエタノールを用いた DEFC で重要である金属表面触媒上における酸化反応について研究した。エタノールから CO に酸化されるまでの反応について研究を行い，反応の電子的メカニズムを明らかにした。

B-1) 学術論文

- J. H. D. ELAND, M. TASHIRO, P. LINUSSON, M. EHARA, K. UEDA and R. FEIFEL**, “Double Core Hole Creation and Subsequent Auger Decay in NH_3 and CH_4 Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 213005 (4 pages) (2010).
- R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Excited States and Electronic Spectra of Extended Tetraazaporphyrins,” *J. Chem. Phys.* **133**, 144316 (16 pages) (2010).
- M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA**, “Double Core-Hole Electron Spectroscopy for Open-Shell Molecules: Theoretical Perspective,” *Chem. Phys. Lett.* **496**, 217–222 (2010).
- R. CAMMI, R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Symmetry-Adapted Cluster and Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in the Polarizable Continuum Model-Theory for Solvent Effect on Electronic Excitation of Molecules in Solution,” *J. Chem. Phys.* **133**, 024104 (24 pages) (2010).
- M. TASHIRO, M. EHARA, H. FUKUZAWA, K. UEDA, C. BUTH, N. V. KRYZHEVOI and L. S. CEDERBAUM**, “Molecular Double Core-Hole Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis,” *J. Chem. Phys.* **132**, 184302 (11 pages) (2010).
- R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI, N. KISHIMOTO and K. OHNO**, “Valence Ionized States of Iron Pentacarbonyl and Ita5-Cyclopentadienyl Cobalt Dicarboxyl Studied by the SAC-CI Calculation and Collision-Energy Resolved Penning Ionization Electron Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **132**, 084302 (12 pages) (2010).
- M. EHARA and K. UEDA**, “Vibrational Spectra and Geometry Relaxation in Core-Electronic Processes of N_2O and CO_2 ,” *J. Phys.: Conf. Series* **235**, 012020 (9 pages) (2010).
- R. R. LUCCHESI, R. MONTUORO, K. KOTSIS, M. TASHIRO, M. EHARA, J. D. BOZEK, A. DAS and E. D. POLIAKOFF**, “The Effect of Vibrational Motion on the Dynamics of Shape Resonant Photoionization of BF_3 Leading to the $\text{E}^2\text{A}_1'$ State of BF_3^+ ,” *Mol. Phys.* **108**, 1055–1067 (2010).

B-3) 総説，著書

- M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Development of SAC-CI General-R Method for Theoretical Fine Spectroscopy,” in *Recent Progress in Coupled Cluster Methods: Theory and Applications*, P. Carsky, J. Pittner, J. Paldus, Eds., Springer, pp. 79–112 (2010).

B-4) 招待講演

- M. EHARA**, “Theoretical Fine Spectroscopy and Photophysical Chemistry with the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Computational Quantum Chemistry: Theory and Interactions with Experiment,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.
- M. EHARA**, “Photochemistry of Functional Molecules Studied by the SAC-CI Method,” Pacificchem 2010 Congress; Symposium for “Molecular Theory for Real Systems and Chemical Reactions,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.
- M. EHARA**, “Photophysical Chemistry based on the SAC-CI Method,” The 1st Chulalongkorn–Institute for Molecular Science Joint Symposium, Bangkok (Thailand), October 2010.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy of Core-Electron Processes and Solvent Effect in Excited States,” The 15th International Workshop Quantum Systems in Chemistry and Physics (QSCP-XV), Cambridge (U.K.), August–September 2010.

M. EHARA, “Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method,” Kolkata Univ., Kolkata (India), April 2010.

M. EHARA, “Photochemistry of Functional Conjugated Molecules Studied by the SAC-CI Method,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2010, Ubon Ratchathani (Thailand), January 2010.

M. EHARA, “Theoretical Fine Spectroscopy and Photo-physical Chemistry,” International Symposium on “Molecular Theory for Real Systems,” Kyoto (Japan), January 2010.

M. EHARA, “Theoretical Spectroscopy for Single and Double Core-Hole Ionization,” Recent Advances in Many-Electron Theories, Shankarpur (India), January 2010.

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).

その他

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」企画室 (2009–).

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 ナノ統合ソフト担当 (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, 「構造分子基礎理論」 2010年 7月 21日–23日.

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」 2010年 4月 22日–23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).

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).

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している。現在、そのレベルに到達するために、電子状態理論の開発を進め、実験で興味をもたれる化学現象を研究している。当面の課題は、高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させ、化学現象に応用することである。理論精密分光では、内殻励起状態の研究を進めると共に、多電子イオン化状態を研究するための方法を開発する。オーグメント過程など電子と核の運動が同じ時間スケールの現象について量子ダイナミクスを導入した方法に基づいて研究する。また、光機能性分子の電子過程の研究では、主に励起状態における構造緩和について検討する。表面 - 分子系の励起状態を適切に表現できる方法を確立し、光電子スペクトルの解析を行い、電子状態や吸着構造を理論的に解析する。

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) ポリアラニン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法の最適化
- c) ファンデルワールスレプリカ交換法の提案
- d) 生体分子の分子動力学シミュレーションプログラム GEMB の高速化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近提案したマルチバーリック・マルチサーマル法は加熱，加圧による物性の変化を正しく調べることができる。温度・圧力の変化によるペプチドの構造変化を議論するため，この方法をポリアラニンに適用した。その結果， α ヘリックスや 3_{10} ヘリックスのヘリックス構造やポリアラニンの主鎖の間で水素結合のできていないアンフォールド状態が得られた。また温度を上げててもまた圧力をかけても，アンフォールド状態に対するヘリックス構造の存在確率は減ることがわかった。さらにヘリックス構造とアンフォールド状態の間の部分モルエンタルピー差と部分モル体積差を求めることができた。
- b) マルチカノニカル法は有力な方法であるが，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。この問題を解決するために提案した部分的マルチカノニカル法では，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カバーする。生体分子系においてどのポテンシャルエネルギー項を広くカバーするのが最も効率的が明らかにするため，アラニンジペプチドを例にポテンシャルエネルギー項の多くの選び方について調べた。その結果，レナード・ジョーンズポテンシャル，静電ポテンシャル，二面角ポテンシャルの和を広くカバーするのが最も効率良く多くの構造を探索できることがわかった。
- c) 生体分子のシミュレーションではレプリカ交換法もよく使われる。この方法では系のコピー(レプリカ)を複数用意し，これらのレプリカ間で温度交換がおこなうことで，効率的な構造空間のサンプリングが実現される。しかし，自由度が大きい系を扱う場合，多数のレプリカを用意する必要がある。この問題点を解決するため，最近ファンデルワールスレプリカ交換法を提案した。この方法ではレプリカ間で温度を交換する代わりに，原子半径(ファンデルワールス半径)を記述するパラメータの交換をおこなう。これにより原子間の立体障壁を取り除き，構造空間の効率的サンプリングを実現する。また，タンパク質内の相互作用に関わるパラメータのみ交換することで，水中のタンパク質系に対するレプリカの増大を抑えることが可能である。
- d) 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。
 - (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。このプログラムをより高速化するため，OPEN MP と MPI の両方を用いて2重並列化した。

B-1) 学術論文

S. G. IOTH, H. OKUMURA and Y. OKAMOTO, “Replica-Exchange Method in Parameter Space: Overcoming Steric Restrictions for Biomolecules,” *J. Chem. Phys.* **132**, 134105 (8 pages) (2010).

H. OKUMURA, E. GALLICCHIO and R. M. LEVY, “Conformational Populations of Ligand-Sized Molecules by Replica Exchange Molecular Dynamics and Temperature Reweighting,” *J. Comput. Chem.* **31**, 1357–1367 (2010).

S. G. ITOH, A. TAMURA and Y. OKAMOTO, “Helix-Hairpin Transitions of a Designed Peptide Studied by a Generalized-Ensemble Simulation,” *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 979–983 (2010).

B-3) 総説，著書

H. OKUMURA, “Generalized-Ensemble Molecular Dynamics and Monte Carlo Algorithms beyond the Limit of the Multicanonical Algorithm,” *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 033002 (2010).

奥村久士, 「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」 *アンサンブル* **12**, No. 2, 23 (2010).

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6回: マルチカノニカル法とマルチバーリック・マルチサーマル法」 *アンサンブル* **12**, No. 1, 64 (2010).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Some molecular dynamics simulations of Lennard-Jones fluid,” Seminar at Institute of Physics, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), November 2010.

H. OKUMURA, “New generalized-ensemble algorithms for alanine dipeptide and polyalanine simulations,” 2010 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of alanine dipeptide and polyalanine,” The ACP 17th workshop on Recent Development in Computational Statistical Physics, Tokyo (Japan), October 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of a peptide,” Indo–Japan Joint Workshop on New Frontiers in Molecular Spectroscopy; from Gas Phase to Proteins, Kobe (Japan), September 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics with limited degrees of freedom for biomolecules,” The 10th Taiwan International Symposium on Statistical Physics, Taipei (Taiwan), July 2010.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble molecular dynamics simulations of alanine dipeptide,” The First International Workshop on Computational Biophysics, Ho Chi Minh City (Vietnam), February 2010.

S. G. ITOH, “Dimerization of amyloid beta-peptides studied by the multicanonical-multioverlap algorithm,” 2010 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2010.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションにおける温度・圧力制御手法」第4回分子シミュレーションスクール——基礎から応用まで——, 分子科学研究所, 岡崎, 2010年12月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーション手法の開発と核融合科学との連携」第1回「自然科学における階層と全体に関する新たな学術分野の開拓」ワークショップ, 分子科学研究所, 岡崎, 2010年10月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーション手法の最近の進展——プラズマ科学との連携に向け——」第4回シミュレーション科学シンポジウム, 核融合科学研究所, 2010年9月.

伊藤 暁,「レプリカ交換法の生体分子への応用と改良」理論生物化学物理研究室セミナー, 名古屋大学, 名古屋, 2010年10月.

伊藤 暁,「Improvement of TIGER (Temperature Intervals with Global Energy Reassignment) method」理論生物化学物理研究室セミナー, 名古屋大学, 名古屋, 2010年4月.

B-8) 競争的資金

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

これまでにマルチバーリック・マルチサーマル法, 部分的マルチカノニカル法, ファンデルワールスレプリカ交換法などの新しいシミュレーション手法を開発してきた。これらの手法はサンプリング効率が高く注目されているが, それでも50残基以上のタンパク質を折りたたむのには成功していない。それはどの手法も特定の構造に近づくようにシミュレーションするわけではなく, ただ多くの構造をサンプルするだけだからである。そこで狙った構造に近づくように力をかける新しい手法「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」を提案し, ペプチドおよびタンパク質に応用する。この手法を用いれば50残基を超えるタンパク質を世界で初めて折りたたみ, 立体構造の形成過程を原子レベルで明らかにできると考えている。

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) 分子動力学法によるイオン液体の理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光励起後の励起状態におけるフェムト秒オーダーでの超高速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、時間依存形式のRISM-SCF法と組み合わせることで、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を提案し、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励起状態で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を用いた分光実験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。加えて、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。また、提案・拡張された方法論をエネルギー移動の問題へと適用すべく、さらなる方法論の拡張への取り組みを行っている。
- b) 陽イオンと陰イオンのペアで構成されるイオン液体中において、イオン分子間の相互作用の特性がその物理的、化学的な性質を左右している。このような相互作用を分子レベルで理解することがイオン液体の研究における最重要課題の一つである。特に、イオン液体中でのダイナミクスなどで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、これらについてのデータは静的な挙動のデータに加えて必要不可欠である。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を伴い、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・検討が有効である。従って、分子動力学シミュレーションの手法を用いて、イオン液体中における陽イオン、および陰イオンの挙動に関して解析を行い、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多体効果による分極の効果によって大きく影響されることが始めて示された。また、陽・陰イオンの相互相関を調べることで、イオン液体中ではいわゆる「かご効果」は分極の効果により小さくなることが見出され、イオン液体の挙動を制御する原因の一つとなっていることも明らかになった。

B-4) 招待講演

T. ISHIDA, "Theoretical Investigation of Polarization Effects in Solution: Importance of Solvent Collective Motions," 8th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering (ICCMSE) 2010, Kos (Greece), October 2010.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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

本年度は溶液内での光励起後の分子内電子移動反応の解析に必要な方法論の拡張に関する研究と、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つを中心と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は理論的方法の拡張により計算効率を改善し、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。今後はさらにエネルギー移動の問題や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における相互相関を解析するための方法を確立することができ、理論研究をさらに推し進めることが可能となった。今後もさらにイオン液体のもつ特性を制御するための物理的因子について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) 有機分子からなるナノ構造体の光化学・物理的特性
- 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観測すること等が可能になると予測している。
- b) 所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，ポリジアセチレン膜を有する金属微粒子等に関して，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，低パワー近赤外光による多光子重合反応等を見だし，解析を進めている。またポリジアセチレン膜を有する金属微粒子の，単一粒子レベルのキャラクタリゼーションを行い，微粒子上におけるジアセチレンの光重合プロセスの解析に不可欠な情報を得た。
- 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。既に数年前に，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だししていた。その理論的解釈について，所外との共同研究を行い，試料と測定系を全て含んだ大規模な電磁気学シミュレーションにより，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。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，近接場イメージングを用いた実証的研究を進めている。貴金属薄膜に開けた微細な開口（ナノヴォイド）の作る光電場の構造についても研究を進めた。また金属微粒子を用いた光反応場の研究への展

開の可能性を探っている。この他、非線形光学効果が関与する新規な光トラッピングの現象を見だし、理論解析を通じてその起源を解明した。この手法は、ナノ配列を作成する新たな方法としての可能性が期待できる。

B-1) 学術論文

K. SAWADA, H. NAKAMURA, T. MARUOKA, Y. TAMURA, K. IMURA, T. SAIKI and H. OKAMOTO, “FDTD Simulated Observation of a Gold Nanorod by Scanning Near-Field Optical Microscopy,” *Plasma Fusion Res.* 5, S2110 (4 pages) (2010).

Y. JIANG, T. NARUSHIMA and H. OKAMOTO, “Nonlinear Optical Effects in Trapping Nanoparticles with Femtosecond Pulses,” *Nat. Phys.* 6, 1005–1009 (2010).

B-3) 総説，著書

岡本裕巳, 「光ナノ計測」, 「光科学研究の最前線2」, 光科学研究の最前線2編集委員会編, 強光子場科学研究懇談会, p. 62 (2009).

B-4) 招待講演

岡本裕巳, 「プラズモン波動関数と増強電場の近接場光学イメージング」, 第21回名古屋コンファレンス, 名古屋, 2010年1月.

岡本裕巳, 井村考平, 「近接場分光法による金属ナノ構造の光子場イメージング」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚, 2010年3月.

井村考平, 岡本裕巳, 「近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御」, 第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚, 2010年3月.

岡本裕巳, 井村考平, 「低次元系金属構造体における局在光電場分布の可視化」, 日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Optical imaging of plasmon wavefunctions and optical fields in noble metal nanostructures,” The 3rd Taiwan–Japan Joint Symposium on Organized Nanomaterials and Nanostructures Related to Photoscience, Hualien (Taiwan), March 2010.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-Field Optical Imaging of Enhanced Photon Fields and Plasmon Waves in Metal Nanostructures,” The 28th Progress in Electromagnetics Research Symposium (PIERS 2010), Cambridge (U.S.A.), July 2010.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Near-Field Imaging of Plasmonic Waves and Enhanced Optical Fields,” The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe (Japan), October 2010.

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Field enhancement in metal nanostructures visualized by near-field microscopy,” Pacificchem 2010 Symposium #72 “Frontiers of Surface-Enhanced Raman Scattering: Single-Nanoparticles and Single Cells,” Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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).
原田洋介, ナノオプティクス賞 (2010).

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).

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 (2006–2007).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2008–2010).
日本学術振興会国際事業委員会書面審査員 (2008–2010).

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).
総合研究大学院大学物理科学研究科副研究科長 (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，「分子分光学」2010年7月8日-12日.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「量子分子科学」2010年11月24日-26日.

B-10) 競争的資金

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-2006年).

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-2006年).

倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金，「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).

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).

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).

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-2010年).

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-2010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次元高確度歪み検出系開発」成島哲也 (2007年).

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，「プラズモン物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平 (2008年-).

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-).

科研費基盤研究(S)，「ナノドット配列における結合励起状態の時空間特性と励起場制御」岡本裕巳 (2010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を推進している。有機分子系では所外との共同研究を数件行い，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，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。これらを次のフェーズに発展させることが，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，或いは確立しつつある。間もなく研究室内で電子線描画法によるナノ構造体作成ができるようになる予定であり，それらを発展させる方向も継続して積極的に進める。また最近，金属微粒子の研究の副産物として，非線形光トラッピングという新たな現象を見したが，環境が整えばこれを発展させて新たな研究領域開拓に繋げたい。

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) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- c) 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
- d) 高分解能非線形コヒーレント分光の開発
- e) 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
- f) 円錐交差ダイナミクスに対する高分解能分光学的アプローチ

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。昨年度，高繰返しでデータ取得が可能のように真空チャンバーならびにパルス色素レーザーを整備し，高い S/N 比を短時間で達成できるようになった。この新測定システムを利用することにより，NO 分子を対象として，回転量子波束の位相・振幅情報を完全に実験的に決定することに成功した。さらに，パルス対を利用した励起において，パルス間隔を適切に調節することによって単一の回転準位に 70~80% まで分布を集中させることが可能であることを初めて実験的に示した。
- b) 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 2:3 量体や NO-Ar 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，NO-Ar について詳細な実験的検討を行ない，様々なホットバンドをモニターして系統的に時間領域のデータを取得するとともに，2次元振動量子波束の時間発展を厳密に数値的に解くためのプログラム整備を行なった。
- c) 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。中でも最も結合の弱いベンゼン-He 系を重点的に取り上げ，単一縦モードナノ秒パルス光源を利用して高分解能で電子スペクトルを測定した。分子間振動励起状態への振電遷移を初めて観測することに成功し，特に，He 原子が1個ついた系では大規模な構造変形運動によるトンネル分裂を見出した。
- d) コヒーレント状態分布移動の新技术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提案し，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。
- e) 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た。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強光電場イオン化の角度依存性との相関を明らかにした。

- f) 韓国 KAIST の研究グループは、イオウを含む芳香族分子の光解離過程において、反応分岐比が特定の振電バンド近傍で急激に変化することを見出した。この観測事実は、初期励起状態が解離性の電子状態と円錐交差を通じて相互作用していることを実験的に明示した結果として、高い注目を集めている。この円錐交差ダイナミックスについて分光学的側面からアプローチするために、KAIST グループと協力して、当該分子の電子スペクトルを高分解能で測定する研究に着手した。

B-1) 学術論文

Y. SUMIYOSHI, I. FUNAHARA, K. SATO, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “Microwave Spectroscopy of the Ne–OH($^2\Pi_i$) Complex and Three-Dimensional Intermolecular Potentials,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8340–8349 (2010).

R. ITAKURA, H. HASEGAWA, Y. KUROSAKI, A. YOKOYAMA and Y. OHSHIMA, “Coherent Correlation between Nonadiabatic Rotational Excitation and Angle-Dependent Ionization of NO in Intense Laser Fields,” *J. Phys. Chem. A* **114**, 11202–11209 (2010).

Y. SUMIYOSHI, I. FUNAHARA, K. SATO, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “Three-Dimensional Intermolecular Potential Energy Surface of the Kr–OH Complex,” *Mol. Phys.* **108**, 2207–2218 (2010).

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 Induced by Intense Ultrafast Laser Fields,” *J. Phys.: Conf. Series* **185**, 012014 (4 pages) (2009).

B-3) 総説，著書

Y. OHSHIMA and H. HASEGAWA, “Coherent Rotational Excitation by Intense Nonresonant Laser Fields,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **29**, 619–663 (2010).

大島康裕, 「極短パルスレーザー光による分子回転の高速制御」/パリティ 12月号, 34–36 (2010).

B-4) 招待講演

大島康裕, 「高強度レーザー場によって誘起される分子振動・回転のコヒーレント光ダイナミクス」レーザー学会第30回年次大会, 千里ライフサイエンスセンター, 大阪府豊中市, 2010年2月.

Y. OHSHIMA, “Coherent rotational/vibrational dynamics of gas-phase molecules induced by intense ultrafast laser fields,” Seminar, National Chiao Tung University, Hsinchu (Taiwan), March 2010.

Y. OHSHIMA, “Coherent rotational/vibrational dynamics of molecules induced by intense ultrafast laser fields,” Symposium on “Physics and Chemistry of Coherently Controlled Quantum Systems,” Meitestu Inuyama Hotel, Inuyama (Japan), March 2010.

Y. OHSHIMA, “Intermolecular vibrational dynamics of molecular clusters investigated by frequency- and time-domain spectroscopy,” PACIFICHEM 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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).
分子科学総合討論会運営委員 (2004–2006).
分子科学会運営委員 (2006–2010).
分子科学会幹事 (2008–2010).
日本分光学会先端レーザー分光部会幹事 (2006–).
日本化学会物理化学ディビジョン主査 (2010–).

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, 2010–2011).

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，「分子分光学」2010年7月8日–12日.
総合研究大学院大学物理科学研究科，「量子分子科学」2010年11月24日–26日.

B-9) 学位授与

北野健太，「分子の回転角運動量オリエンテーションに関する新手法の開拓」2010年3月，博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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ックスの観測と制御」大島康裕 (2006年–2009年).

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

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).

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).

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–2011年).

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).

科研費基盤研究(A),「分子運動量子状態のデザインと再構築」大島康裕 (2010年–2013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った。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ッ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段階である。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)₁₂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、実験システムの整備はほぼ完了した。今後は、 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。その際、複雑かつ不規則な回転構造の帰属を確定させるために、複数の高分解能ナノ秒パルス光源を利用した非線形分光を活用する。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、新規な断熱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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。コヒーレント制御を実現するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルスを照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器 (APM) を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。
- b) APM を用いて、分子内の2個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉をデコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを実験的に検証した。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。

B-1) 学術論文

K. HOSAKA, H. SHIMADA, H. CHIBA, H. KATSUKI, Y. TERANISHI, Y. OHTSUKI and K. OHMORI, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond Laser Driven Molecule,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 180501 (4 pages) (2010).

H. GOTO, H. KATSUKI and K. OHMORI, “Optical Modification of the Vibrational Distribution of the Iodine Molecule,” *Chem. Phys. Lett.* **493**, 170–172 (2010).

B-2) 総説, 著書

H. KATSUKI, H. CHIBA, C. MEIER, B. GIRARD and K. OHMORI, “Wave Packet Interferometry with Attosecond Precision and Picometric Structure,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5189–5198 (2010).

B-4) 招待講演

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision—From cold molecules to bulk solids—,” 40th Winter Colloquium on The Physics of Quantum Electronics, Snowbird (U.S.A.), January 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” The Seminar Series of the Ultrafast X-Ray Science Laboratory, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley (U.S.A.), January 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precisions,” LCLS-PULSE Seminar Series, Stanford University, Palo Alto (U.S.A.), January 2010.

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; 冷却分子からバルク固体まで」第2回文部科学省「最先端の光の創成を目指したネットワーク研究拠点プログラム」シンポジウム, 豊中市千里ライフサイエンスセンター, 2010年2月.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision; From cold molecules to bulk solids,” The 69th Okazaki Conference on “New Frontier in Quantum Chemical Dynamics,” Okazaki (Japan), February 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Coherent Control with Picometer and Attosecond Precision; From cold molecules to bulk solids,” Photon-Frontier Consortium Symposium on “Physics and Chemistry of Coherently Controlled Quantum Systems,” Inuyama (Japan), March 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Wave-Packet Engineering with Picometer and Attosecond Precision,” Workshop on “Coherence in Ultracold Molecular Physics,” Vancouver (Canada), May 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Wave-Packet Engineering with Picometer and Attosecond Precision,” Fritz Haber Institute Special Seminar, Berlin (Germany), May 2010.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Wave-Packet Engineering with Picometer and Attosecond Precision,” Center for Quantum Dynamics Seminar, Heidelberg (Germany), May 2010.

K. OHMORI, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” 6th International Workshop on Optimal Control of Quantum Dynamics: Theory and Experiment, Ringberg (Germany), May–June 2010.

K. OHMORI, “Coherent Control and the Quantum/Classical Boundary,” Physical Chemistry Colloquium, Munich (Germany), June 2010.

大森賢治, 「アト秒ピコメートル精度の量子エンジニアリング; 冷却分子からバルク固体まで」物性研短期研究会「外部場の時間操作と実時間物理現象」, 柏, 2010年6月.

大森賢治,「アト秒ピコメートル精度の時空間量子エンジニアリング～極低温分子からパルク固体まで～」第4回分子科学討論会, 豊中, 2010年9月.

大森賢治,「アト秒ピコメートル精度の時空間量子エンジニアリング～極低温分子からパルク固体まで～分子コンピューターの実現に向けて」第4回分子科学討論会, 豊中, 2010年9月.

K. OHMORI, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” ASILS6, Peking (China), October 2010.

K. OHMORI, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” Chemistry Department Seminar Series of Temple University, Philadelphia (U.S.A.), October 2010.

K. OHMORI, “Simulating Molecular Wave Functions Distorted by Impulsive Electronic Interaction with an Intense Femtosecond Laser Pulse,” Pacifichem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

K. OHMORI, “Ultrafast coherent control of Ultracold molecules,” Pacifichem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

H. KATSUKI, “Wave Packet Interferometry in Solid Parahydrogen,” 14th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, Nara, May 2010.

香月浩之,「アト秒精度のコヒーレント制御：凝縮系への挑戦」第7回AMO 討論会, つくば国際会議場, 筑波, 2010年6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 (2006–2007, 2010–).

原子衝突研究協会運営委員 (2006–2007).

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

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「量子動力学」2010年12月20日–22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

科学技術振興機構CREST事業, 「アト秒精度の凝縮系コヒーレント制御」大森賢治 (2010年–2015年).

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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

科研費特別研究員奨励費, 「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).

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).

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).

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，凝縮分子・分子固体，固体中の不純物分子，液体分子，溶質・溶媒分子の局所構造（幾何学的構造及び電子構造）を解明するための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。相互作用解析から，例えば，溶媒分子を溶質に近接したものとそれ以外に分離して，その配位構造や電子構造を解明することに成功している。バンド形成がはっきりしなかった弱い分子間相互作用を持つ有機固体のバンド分散の観測にも成功している。
- b) 内殻励起を利用した禁制価電子状態の研究：これまで内殻電子の大きなスピン軌道相互作用を利用して 1 重項基底状態分子から 1 光子イオン化で 4 重項状態を観測する共鳴光電子分光法，および 1 重項基底状態分子から 1 光子励起で 3 重項励起状態を観測する軟 X 線共鳴ラマン分光法の開発を行ってきた。これら全く新しいスピン禁制光電子放出，スピン禁制価電子励起は軟 X 線を利用することで初めて可能となる 2 次光学過程に基づく。さらにこれら共鳴分光を利用することで，酸素分子において，Rydberg-valence 相互作用を含む非断熱遷移のダイナミクスの詳細が初めて明らかになった。
- 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

M. NAGASAKA, T. HATSUI, T. HORIGOME, Y. HAMAMURA and N. KOSUGI, "Development of a Liquid Flow Cell to Measure Soft X-Ray Absorption in Transmission Mode: A Test for Liquid Water," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177**, 130–134 (2010).

- C. MIRON, V. KIMBERG, P. MORIN, C. NICOLAS, N. KOSUGI, S. GAVRILYUK and F. GEL'MUKHANOV, "Vibrational Scattering Anisotropy Generated by Multichannel Quantum Interference," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 093002 (4 pages) (2010).
- H. YAMANE, A. GERLACH, S. DUHM, Y. TANAKA, T. HOSOKAI, Y. Y. MI, J. ZEGENHAGEN, N. KOCH, K. SEKI and F. SCHREIBER, "Site-Specific Geometric and Electronic Relaxations at Organic-Metal Interfaces," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 046103 (4 pages) (2010).
- W.-J. HUA, H. YAMANE, B. GAO, J. JIANG, S.-H. LI, H.S. KATO, M. KAWAI, T. HATSUI, Y. LUO, N. KOSUGI and H. ÅGREN, "A Systematic Study of Soft-X-Ray Spectra of Poly(dG)Poly(dC) and Poly(dA)Poly(dT) DNA Duplexes," *J. Phys. Chem. B* **114**, 7016–7021 (2010).
- M. NAGASAKA, H. KONDOH, K. AMEMIYA, I. NAKAI, T. SHIMADA, R. YOKOTA and T. OHTA, "Mechanism of Ammonia Formation on Rh(111) Studied by Dispersive Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **114**, 2164–2170 (2010).
- T. NAKAZATO, Y. FURUKAWA, M. CADATAL-RADUBAN, M. PHAM, T. TATSUMI, A. SAIKI, Y. ARIKAWA, N. SARUKURA, H. NISHIMURA, H. AZECHI, K. MIMA, T. FUKUDA, M. HOSAKA, M. KATOH and N. KOSUGI, "Systematic Study on Ce:LuLiF₄ as a Fast Scintillator Using Storage Ring Free-Electron Lasers," *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 122602 (4 pages) (2010).

B-4) 招待講演

- N. KOSUGI, "Molecular inner-shell spectra of weakly bonding and interacting systems," 37th International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX-2010), Vancouver (Canada), July 2010.

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, 先端的リング型光源計画 2005–2006, 放射光光源計画 2009–2011).
- 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–).
- 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).

ICESSE 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).

ICESSE-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).

ICESSE-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, 2010–2011).

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CNRS ANR 基盤研究審査員 (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 (2009–2010), 国際事業委員会書面審査員 (2009–2010).

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, 2010–2011).

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 (1994–2011).

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AOFSRR 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 (2007–2009), 放射光科学国際諮問委員会電子物性分科会委員 (2008).

核融合科学研究所外部評価委員会共同研究・連携研究専門部会委員 (2010–2011).

台湾放射光科学国際諮問委員会委員(2008-2011).

台湾中央研究院研究計画審査委員(2010).

フィンランド Oulu 大学物理学教授選考外部専門委員(2010).

B-8) 大学等での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「量子分子科学」2010年11月24日-26日.

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).

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).

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).

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

本研究グループは，内殻X線励起による局所構造解析の面から放射光の分子科学への新たな方法論の開発と応用を展開している。現在，測定対象の現象としては，内殻励起過程を中心とした研究から脱励起過程も考慮した研究に重点をシフトし，測定対象の物質系としては，孤立分子・クラスター系や分子固体を中心とした研究から液体・溶液の研究に重点をシフトしている。最終的なゴールは，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ることである。内殻励起状態を中間状態とする二次光学過程は遷移確率の少ない過程なので，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。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，高分解能軟X線吸収分光システム，高分解能光電子分光システム，高分解能軟X線発光分光システム等の開発に取り組んでいる。また，理論解析コードも整備している。現在，測定試料の状態に依らないその場観測可能な分光法としての方法論の確立と弱い相互作用系における基礎過程の研究を展開している。

見 附 孝一郎 (准教授) (1991 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：化学反応素過程，軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 高分解能斜入射分光器の研究開発とフラーレン科学への利用
- b) レーザーと軌道放射を組合せたポンプ・プローブまたは2重共鳴分光
- c) 極端紫外超励起状態や高励起イオン化状態の分光学と動力学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に，気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。25 から 160 eV の光子エネルギーの範囲で，フラックス 10^{10} 光子 / 秒と分解能 3000 が同時に達成された。「フラーレンの極端紫外分光専用ライン」に特化させ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）。第1に，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。第2に，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。第3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。第4に，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，フラーレン分子線の3次元速度分布画像を直接測定し解析・評価した（特許出願中）。平成22年度には，運動量画像観測法を用いて，クラスターやオリゴマーの正確な3次元速度分布と内部温度を，広範囲のクラスターサイズを網羅して一気に測定する試みに初めて成功した。
- 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，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

Y. POO-ARPORN, V. VAILIKHIT, D. BASHYAL, K. NAKAJIMA, P. SONGSIRIRITTHIGUL and K. MITSUKE, “Preparation and Evaluation of High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells,” *Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON 2010*, 424–426 (2010).

H. KATAYANAGI, B. P. KAFLE, C. HUANG, MD. S. I. PRODHAN, H. YAGI and K. MITSUKE, “Feasibility Study on the Mass-Selected Velocity Map Imaging of Polyatomic Molecules and Fullerenes,” *Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON 2010*, 941–944 (2010).

K. NAKAJIMA, K. OHTA, H. KATAYANAGI and K. MITSUKE, “Azo Dyes as Photosensitizers for Organic Solar Cells,” *Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON 2010*, 967–970 (2010).

H. KATAYANAGI and K. MITSUKE, “Mass-Analyzed Velocity Map Imaging of Thermal Photofragments from C₆₀,” *J. Chem. Phys. (Communication)* **133**, 081101 (4 pages) (2010).

B-4) 招待講演

K. MITSUKE, “Photoionization and Dissociation Dynamics of Gaseous Fullerenes Studied by Synchrotron Radiation,” International Symposium at Faculty of Liberal Arts and Science, Kasetsart University (Thailand), January 2010.

K. MITSUKE, “Photoionization Dynamics of Fullerenes and Emission Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells,” International Symposium at Faculty of Science, Kasetsart University (Thailand), January 2010.

K. MITSUKE, “Spectroscopy of Transient Species of Organic Solar Cells Studied by Laser and Synchrotron Radiation,” *Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON2010*, Ubon Ratchathani (Thailand), January 2010.

K. MITSUKE, “Photovoltaic Mechanisms of the Organic Solar Cells Containing Ru Complex or Azo Dyes,” Seminar of Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima (Thailand), January 2010.

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).

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, 国際事業委員会書面審査員 (2009–2010).

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 (2007–2009).

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).

総合研究大学院大学「科学知の総合化」アジアにおける学術状況調査事業派遣者 (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, 「量子分子科学」2010年11月26日.

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).

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).

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).

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).

科研費基盤研究(B),「炭素ナノチューブに貯蔵された物質の放射光共鳴制御」見附孝一郎(2006年–2007年).

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).

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 ~ 2010 年 3 月 31 日)^{*}

A-1) 専門領域：光物理化学，強レーザー場科学

A-2) 研究課題：

- a) 強レーザー場中原子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，電子励起状態からの分子の解離性イオン化過程の観測に成功した。さらに理研播磨研究所における SCSS 試験加速器 FEL を用い，EUV 超短パルスレーザー場における非線形多重イオン化過程経路を「光のゆらぎ」を利用した新しい光電子分光計測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における多重クーロン爆発を利用することによって超高速分子反応過程，特に分子内の水素原子の動きがを実時間で可視化すること成功した。
- c) 希ガス非線形媒質 (Ne または Ar) 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あるいは金属薄膜フィルターと 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，27 次，10 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および核ダイナミクスの追跡に成功した。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, M. FUSHITANI, A. MATSUDA, C.-M. TSENG, A. HISHIKAWA, E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, K. TONO, T. TOGASHI, H. OHASHI, H. KIMURA, Y. SENBA, M. YABASHI and T. ISHIKAWA, "Multiphoton Double Ionization of Ar in Intense Extreme Ultraviolet Laser Fields Studied by Shot-by-Shot Photoelectron Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133001 (4 pages) (2010).

B-3) 総説，著書

彦坂泰正，伏谷瑞穂，菱川明栄，「EUV SASE-FEL を用いた原子の多光子多重イオン化過程の研究」*放射光* **23**, 291–294 (2010).

B-4) 招待講演

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reactions by few-cycle intense laser pulse,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reactions by intense ultrashort laser pulses,” The 7th International conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics (VUVX 2010), Vancouver (Canada), July 2010.

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reaction by few-cycle intense laser pulses,” The 4th Yamada Symposium on Advanced Photons and Science Evolution 2010 (APSE2010), Osaka (Japan), June 2010.

A. HISHIKAWA, “Visualizing ultrafast chemical reaction by few-cycle intense laser pulses,” The 9th Joint Seminar University of Münster–Nagoya University, Nagoya (Japan), May 2010.

A. HISHIKAWA, “Molecular processes in few-cycle intense laser fields,” One Day Symposium on Molecules in Intense Laser Field and Related Phenomena, Tokyo (Japan), March 2010.

A. HISHIKAWA, “Visualizing chemical reactions by intense ultrashort laser pulses,” The 6th Asian Conference on Ultrafast Phenomena (ACUP), Taipei (Taiwan), January 2010.

菱川明栄, 「クーロン爆発イメージングによる超高速化学反応の追跡」 第一回統合物質シンポジウム「統合物質創製化学の現状と展望」 京都大学, 宇治, 2010年12月.

菱川明栄, 「数サイクル強レーザー場における分子過程」 「実在系分子理論」取りまとめシンポジウム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2010年7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).

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 (2009–2010).

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).

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).

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).

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).

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。

*) 2010年4月1日名古屋大学大学院理学研究科教授, 分子科学研究所教授兼任

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) 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。共同利用運転の全運転時間を、電子ビーム強度を一定に保つトップアップ入射で実施可能となった。さらに安定な放射光発生を目指した電子軌道安定化システムの試験運転に成功した。
- b) 自由電子レーザーに関する研究を継続している。利用研究を継続する一方で、シード光注入による安定化や発振制御の研究に着手した。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、その出力飽和に関する新たな知見を得た。
- 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。テラヘルツ光の発生効率に関する研究や電場計測に関する研究を進めている。
- d) 外部レーザーと高エネルギー電子線を用いた逆コンプトン散乱によるエネルギー可変、偏光可変の極短ガンマ線パルス発生に関する研究を進めている。パルス幅数ピコ秒程度のガンマ線パルスの生成、エネルギー可変性の実証に成功した。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, T. ITO, M. SAKAI, E. NAKAMURA, N. KONDO, T. HORIGOME, K. HAYASHI, M. HOSAKA, M. KATOH, T. GOTO, T. EJIMA and K. SODA, “SAMRAI: A Novel Variably Polarized Angle-resolved Photoemission Beamline in the VUV region at UVSOR-II,” *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053104 (7 pages) (2010).

C. SZWAJ, S. BIELAWSKI, M. -E. COUPRIE, C. BRUNI, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI and M. KATOH, “Remaining Noise-Induced Spatiotemporal Dynamics in a Free Electron Laser Stabilized by Feedback Control,” *Eur. Phys. J. D* **59**, 451–455 (2010).

C. EVAIN, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, M. SHIMADA, S. KIMURA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, T. TAKAHASHI and T. HARA, “Laser-Induced Narrowband Coherent Synchrotron Radiation: Efficiency versus Frequency and Laser Power,” *Phys. Rev. S. T. Accel. Beams* **13**, 090703 (15 pages) (2010).

T. TANIKAWA, M. ADACHI, H. ZEN, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAIRA and M. KATOH, “Observation of Saturation Effect on Vacuum Ultraviolet Coherent Harmonic Generation at UVSOR-II,” *Appl. Phys. Express* **3**, 122702 (3 pages) (2010).

T. NAKAZATO, Y. FURUKAWA, M. CADATAL-RADUBAN, M. PHAM, T. TATSUMI, A. SAIKI, Y. ARIKAWA, N. SARUKURA, H. NISHIMURA, H. AZECHI, K. MIMA, T. FUKUDA, M. HOSAKA, M. KATOH and N. KOSUGI, “Systematic Study on Ce:LuLiF₄ as a Fast Scintillator Using Storage Ring Free-Electron Lasers,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 122602 (4 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ADACHI, M. KATOH, T. TANIKAWA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA and N. YAMAMOTO, “Status of UVSOR-II and Light Source Developments,” *Proc. 23rd Particle Accel. Conf.* 2318–2320 (2009).

H. ZEN, M. ADACHI, K. HAYASHI, J. YAMAZAKI and M. KATOH, “Present Status of Control System of UVSOR-II,” *Proc. 12th Internat. Conf. Accel. Large Exp. Phys. Control Systems* 304–306 (2009).

H. ZEN, M. ADACHI, K. HAYASHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, M. KOIKE, Y. TAIRA, Y. UNO and N. YAMAMOTO, “Present Status of UVSOR-II FEL,” *Proc. 31st Internat. Free Electron Laser Conf.* 576–579 (2009).

T. TANIKAWA, M. ADACHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, H. ZEN, M. HOSAKA, Y. TAIRA and N. YAMAMOTO, “Status of VUV-CHG at UVSOR-II,” *Proc. 31st Internat. Free Electron Laser Conf.* 285–288 (2009).

I. KATAYAMA, H. SHIMOSATO, M. BITO, K. FURUSAWA, M. ADACHI, M. SHIMADA, H. ZEN, S. KIMURA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, M. KATOH and M. ASHIDA, “THz Field Detection of the Coherent Synchrotron Radiation Produced by Laser Bunch Slicing,” *Proc. Conf. Lasers Electro-Optics* paper CMF6 (2009).

M. SHIMADA, M. KATOH, M. ADACHI, T. TANIKAWA, S. KIMURA, H. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Observation of Transverse-Longitudinal Coupling Effect at UVSOR-II,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 3650–3652 (2010).

N. YAMAMOTO, M. SHIMADA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, S. KIMURA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, T. TAKAHASHI and M. KATOH, “Study of the Coherent Terahertz Radiation by Laser Bunch Slicing at UVSOR-II Electron Storage Ring,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 2570–2572 (2010).

M. ADACHI, M. KATOH, H. ZEN, Y. TAIRA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, S. KIMURA, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Present Status and Upgrade Plan of Coherent Light Source Developments at UVSOR-II,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 2573–2575 (2010).

H. ZEN, M. ADACHI, M. KATOH, K. HAYASHI, J. YAMAZAKI, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, M. HOSAKA and N. YAMAMOTO, “Status of Top-Up Operation in UVSOR-II,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 2576–2578 (2010).

T. TANIKAWA, M. ADACHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, H. ZEN, M. HOSAKA, Y. TAIRA and N. YAMAMOTO, “Spectral Measurement of VUV CHG at UVSOR-II,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 2206–2208 (2010).

Y. TAIRA, M. ADACHI, H. ZEN, M. KATOH, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, K. SODA and T. TANIKAWA, “Generation of Ultra-Short Gamma-Ray Pulses by Laser Compton Scattering in an Electron Storage Ring,” *Proc. 1st Internat. Particle Accelerator Conf.* 2117–2119 (2010).

B-3) 総説，著書

M. KATO, “Terahertz Light Source Based on Synchrotron Radiation,” *J. Vac. Soc. Jpn.* **53**, No. 6, 393–398 (2010).

B-4) 招待講演

M. KATO, “Radiation from Laser-Modulated and Laser-Sliced Electron Bunches in UVSOR-II,” The 32nd International Free Electron Laser Conference, Malmoe (Sweden), August 2010.

B-6) 受賞，表彰

平 義隆, 第53回放射線化学討論会若手優秀講演賞 (2010).

平 義隆, 第23回日本放射光学会年会 JSR10 学生発表賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

日本加速器学会組織委員 (2004–).

日本加速器学会評議員 (2008–2009).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–).

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–2009年.

名古屋大学シンクロtron光研究センター，客員教授，2006年–.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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–2010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2000年以降の複数回の高度化により，低エネルギーのシンクロtron光源としては世界的にも最高レベルの性能を有するに至った。この高度化された光源の性能を最大限引き出すために，放射光の安定性を高めることが次の課題である。このために，トップアップ入射方式を導入し一定強度運転を実現した。さらに電子軌道の安定化のためにフィードバックシステムの開発を進めている。また，光源加速器のさらなる高輝度化，高安定化とアンジュレータの増設のための次の加速器改造を計画している。また，さらにその先の将来計画の検討にも着手している。

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。また，レーザー発振のダイナミクスの基礎研究やシード光注入によ

る発振の安定化や制御に関する研究を進めている。これらは将来のX線共振器型自由電子レーザーなど 次世代自由電子レーザー開発において重要な知見となるはずである。

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が、今後は実用化を意識して、大強度化・広帯域化・高安定化に向けた技術開発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遂行中である。新しい量子ビーム源として、レーザーと電子ビームの相互作用による極短パルスガンマ線の発生に関する研究を開始した。エネルギー可変、偏光可変のガンマ線の発生に成功し、今後、ガンマ線のパルス幅測定法の開発や、極短パルスガンマ線の利用法の開拓を行う。また、分子科学研究においてシンクロtron光や自由電子レーザー光と相補的となりうる量子ビーム源として、スピン偏極電子源の開発に着手する予定である。

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 ($T = \text{Fe, Ru, Os}$) および非フェルミ液体 YbCo₂Zn₂₀ の電子状態

- 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。新しいアイデアで建設した 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， $h\nu = 6 \sim 40 \text{ eV}$ 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

A. HERZOG, M. MARUTZKY, J. SICHELSCHEIDT, F. STEGLICH, S. KIMURA, S. JOHNSSEN and B. B. IVERSEN, “Strong Electron Correlations in FeSb₂: An Optical Investigation and Comparison with RuSb₂,” *Phys. Rev. B* **82**, 245205 (7 pages) (2010).

T. IIZUKA, S. KIMURA, A. HERZOG, J. SICHELSCHEIDT, J. FERSTL, C. KRELLNER, C. GEIBEL and F. STEGLICH, “Temperature- and Magnetic-Field-Dependent Optical Properties of Heavy Quasiparticles in YbIr₂Si₂,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 123703 (4 pages) (2010).

T. HIRAHARA, Y. SAKAMOTO, T. FUJII, Y. TAKEICHI, H. MIYAZAKI, S. KIMURA, I. MATSUDA, A. KAKIZAKI and S. HASEGAWA, “Anomalous Transport in an n-Type Topological Insulator Ultrathin Bi₂Se₃ Film,” *Phys. Rev. B* **82**, 155309 (6 pages) (2010).

- C. EVAÏN, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, M. SHIMADA, S. KIMURA, M. KATOH, A. MOCHIIHASHI, T. TAKAHASHI and T. HARA, “Laser Induced Narrowband Coherent Synchrotron Radiation: Efficiency versus Frequency and Laser Power,” *Phys. Rev. S. T. Accel. Beams* **13**, 090703 (15 pages) (2010).
- H. MIYAZAKI, T. ITO, H. J. IM, K. TERASHIMA, S. YAGI, M. KATO, K. SODA and S. KIMURA, “La-Doped EuO: A Rare Earth Ferromagnetic Semiconductor with the Highest Curie Temperature,” *Appl. Phys. Lett.* **96**, 232503 (3 pages) (2010).
- M. KIMURA, H. FUJIWARA, A. SEKIYAMA, J. YAMAGUCHI, K. KISHIMOTO, H. SUGIYAMA, G. FUNABASHI, S. IMADA, S. IGUCHI, Y. TOKURA, A. HIGASHIYA, M. YABASHI, K. TAMASAKU, T. ISHIKAWA, T. ITO, S. KIMURA and S. SUGA, “Polaronic Behavior of Photoelectron Spectra of Fe₃O₄ Revealed by Both Hard X-Ray and Extremely Low Energy Photons,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 064710 (5 pages) (2010).
- S. KIMURA, T. ITO, M. SAKAI, E. NAKAMURA, N. KONDO, K. HAYASHI, T. HORIGOME, M. HOSAKA, M. KATOH, T. GOTO, T. EJIMA and K. SODA, “SAMRAI: A Variably Polarized Angle-Resolved Photoemission Beamline in the VUV Region at UVSOR-II,” *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053104 (7 pages) (2010).
- Y. SAKAMOTO, T. HIRAHARA, H. MIYAZAKI, S. KIMURA and S. HASEGAWA, “Spectroscopic Evidence of a Topological Quantum Phase Transition in Ultrathin Bi₂Se₃ Films,” *Phys. Rev. B* **81**, 165432 (4 pages) (2010).
- T. HIRAHARA, Y. SAKAMOTO, Y. SAISYU, H. MIYAZAKI, S. KIMURA, T. OKUDA, I. MATSUDA, S. MURAKAMI and S. HASEGAWA, “A Topological Metal at the Surface of an Ultrathin Bi_{1-x}Sb_x Alloy Film,” *Phys. Rev. B* **81**, 165422 (5 pages) (2010).
- J. H. KIM, S. J. KIM, C. I. LEE, M. A. JUNG, H. J. OH, J.-S. RHYEE, Y. JO, H. MITANI, H. MIYAZAKI, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Kondo-Like Behavior in Magnetic and Thermal Properties of Single-Crystal Tm₅Si₂Ge₂,” *Phys. Rev. B* **81**, 104401 (8 pages) (2010).
- S. R. PARK, W. S. JUNG, C. KIM, D. J. SONG, C. KIM, S. KIMURA, K. D. LEE and N. HUR, “Quasiparticle Scattering and the Protected Nature of the Topological States in a Parent Topological Insulator Bi₂Se₃,” *Phys. Rev. B* **81**, 041405(R) (4 pages) (2010).
- M. MULAZZI, A. CHAINANI, N. KATAYAMA, R. EGUCHI, M. MATSUNAMI, H. OHASHI, Y. SENBA, M. NOHARA, H. TAKAGI and S. SHIN, “Absence of Nesting in the Charge-Density-Wave System 1T-VS₂ as Seen by Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **82**, 075130 (6 pages) (2010).
- M. OKAWA, M. MATSUNAMI, K. ISHIZAKA, R. EGUCHI, M. TAGUCHI, A. CHAINANI, Y. TAKATA, M. YABASHI, K. TAMASAKU, Y. NISHINO, T. ISHIKAWA, K. KUGA, N. HORIE, S. NAKATSUJI and S. SHIN, “Strong Valence Fluctuation in the Quantum Critical Heavy Fermion Superconductor β -YbAlB₄: A Hard X-Ray Photoemission Study,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 247201 (4 pages) (2010).
- P. A. BHOBE, A. CHAINANI, M. TAGUCHI, T. TAKEUCHI, R. EGUCHI, M. MATSUNAMI, K. ISHIZAKA, Y. TAKATA, M. OURA, Y. SENBA, H. OHASHI, Y. NISHINO, M. YABASHI, K. TAMASAKU, T. ISHIKAWA, K. TAKENAKA, H. TAKAGI and S. SHIN, “Evidence for a Correlated Insulator to Antiferromagnetic Metal Transition in CrN,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 236404 (4 pages) (2010).
- M. TAGUCHI, A. CHAINANI, M. MATSUNAMI, R. EGUCHI, Y. TAKATA, M. YABASHI, K. TAMASAKU, Y. NISHINO, T. ISHIKAWA, S. TSUDA, S. WATANABE, C.-T. CHEN, Y. SENBA, H. OHASHI, K. FUJIWARA, Y. NAKAMURA, H. TAKAGI and S. SHIN, “Anomalous State Sandwiched between Fermi Liquid and Charge Ordered Mott-Insulating Phases of Ti₄O₇,” *Phys. Rev. Lett.* **104**, 106401 (4 pages) (2010).

Y. TANAKA, S. P. COLLINS, S. W. LOVESEY, M. MATSUNAMI, T. MORIWAKI and S. SHIN, “Determination of Absolute Chirality of Tellurium: Resonant Diffraction with Circularly Polarized X-Rays,” *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 122201 (7 pages) (2010).

P. A. RAYJADA, A. CHAINANI, M. MATSUNAMI, M. TAGUCHI, S. TSUDA, T. YOKOYA, S. SHIN, H. SUGAWARA and H. SATO, “Kondo Scaling of the Pseudogap in $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$,” *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 095502 (8 pages) (2010).

R. EGUCHI, H. YOSHIDA, Y. OKAMOTO, A. CHAINANI, M. MATSUNAMI, Y. ISHIDA, Y. SENBA, H. OHASHI, S. SHIN and Z. HIROI, “Resonant Photoemission Spectroscopy of Layered Triangular Lattices Ag_2MO_2 ($M = \text{Ni}$ and Mn); Evidences for M 3d States at Fermi Level,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 0230704 (4 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, E. NAKAMURA, M. HOSAKA, T. TAKAHASHI and M. KATOH, “Design of Terahertz Pump – Photoemission Probe Spectroscopy Beamline at UVSOR-II,” *AIP Conf. Proc.* **1234**, 63–65 (2010).

H. MIYAZAKI, T. ITO, H. J. IM, K. TERASHIMA, T. IIZUKA, S. YAGI, M. KATO, K. SODA and S. KIMURA, “Change of Lattice Constant due to Hybridization Effect of a Ferromagnetic Semiconductor EuO ,” *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 012124 (4 pages) (2010).

S. KIMURA, T. MIZUNO and T. IIZUKA, “Synchrotron Terahertz Spectroscopy of Solids under Extreme Conditions,” *AIP Conf. Proc.* **1214**, 71–74 (2010).

M. ADACHI, M. KATOH, H. ZEN, Y. TAIRA, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, S. KIMURA, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Present Status and Upgrade Plan on Coherent Light Source Developments at UVSOR-II,” *Proc. IPAC’10* 2573–2575 (2010).

N. YAMAMOTO, M. SHIMADA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, S. KIMURA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, T. TAKAHASHI and M. KATOH, “Study of the Coherent Terahertz Radiation by Laser Bunch Slicing at UVSOR-II Electron Storage Ring,” *Proc. IPAC’10* 2570–2572 (2010).

M. SHIMADA, M. KATOH, M. ADACHI, T. TANIKAWA, S. KIMURA, M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA and T. TAKAHASHI, “Observation of Transverse-Longitudinal Coupling Effect at UVSOR-II,” *Proc. IPAC’10* 3650–3652 (2010).

H. OKAMURA, M. MATSUNAMI, R. KITAMURA, S. ISHIDA, A. OCHIAi and T. NANBA, “Infrared Studies of f Electron Systems under High Pressure Using Synchrotron Radiation,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012051 (6 pages) (2010).

H. OKAMURA, R. KITAMURA, M. MATSUNAMI, T. NANBA, H. SUGAWARA and H. SATO, “High Pressure Infrared Studies of Correlated Electron Materials at SPring-8,” *AIP Conf. Proc.* **1214**, 75 (3 pages) (2010).

B-3) 総説，著書

木村真一, 「テラヘルツシンクロトロン放射光；光学系と利用研究」 *J. Vac. Soc. Jpn.* **53**, 399–405 (2010).

木村真一, 「放射光顕微赤外分光」 *高分子分析入門* 講談社サイエンティフィク, pp. 75–83 (2010).

宮崎秀俊, 木村真一, 「希土類酸化物薄膜の将来展望」 *機能材料* **30(1)**, 55–61 (2010).

M. MATSUNAMI, “Definitive Evidence for Fully Occupied 4f Electrons in YbS and Yb Metal,” *SPring-8 Research Frontiers* **2009**, pp. 74–75 (2010).

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “Infrared and Terahertz Synchrotron Radiation,” SESAME-JSPS-KEK-Sabancı School, Antalya (Turkey), March 2010.

S. KIMURA, “Optical study on pressure-induced valence transition of CeIn_3 ,” Festkörperphysikalisches Kolloquium, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), July 2010.

S. KIMURA, “Infrared, terahertz and photoemission spectroscopy of correlated materials at UVSOR-II,” The 2010 Users Meeting of National Synchrotron Radiation Laboratory, Lanzhou (China), August 2010.

I. KATAYAMA, H. SHIMOSATO, M. BITO, K. FURUSAWA, M. ADACHI, M. SHIMADA, H. ZEN, S. KIMURA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, M. KATOH and M. ASHIDA, “Coherent Synchrotron Terahertz Radiation Using Electron Bunch Slicing,” 35th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves, Rome (Italy), September 2010.

木村真一, 「 $\text{CeOs}_2\text{Al}_{10}$ の光学伝導度とギャップの異方性」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——希薄f 電子格子系の新しい秩序——, 高知, 2010年8月.

松波雅治, 「近藤効果を示す $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ の光電子分光」新学術領域研究「重い電子の形成と秩序化」ワークショップ——希薄f 電子格子系の新しい秩序——, 高知, 2010年8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

分子研研究会「大強度テラヘルツ光の発生と利用研究」代表者 (岡崎, 2010).

第24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, 実行委員 (2010).

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

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

科研費基盤研究(B),「室温強磁性半導体を目指した酸化ユーロピウム(III)の基礎研究」木村真一 (2010 年–2012 年)。

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)。

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)。

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 2 1,「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)。

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

2010 年 4 月より，新たに松波雅治助教および森龍也博士研究員を迎え，研究体制を一新した。また，名古屋大学の伊藤孝寛准教授のグループとも大学院生の受け入れや共同のセミナーを行うなど，共同研究も順調に進行し，成果も上がっている。建設・調整を進め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および新規電子分光法を開発し，物質科学に貢献していく方針である。

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) 高分解能電子分光法による原子分子の内殻励起ダイナミクスの研究
- b) 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
- c) 角度相関計測のための高効率電子エネルギー分析器の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 2008年夏に建設した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，BL6Uでは，40～400 eVの光エネルギー範囲において，分解能10000以上かつ光強度 10^{10} 光子数/秒の性能を達成している。入射スリット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。特に2010年度前期より開始された，トップアップ運転モードの際には設計値に近い分光性能が得られることが確認されている。2009年初秋以降，気体の高分解能電子分光を行うための実験装置の整備，及び，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った。国際共同研究を中心に，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。今後重点的に展開するのは，電子スペクトルを光エネルギーの関数として計測する，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で行われてきたが，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た。2011年2～3月に，フランスよりニグループが来所し，国際共同研究を実施する予定である。
- b) 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国際共同研究のもう一つの柱として継続している。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。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。なお，磁気ボトル型分析器では分解能的に不十分な場合については，BL6Uにおいて高分解能電子分光実験を実施し，高分解能スペクトルを取得している。
- c) 上述のように，磁気ボトル型電子エネルギー分析器の導入により，軟X線領域における原子分子の多重電離過程に関する理解は急速に深まったと言える。しかしながら，磁気ボトル型分析器では，多重電離ダイナミクスの本質を理解するために必須となる放出電子間の角度相関に関する情報を得ることは原理的に難しい。この困難を克服するために，磁気ボトル型分析器と静電場を利用した飛行時間型分析器とを組み合わせた新しいエネルギー分析器の開発に着手した。シミュレーションソフトを用いた基本設計を終え，具体的な設計を進めている。

B-1) 学術論文

H. IWAYAMA, K. NAGAYA, H. MURAKAMI, Y. OHMASA and M. YAO, “Coulomb Explosion Imaging of Bromobenzene and Bromophenol Molecules Following Br K-Shell Ionization,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **43**, 185207 (5 pages) (2010).

H. IWAYAMA, A. SUGISHIMA, K. NAGAYA, M. YAO, H. FUKUZAWA, K. MOTOMURA, X-J. LIU, A. YAMADA, C. WANG, K. UEDA, N. SAITO, M. NAGASONO, K. TONO, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, H. OHASHI, H. KIMURA and T. TOGASHI, “Inhomogeneous Charge Redistribution in Xe Clusters Exposed to an Intense Extreme Ultraviolet Free Electron Laser,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **43**, 161001 (5 pages) (2010).

S. SHEINERMAN, P. LABLANQUIE, F. PENENT, Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU, E. SHIGEMASA and K. ITO, “PCI Effects in Argon 2p Double Auger Decay Probed by Multielectron Coincidence Methods,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **43**, 115001 (9 pages) (2010).

E. SHIGEMASA, T. KANEYASU, T. MATSUSHITA, Y. TAMENORI and Y. HIKOSAKA, “Doppler Effect in Fragment Autoionization Following Core-to-Rydberg Excitations of N₂,” *New J. Phys.* **12**, 063030 (9 pages) (2010).

Y. HIKOSAKA, M. FUSHITANI, A. MATSUDA, C.-M. TSENG, A. HISHIKAWA, E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, K. TONO, T. TOGASHI, H. OHASHI, H. KIMURA, Y. SENBA, M. YABASHI and T. ISHIKAWA, “Multiphoton Double Ionization of Ar in Intense Extreme Ultraviolet Laser Fields Studied by Shot-by-Shot Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 133001 (4 pages) (2010).

Y. HIKOSAKA, T. TANEYASU, T. MATSUSHITA, Y. TAMENORI and E. SHIGEMASA, “Dissociation of Core-Valence Doubly Excited States in NO Followed by Atomic Auger Decay,” *J. Chem. Phys.* **133**, 154315 (4 pages) (2010).

R. GUILLEMIN, M. SIMON and E. SHIGEMASA, “Doppler Effect in Fragment Autoionization Following Core-to-Valence Excitation in O₂,” *Phys. Rev. A* **82**, 051401(R) (4 pages) (2010).

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 (2006–2009, 2010–).

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).

第24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 (2010).

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 (2010–). (岩山洋士)

その他

東京大学物性研究所共同利用施設専門委員 (2005–2006).

B-8) 大学での講義，客員

名古屋大学小型シンクロトン光研究センター，客員准教授, 2007年9月–.

B-10) 競争的資金

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).

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).

松尾学術研究助成, 「極端紫外レーザー光によるクラスター発光分光分析」 岩山洋士 (2010年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の専用ビームラインであるBL6Uは、UVSOR 技術職員の献身的な支援を受けながら、計測システム及びビームライン全体の整備を行ってきた。蓄積リングの運転に影響しない最小アンジュレーターギャップが当初予定されていた値よりも大きく、また、前置鏡の炭素汚染のために、300 eV 付近の分光性能には問題があるもの、SPring-8 では実施出来ない 250 eV より低いエネルギー領域については、設計値に近い分光性能に達していることが確認されている。このビームラインでは、分子の多電子励起状態の電子構造とその崩壊過程を二次元電子分光法によって解明する実験研究を行えるよう整備を進めている。実験システムの早期完成を目指して、種々のテスト実験を行いながら装置開発を続けて行く。BL6U の優れた分光性能を活かすことが出来る、周期律表の第3周期元素の 2p 内殻励起領域を観測対象とし、二次元電子分光を含む高分解能電子分光実験を行うことにより、内殻正孔状態の脱励起過程に特徴的な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し、内殻励起分子のダイナミクスに関する理解を深めたい。

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：

- 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リソグラフィの展開

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リソグラフィ [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。国際誌の雑誌編集，特集号企画から国際シンポジウム・会議の企画提案，開催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の配向制御は，これまで不可能だった異方性セラミックスによるレーザー発振を成功させただけでなく原理的にはイオンレベルでの複合構造を可能とするなど，新たなフォトリソグラフィを創出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：100～300 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リソグラフィで実証した。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

- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “High Energy Quasi-Phase Matched Optical Parametric Oscillation Using Mg-Doped Congruent LiTaO₃ Crystal,” *Opt. Express* **18**, 253–258 (2010).
- M. TSUNEKANE, T. INOHARA, A. ANDO, N. KIDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “High Peak Power, Passively Q-Switched Microlaser for Ignition of Engines,” *IEEE J. Quantum Electron.* **46**, 277–284 (2010).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Enhancing Performances of a Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Microlaser with a Volume Bragg Grating Output Coupler,” *Opt. Lett.* **35**, 1617–1619 (2010).
- G. MASADA, T. SUZUDO, Y. SATOH, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and A. FURUSAWA**, “Efficient Generation of Highly Squeezed Light with Periodically Poled MgO: LiNbO₃,” *Opt. Express* **18**, 13114–13121 (2010).
- J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA**, “Laser Ceramics with Rare-Earth-Doped Anisotropic Materials,” *Opt. Lett.* **35**, 3598–3600 (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. TAIRA**, “Bulk Quasi-Phase-Matched Device: Large Aperture PPMgLN and PPMgLT,” *SPIE Photonics West*, 7582-37 (2010). (*Invited Paper*)
- J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Development of Anisotropic Transparent Ceramics for Laser Media,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics 2010*, ATub3 (2010).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Laser with a Volume Bragg Gratings Output Coupler,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics 2010*, AWB18 (2010).
- A. SUGITA, T. MATSUSHITA and T. TAIRA**, “Design of High Average Power Mode-Locked Oscillator Based on Edge-Pumped all Ceramic Yb:YAG/YAG Microchip,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics 2010*, AWB24 (2010).
- M. TSUNEKANE, T. TAIRA, T. INOHARA and K. KANEHARA**, “Efficient Ignition of a Real Automobile Engine by a High Brightness, Passively Q-Switched Cr:YAG/Nd:YAG Micro-Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics 2010*, AWE7 (2010).
- T. TAIRA**, “The Promise of Giant Micro Photonics,” *SOLID STATE LASERS. 50 YEARS AFTER* (2010). (*Invited*)
- T. TAIRA**, “Next Generation of Laser Ceramics Toward Giant Micro-Photonics,” *The 7th Asia Pacific Laser Symposium (APLS2010)*, Fr-R2-1 (2010). (*Invited*)
- Y. SATO, T. TAIRA, V. SMIRNOV, L. GLEBOVA and L. GLEBOV**, “Laser Oscillation of Nd³⁺-Doped Photo-Thermo-Refractive Glass under Diode Laser Pumping,” *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2010)*, CTuJ4 (2010).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Continuously Tunable, High-Energy Mid-Infrared Optical-Parametric Oscillation by Angular Tuning of PPMgLN with Tilted QPM Structures,” *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2010)*, JTuD73 (2010).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Diode-Pumped Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Micro-Laser Controlled by Volume Bragg Gratings,” *The Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 2010)*, JTuD117 (2010).
- T. TAIRA**, “Giant Micro-Photonics: Domain Controlled Optical Materials,” *4th International Workshop on Photonic and Electronic Materials*, 40–41 (2010). (*Invited*)

- T. TAIRA**, “Advanced Laser Ceramics Toward Giant Micro Photonics,” *The 16th international conference on crystal growth/ 14th international conference on vapor growth and epitaxy (ICCG-16/ICVGE-14)* (2010). (Invited)
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Laser with Enhanced Performances and Wavelength Tuning by a Volume Bragg Grating,” *4th EPS-QEOD Europhoton Conference*, TuP1 (2010).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Diode Edge-Pumped, Composite Ceramic Nd:YAG Microchip Laser with Sm:YAG Pump Waveguide,” *4th EPS-QEOD Europhoton Conference*, WeP8 (2010).
- T. TAIRA**, “Micro Solid-State Photonics—New Photonics by Micro-Domain Controlled Materials,” *E-MRS 2010 Fall Meeting* (2010). (Invited)
- T. TAIRA**, “Laser Ignition of Combustion Engines for Cleaner Vehicles (Plenary),” *ICALEO—International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics*, P2 (2010). (Plenary Talk)
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Diode Edge-Pumped, Composite Ceramic Nd:YAG/Sm:YAG Microchip Lasers,” *Frontiers in Optics 2010*, FThG3 (2010).
- T. TAIRA**, “Anisotropic Ceramics as a Next Generation Laser,” *6th Laser Ceramics Symposium* (2010). (Invited)

B-3) 総説，著書

- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Peak-Power Passively Q-Switched All-Ceramics Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Lasers,” *ROMOPTO 2009, Proc. of SPIE 7469*, 746903 (12 pages) (2009).
- T. TAIRA**, “High Brightness Microchip Laser and Engine Ignition,” *Rev. Laser Eng.* **38**, 576–584 (2010). (in Japanese).
- 平等拓範, 「光波特性制御マイクロチップレーザー——ジャイアントマイクロフォトリクス」の創成——」*光科学研究の最前線* **2**, 強光子場科学研究懇談会, 42 (2009).
- 石垣直也, 宇野進吾, 齊川次郎, 門谷章之, 東條公資, 徳田勝彦, 渡辺一馬, 井戸豊, 平等拓範, 「全固体UVパルスレーザーの開発とその応用」*島津評論* **67**, 13–21 (2010).
- M. TSUNEKANE, T. INOHARA, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Micro-Solid-State Laser for Ignition of Automobile Engines,” in *Advances in Solid-State Lasers: Development and Applications*, Mikhail Grishin, Ed., ISBN 978-953-7619-80-0, INTECH; Croatia, Chapter 10, pp. 195–212 (2010).
- 平等拓範, 「マイクロチップ固体レーザー」「レーザーディスプレイ」黒田和男, 山本和久, 栗村直 編, 第2章 光源技術, 第2.2節 波長変換, オプトロニクス社, 第2.2.2節, pp. 84–104 (2010).

B-4) 招待講演

- T. TAIRA**, “Bulk Quasi-Phase-Matched Device: Large Aperture PPMgLN and PPMgLT,” SPIE Photonics West, San Francisco (U.S.A.), January 2010.
- 平等拓範, 「固体レーザーの新展開：ジャイアントマイクロフォトリクス」第4回光材料・応用技術研究会, 早稲田大学, 東京, 2010年3月.
- T. TAIRA**, “Automobile Engine Ignition by High Brightness Micro-Laser,” First Workshop on Plasma-Assisted Combustion, Osaka University, Osaka, March 2010.
- T. TAIRA**, “The Promise of Giant Micro Photonics,” SOLID STATE LASERS. 50 YEARS AFTER, Tarragona (Spain), March 2010.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics by New Domain Controlling,” ETH–OPTeth-Laser Seminar, Zurich (Switzerland), March 2010.

平等拓範,「高輝度マイクロチップレーザー」光電相互変換第125委員会「本委員会第208回研究会」日本学術振興会, 東京理科大学, 東京, 2010年5月.

T. TAIRA, “Next Generation of Laser Veramics Toward Giant Micro-Photonics,” The 7th Asia Pacific Laser Symposium (APLS2010), Jeju Island (Korea), May 2010.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics: Domain Controlled Optical Materials,” 4th International Workshop on Photonic and Electronic Materials, San Sebastian (Spain), July 2010.

T. TAIRA, “Advanced Laser Ceramics Toward Giant Micro Photonics,” The 16th international conference on crystal growth/ 14th international conference on vapor growth and epitaxy (ICCG-16/ICVGE-14), Beijing (China), August 2010.

T. TAIRA, “State-of-the Art Micro Solid-State Photonics,” University of Twente, Enschede (Netherlands), September 2010.

T. TAIRA, “Micro Solid-State Photonics—New Photonics by Micro-Domain Controlled Materials,” E-MRS 2010 Fall Meeting, Warsaw University of Technology, Warsaw (Poland), September 2010.

T. TAIRA, “Laser Ignition of Combustion Engines for Cleaner Vehicles (Plenary),” ICALEO—International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, Anaheim (U.S.A.), September 2010.

平等拓範,「自動車産業における光省エネ」第2回光材料・応用技術研究会, パシフィコ横浜, 神奈川, 2010年10月.

平等拓範,「ジャイアントマイクロフォトニクスの開拓世界」レーザー衝撃と応用技術専門委員会, レーザー学会, 浜松ホトニクス東京支店, 東京, 2010年10月.

宮崎充彦, 斎川次郎, 石月秀貴, 平等拓範, 藤井正明,「ZGP/PPLN/色素レーザーによる中赤外波長可変レーザーを用いた超音速分子線レーザー分光」日本光学会年次学術講演会, 中央大学, 東京, 2010年11月.

平等拓範,「マイクロ固体フォトニクスの展開——高輝度マイクロチップレーザーとエンジン点火などの応用——」第78回研究会(第50回レーザ技術セミナー)中部レーザ応用技術研究会, 名古屋, 2010年11月.

平等拓範,「受動Qスイッチ型μチップレーザの高輝度化とエンジン点火」第34回レーザ協会セミナー, レーザ協会, 東京, 2010年11月.

T. TAIRA, “Anisotropic Ceramics as a Next Generation Laser,” 6th Laser Ceramics Symposium, Munster (Germany), December 2010.

B-5) 特許出願

特願 2009-287546,「半導体レーザー励起によるエンジン点火用固体レーザー装置」常包正樹, 平等拓範, 金原賢治(自然科学研究機構, (株)日本自動車部品総合研究所) 2009年.

特願 2010-006562,「半導体レーザー励起固体レーザー装置」常包正樹, 平等拓範(自然科学研究機構) 2010年.

特願 2010-032011,「多点点火用半導体レーザー励起固体レーザーアレイ装置」常包正樹, 平等拓範, 金原賢治(自然科学研究機構, (株)日本自動車部品総合研究所) 2010年.

B-6) 受賞, 表彰

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).

平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞 (1999).

池末明生, 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).

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

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

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).

栗村 直, 平等拓範, 谷口浩一, 三菱電線工業(株)平成21年度発明考案表彰(アメリカ特許7106496号「波長変換用, 光演算用素子」他)(2010).

平等拓範, 米国光学会フェロー: 2010 Optical Society of America (OSA) Fellow (2010).

常包正樹, 猪原孝之, 安藤彰浩, 木戸直樹, 金原賢治, 平等拓範, 第34回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)オリジナル部門 (2010).

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ンクス」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会レーザーディスプレイ技術研究グループ顧問 (2008–).

レーザー学会「マイクロ固体フォトンクスの新展開」専門委員会主査 (2009–).

学会の組織委員等

OSA, Advanced Solid-State Photonics (ASSP 2008), 国際会議プログラム委員会共同議長 (2007–2008).

OSA, Nonlinear Optics (NLO 2009), 国際会議プログラム委員会共同議長 (2008–2009).

CLEO/PacificRim 2009, 国際会議分科委員会共同議長 (2008–2009).

OSA, Advanced Solid-State Photonics (ASSP 2009), 国際会議プログラム委員会共同統括議長 (2008–2009).

OSA, Nonlinear Optics (NLO 2011), 国際会議プログラム委員会議長 (2010–).

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 (2005–2010).

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 (2006–2009).

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).

4th Europhoton Conference on “Solid-State, Fiber and Waveguide Coherent Light Sources,” 国際会議分科委員 (2009–2010).

International Workshop on Holographic Memories & Display (IWHM&D2010), 国際会議プログラム委員会委員 (2010).

Lasers and Their Applications Symposium, Photonics Global Conference 2010, 国際会議テクニカル・プログラム委員会委員 (2010).

EQEC 2011, Fundamentals of Nonlinear Optics, 国際会議分科委員 (2010–).

Advances in Optical Materials (AIOM 2011), 国際会議プログラム委員会委員 (2010–).

CLEO 2011: Science & Innovations 2: Solid-State, Liquid and Gas Lasers, 国際会議諮問委員 (2010–).

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

豊橋技術科学大学ナノフォトニクス情報テクノロジーリサーチセンター, 客員教授, 2010年.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「光物理」2010年前期.

B-10) 競争的資金

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ク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–).

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–).

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).

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業,「次世代質量イメージングのためのUV マイクロチップレーザーを用いた計測システムの開発」平等拓範(2010年–).

B-11) 産学連携

(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(2010年).

(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(2010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(2010年).

(株)リコー,「面発光型高出力レーザー光源の研究」平等拓範(2010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。

藤 貴 夫 (准教授) (2010 年 2 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：量子エレクトロニクス，レーザー物理，非線形光学，超高速分光

A-2) 研究課題：超短光パルスの研究

- a) 超短光パルスの超広帯域波長変換技術の開発
- b) 超短光パルスの位相制御，評価の研究
- c) 超広帯域光源による超高速分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 超短光パルスを発生できるレーザーの波長は限られている。それを様々な波長へ効率よく，パルス幅を短い状態で波長変換する技術は，超短光パルスの応用範囲を広げる上で，非常に重要である。この研究では，固体結晶と比べて透過領域が桁違いに広い気体を波長変換媒質として使用することで，真空紫外から赤外光までの超短光パルスを同時に発生させることを目標としている。気体は非線形係数が小さいため，一般的に効率は低いが，超短光パルスのフィラメンテーションという現象を使うことで，効率のよい波長変換が行える。フィラメンテーションとは，高強度の超短光パルスをゆるやかに気体に集光することで，非線形効果による屈折率の増加とプラズマ発生による屈折率の減少が釣り合い，レイリー長よりはるかに長い距離をビームが集光されたまま伝搬する現象である。この効果によって，極めて高い強度で長い相互作用長の波長変換を行うことができ，気体としては非常に高い効率で波長変換を行うことができる。この手法は，藤准教授が前職の理研において発展させた研究である。今年の成果としては，チタンサファイアレーザーの二倍波（400 nm）と，近赤外の光パラメトリック増幅の出力（1300 nm）とを気体中（ネオン）に集光し，237 nm と 167 nm の超短光パルスを発生させることに成功した。この実験は，前職の理化学研究所で行われた。分子研では，その手法を赤外光（3–20 μm ）パルス発生に適応させることをめざし，準備を進めている。
- b) 前述の研究によって発生した紫外光（237 nm）パルスの位相を制御し，パルス幅を最適化する研究を行った。パルス整形技術は近年，可視光から赤外領域で大きく発展しており，様々な形のパルスを作ることができるようになってきているが，紫外領域は固体結晶の透過領域，損傷などが問題で，技術的に大きな困難がある。この研究では，波長変換前の近赤外光の位相を制御することによって，波長変換後の紫外光パルスの位相を制御することを行った。紫外光パルスは，基本的には差周波混合過程によって発生しているため，近赤外光と位相の時間変化が逆方向に転写される。近赤外光，紫外光の位相は，それぞれ，周波数分解光ゲート法（FROG）によって，測定し，近赤外光の位相が転写される様子を観測した。この実験も，前職の理化学研究所で行われた研究であり，分子研では，その手法を，赤外領域（3–20 μm ）の発生に応用することを考えている。
- c) 前述と同等の手法で発生した紫外光パルス（200，260 nm）を使って，超高速光電子イメージング分光を気相の分子について行った。ピラジン（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ ）やフラン（ $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ）の分子について，寿命が 20 fs 程度で減衰する超高速過程を明瞭に観測した。それぞれの実験結果について，分子動力学をつかった理論計算結果と比較し，それぞれの分子における超高速ダイナミクスについて，理解を深めることとなった。この研究も，前職の理化学研究所で行われた研究であり，分子研では，赤外光パルス（3–20 μm ）を使った二次元分光を行うことを予定している。

B-1) 学術論文

- P. DOMBI, S. E. IRVINE, P. RÁCZ, M. LENNER, N. KROÓ, G. FARKAS, A. MITROFANOV, A. BALTUŠKA, T. FUJI, F. KRAUSZ and A. Y. ELEZZABI**, “Observation of Few-Cycle, Strong-Field Phenomena in Surface Plasmon Fields,” *Opt. Express* **18**, 24206–24212 (2010).
- P. ZUO, T. FUJI and T. SUZUKI**, “Spectral Phase Transfer to Ultrashort UV Pulses through Four-Wave Mixing,” *Opt. Express* **18**, 16183–16192 (2010).
- Y.-I. SUZUKI, T. FUJI, T. HORIO and T. SUZUKI**, “Time-Resolved Photoelectron Imaging of Ultrafast $S_2 \rightarrow S_1$ Internal Conversion through Conical Intersection in Pyrazine,” *J. Chem. Phys.* **132**, 174302 (8 pages) (2010).
- S. Y. LIU, Y. OGI, T. FUJI, K. NISHIZAWA, T. HORIO, T. MIZUNO, H. KOHGUCHI, M. NAGASONO, T. TOGASHI, K. TONO, M. YABASHI, Y. SENBA, H. OHASHI, H. KIMURA, T. ISHIKAWA and T. SUZUKI**, “Time-Resolved Photoelectron Imaging Using a Femtosecond UV Laser and a VUV Free-Electron Laser,” *Phys. Rev. A* **81**, 031403 (4 pages) (2010).
- T. FUJI, Y.-I. SUZUKI, T. HORIO, T. SUZUKI, R. MITRIĆ, U. WERNER and V. BONAČIĆ-KOUTECKY**, “Ultrafast Photodynamics of Furan,” *J. Chem. Phys.* **133**, 234303 (9 pages) (2010).
- N. KUSE, Y. NOMURA, A. OZAWA, M. KUWATA-GONOKAMI, S. WATANABE and Y. KOBAYASHI**, “Self-Compensation of Third-Order Dispersion for Ultrashort Pulse Generation Demonstrated in an Yb Fiber Oscillator,” *Opt. Lett.* **35**, 3868–3870 (2010).
- P. HEISLER, R. HÖRLEIN, M. STAFE, J. M. MIKHAILOVA, Y. NOMURA, D. HERRMANN, R. TAUTZ, S. G. RYKOVANOV, I. B. FÖLDES, K. VARJÚ, F. TAVELLA, A. MARCINKEVICIUS, F. KRAUSZ, L. VEISZ and G. D. TSAKIRIS**, “Toward Single Attosecond Pulses Using Harmonic Emission from Solid-Density Plasmas,” *Appl. Phys. B* **101**, 511–521 (2010).
- R. HÖRLEIN, Y. NOMURA, P. TZALLAS, S. G. RYKOVANOV, B. DROMEY, J. OSTERHOFF, ZS. MAJOR, S. KARSCH, L. VEISZ, M. ZEPE, D. CHARALAMBIDIS, F. KRAUSZ and G. D. TSAKIRIS**, “Temporal Characterization of Attosecond Pulses Emitted from Solid-Density Plasmas,” *New J. Phys.* **12**, 043020 (2010).
- S. ADACHI, N. ISHII, Y. NOMURA, Y. KOBAYASHI, J. ITATANI, T. KANAI and S. WATANABE**, “1.2 mJ Sub-4-fs Source at 1 kHz from an Ionizing Gas,” *Opt. Lett.* **35**, 980–982 (2010).
- S. ADACHI, N. ISHII, Y. KOBAYASHI, Y. NOMURA, J. ITATANI, T. KANAI and S. WATANABE**, “Carrier-Envelope Phase Control of Few-Cycle Parametric Chirped-Pulse Amplifier,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 032703 (4 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- T. FUJI, Y.-I. SUZUKI, T. HORIO and T. SUZUKI**, “Time-Energy Map of Photoelectron Angular Anisotropy for Investigation of Ultrafast Internal Conversion,” *Ultrafast Phenomena 2010* ThB6 (2010).
- T. FUJI, P. ZUO and T. SUZUKI**, “Ultrashort UV Pulse Generation by Four-Wave Mixing through Filamentation,” *ICONO/LAT 2010* ITu1 (2010). (invited)
- S. Y. LIU, Y. OGI, T. FUJI, K. NISHIZAWA, T. HORIO, T. MIZUNO, H. KOHGUCHI, M. NAGASONO, T. TOGASHI, K. TONO, M. YABASHI, Y. SENBA, H. OHASHI, H. KIMURA, T. ISHIWAKA and T. SUZUKI**, “Time-Resolved Photoelectron Imaging Using a Femtosecond UV Laser and a VUV Free-Electron Laser,” *VUVX2010* 6PL3 (2010).

Y. OGI, S. Y. LIU, T. FUJI, K. NISHIZAWA, T. HORIO, T. MIZUNO, H. KOHGUCHI, M. NAGASONO, T. TOGASHI, K. TONO, M. YABASHI, Y. SENBA, H. OHASHI, H. KIMURA, T. ISHIWAKA and T. SUZUKI, "Time-Resolved Photoelectron Imaging on Pyrazine Using a Femtosecond UV Laser and a VUV Free-Electron Laser," *Pacificchem 2010* ID#1569 (2010).

J. M. MIKHAILOVA, P. HEISLER, R. HOERLEIN, M. STAFE, Y. NOMURA, D. HERRMANN, R. TAUTZ, S. RYKOVANOV, I. FOELDES, K. VARJU, F. TAVELLA, A. MARCINKEVICIUS, F. KRAUSZ, M. ZEPF, L. VEISZ and G. D. TSAKIRIS, "Broadband Relativistic High-Harmonic Generation Using Few-Cycle Multiterawatt Light Pulses," *Frontiers in Optics 2010, Laser Science XXVI* (2010).

N. KUSE, M. KUWATA-GONOKAMI, Y. NOMURA, S. WATANABE and Y. KOBAYASHI, "Experimental Study of Pulse Evolution in a 30-fs Mode-Locked Yb-Fiber Oscillator," *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science* (2010).

Y. KOBAYASHI, Y. NOMURA and S. WATANABE, "1.3-GHz, 20-W, Femtosecond Chirped-Pulse Amplifier System," *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science* (2010).

B-4) 招待講演

藤 貴夫, 「15 フェムト秒紫外光パルスを用いた光電子イメージング分光」 静岡大学光学部プロジェクト第三回研究会 光と電子の変換の科学, 浜松, 2010年3月.

T. FUJI, P. ZUO and T. SUZUKI, "Ultrashort UV pulse generation by four-wave mixing through filamentation," *ICONO/LAT 2010, Kazan (Russia)*, August 2010.

B-6) 受賞, 表彰

藤 貴夫, 日本光学会奨励賞 (1999).

藤 貴夫, 大阪大学近藤賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

CLEO/Europe 2007国際会議プログラム委員 (2007).

化学反応討論会実行委員 (2009).

CLEO/Pacific Rim 2009国際会議プログラム委員 (2009).

HIRAS 国際会議プログラム委員 (2011).

CLEO/Europe 2011国際会議プログラム委員 (2011).

B-8) 大学での講義, 客員

(独)理化学研究所, 客員研究員, 2010年2月-.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「光物理」 2010年前期.

B-10) 競争的資金

科研費奨励研究(A),「サブ5フェムト秒パルスによる位相敏感超高速分光」藤 貴夫 (2000年–2001年).

(独)理化学研究所研究奨励ファンド,「搬送波包絡線周波数の安定した超短赤外光パルス発生」藤 貴夫 (2006年).

科研費若手研究(A),「光電子イメージング分光のための10フェムト秒深紫外光パルス発生」藤 貴夫 (2007年–2008年).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携プロジェクト,「プラズマを使ったフェムト秒中赤外光パルス発生の研究」藤 貴夫 (2010年).

科研費特別研究員奨励費,「高次高調波発生による高繰り返し極端紫外光源の開発およびその応用」野村雄高 (2010年).

C) 研究活動の課題と展望

フィラメンテーションを用いた波長変換は,気体を媒質としながらも,高効率な超短光パルスの波長変換法として有効であり,これまで,近赤外光のチタンサファイアレーザーの出力を真空紫外や赤外への波長変換を実験的に示してきた.今後,これらの波長の光を同時に発生させ,それらを使ったユニークな分光を行うことを目指している.当面の目標としては,3–20 μm にわたる広帯域な赤外光を発生させることを挙げているが,そのような広帯域において位相を揃えて重ね合わせ,分光で利用できる光パルスとするには,様々なハードルがある.まず,スペクトルの測定装置について,市販の分光器では,帯域や,光パルスのデータ取得法において,問題が多いので,現在,真空中で動作するフーリエ赤外分光装置を自作している.チタンサファイアレーザーが2011年2月に導入される予定であり,それを使って本格的な実験をスタートする.また,チタンサファイアレーザーだけでなく,高繰り返し周波数が可能なファイバーレーザーを独自の手法で開発することも視野に入れている.分光では,高繰り返し周波数がデータ取得において極めて重要であり,新しい光源を開発する価値は非常に高いと考えている.

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を前駆体とした金属ナノ触媒の創成
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高機能の炭素材料は、表面積が大きく、化学的に安定なグラファイト構造に富んだ多孔性のナノ構造体としての性質を有するが、これは高分子の焼結によって作られることが多い。しかしながら、この方法では不安定な結合を多く含み、単体のサイズも小さいことから、化学的に安定で電気伝導性に優れ、さらに究極的な広い表面積を有するメソ多孔体の創成が求められてきた。これは、最近の高性能な2次電池・空気電池・そして燃料電池にとって不可欠の要素であるが、同時に高いコストパフォーマンスも要求される。我々は、平均径 2 nm の細孔を持ち、壁が主としてグラフェン単層で出来ているため BET 比表面積が 2000 m²/g に及ぶ Mesoporous Carbon Nano-Dendrite (MCND) を発表した¹が、更に大きなメソ細孔を有する炭素の開発を行った。銅アルキルアセチリド分子は $(R-C\equiv C-Cu)_{4n}$ で示されるように、4個の分子がユニットとなってアルキル基を外に向け4個の銅原子が1サイクルらせんとなってクラスターユニットからなるらせんワイヤー超分子を形成する。このワイヤー分子が疎水性相互作用によって束状となりワイヤー結晶を生成する。このワイヤー結晶をランダムに集積させ、200 °C 以上の温度に加熱すると炭素と銅ナノ粒子の混合物への偏析反応が起き、ワイヤー同士が接触していた部位は炭素の化学結合で繋がり、アルキル基はガスとなって飛んで行く。これは空隙を発生するが、さらに、真空加熱によって銅を昇華させると銅部分が空孔となり、銅の逃げ道が外部へ通じる開口部となる。この脱銅反応を 1400 °C 以上の加熱、或いはマイクロ波加熱すると銅との相互作用が手伝って炭素は3層程度のグラフェン壁に変換される。このようにして得られた「多層グラフェン壁を持つ炭素ナノ構造体」の大きさは厚さ数ミクロンで幅がほぼ数百ミクロンの大きさになる。平均細孔径は 6 nm 程度であり、この中にシリコンを担持するが、樹間空間にほぼ 10 nm 厚のシリコンナノテープ、ナノシート、ナノワイヤーも生成する。シリコン中には大量のリチウムを吸蔵させることが可能であり、これがナノシリコンであるため、短時間に大量のイオンを吸収・放出させることが可能である。我々は、このシリコン担持を高密度に行う、ライデンフロスト現象を応用した単純な方法によりシリコンナノ構造体のメソ空孔への担持と薄い銅薄膜表面を持つ様々なシリコンナノ構造体の作成に成功し、大量で極めて安価に大容量リチウムイオン2次電池負極を製造する道を開いた。
- b) 金属ナノ粒子は構成原子のうち表面および表面近傍に占める割合が非常に高いため、高活性な表面触媒になると期待されている。しかしながら 活性な表面は非常に酸化されやすく触媒への応用は金や白金といった安定な金属元素に限られている。本研究では、銅アセチリド系化合物を前駆体とすることで、触媒へと応用可能な銅ナノ粒子を得ることを試みた。アセチリド化合物を真空中で 100~200 °C 程度に加熱を行うと、銅元素と炭素への偏析反応が進行し直径 4~10 nm の銅ナノ粒子を得ることができた。さらに、解離反応で生成した有機分子は銅ナノ粒子表面を覆い、酸化に対する保護膜も同時に作成できる

特徴がある。1～2時間程度の空気への暴露では銅ナノ粒子は金属表面を維持している一方、保護膜は程よく柔軟であり触媒反応における反応分子や生成分子を通過させることもできる。実際に、水素吸蔵反応や水性ガスシフト反応における触媒として利用できることを確認した。銅アセチリド化合物を前駆体として理想的な金属ナノ触媒を作成することに成功したといえる。

- c) 代表的な導電性分子である tetrathiafulvalene (TTF) がエチニル基により磁性遷移金属イオンへと直接配位した新規錯体 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-5\text{-methyl-4'5'-ethylene-dithio-TTF})_2]^+$ (1^+) を合成するとともに、溶液中で電解酸化を行うことで磁性結晶 $(1)[\text{X}]_2(\text{MeCN})(\text{PhCl})_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) を得ることに成功した。本結晶中では隣接する錯体間で配位子を重ねるような構造をとっており、TTF 骨格は二量体を構築している。また電解により生じた二量体1つあたり+1の電荷はこの二量体内で非局在化しており、部分酸化状態が実現している。磁気構造的には $S = 3/2$ の CrCyclam ユニットと $S = 1/2$ の二量体が交互に並び、その間がエチニル基で接続されたフェリ鎖が基本となっており、磁化率の測定結果から鎖内には $2J = -30 \text{ K}$ と非常に大きな交換相互作用が働いていることが明らかとなった。この強い相互作用は Cr^{3+} と TTF 二量体という二つのスピン源の間がエチニル基で直接結合していることに由来している。鎖間にも二量体同士が接することにより弱い相互作用が働いており、本物質は 23 K という高い転移温度を持つ弱強磁性体であった。

B-1) 学術論文

K. OHASHI, K. INOUE, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, "A Molecular Picture of Metal Ion Solvation: Infrared Spectroscopy of $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ in the Gas Phase," *J. Mol. Liq.* **147**, 71–76 (2009).

Y. HARADA, C. OKABE, T. KOBAYASHI, T. SUZUKI, T. ICHIMURA, N. NISHI and Y.-Z. XU, "Ultrafast Intersystem Crossing of 4-Thiothymidine in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 480–484 (2010).

B-4) 招待講演

西 信之, 「グラフェン壁を持つメソ多孔性炭素ナノ構造体の創成とその応用」 社団法人新化学発展協会高選択性反応分子会講演会, 新化学発展協会, 2010年10月.

西 信之, 「クラスター科学とコロイドおよび界面化学との接点: Part 1: 水溶液系に於ける会合性分子のミクロな相分離について—: Part 2: グラフェン壁を持つ肺胞状炭素の創成とその蓄電池への応用」 日本化学会コロイド化学部会, 日本化学会館, 東京, 2010年11月.

B-5) 特許出願

特願 2010-179686, 「炭素ナノ構造体, 金属担持炭素ナノ構造体, リチウムイオン2次電池, 炭素ナノ構造体の製造方法, 及び金属担持炭素ナノ構造体の製造方法」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010年.

特願 2010-207936, 「炭素ナノ構造体」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010年.

B-6) 受賞, 表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).

西條純一, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

十代 健, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

沼尾茂悟, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

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

学会の組織委員等

ナノ学会第8回大会主催 (2010年5月13日-15日, 岡崎コンファレンスセンター)

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).

日本学術振興会特別研究員等審査会委員 (2008-2009, 2010-).

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

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).

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).

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).

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).

B-11) 産学連携

共同研究(株)デンソー) 西 信之 (2010年).

共同研究(日産自動車(株)) 西 信之 (2010年).

共同研究(新日鐵化学(株)) 西 信之 (2010年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室は2011年3月までで解散となり, それぞれのメンバーが新しい環境で新たな活動を展開する予定である。

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，NH₃ による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，磁性金属フタロシアニン薄膜の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。また，金属フタロシアニンの X線磁気円二色性の理論解析にも着手した。
- b) 2006 年に我々が発見した，光エネルギーを仕事関数に近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，超高速時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発してきた。今年度は新たに自然円二色性を利用したキラル顕微鏡の開発に着手した。

B-1) 学術論文

H. YOSHIKAWA, S. HAMANAKA, Y. MIYOSHI, Y. KONDO, S. SHIGEMATSU, N. AKUTAGAWA, M. SATO, T. YOKOYAMA and K. AWAGA, “Rechargeable Batteries Driven by Redox Reactions of Mn₁₂ Clusters with Structural Changes: XAFS Analyses of the Charging/Discharging Processes in Molecular Cluster Batteries,” *Inorg. Chem.* **48**, 9057–9059 (2009).

Y. TAKAGI, K. ISAMI, I. YAMAMOTO, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, “Structure and Magnetic Properties of Iron Nitride Thin Films on Cu(001),” *Phys. Rev. B* **81**, 035422 (8 pages) (2010).

H. IRIE, T. SHIBANUMA, K. KAMIYA, S. MIURA, T. YOKOYAMA and K. HASHIMOTO, “Characterization of Cr(III)-Grafted TiO₂ for Photocatalytic Reaction under Visible Light,” *Appl. Catal. B* **96**, 142–147 (2010).

I. YAMAMOTO, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, “Spin Reorientation Transitions of Ni/Pd(111) Films Induced by Fe Deposition,” *Phys. Rev. B* **81**, 214442 (7 pages) (2010).

T. NAKAGAWA, I. YAMAMOTO, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, “Magnetic Circular Dichroism Study of Ultrathin Ni Films by Threshold Photoemission and Angle Resolved Photoemission Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181**, 164–167 (2010).

K. HILD, G. SCHÖNHENSE, H. J. ELMERS, T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, K. TARAFDER and P. M. OPPENEER, “Energy- and Angle-Dependent Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism from an Ultrathin Co/Pt(111) Film,” *Phys. Rev. B* **82**, 195430 (11 pages) (2010).

K. NAKATSUJI, Y. TAKAGI, Y. YOSHIMOTO, T. IIMORI, K. YAJI, K. TOMATSU, Y. HARADA, T. TAKEUCHI, T. TOKUSHIMA, Y. TAKATA, S. SHIN, T. ISHIKAWA and F. KOMORI, "Polarization Dependent Soft X-Ray Emission Spectroscopy of Cobalt Nano-Islands on a Nitrogen-Adsorbed Cu(001) Surface," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **181**, 225–228 (2010).

B-4) 招待講演

中川剛志, 「レーザー光電子磁気円二色性顕微鏡の開発と磁性超薄膜研究への応用」第57回応用物理学関係連合講演会, 平塚, 2010年3月.

中川剛志, 「閾値光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.

中川剛志, 「短パルスレーザー光電子磁気円二色性による磁性薄膜の研究」放射光学会若手研究会「顕微分光の最先端」東京, 2010年8月.

横山利彦, 「紫外およびX線磁気円二色性による磁性薄膜表面の磁気特性評価」応用物理学会第16回シリサイド系半導体研究会「シリサイド微細構造の利用と関連評価技術」長崎, 2010年9月.

横山利彦, 「Mn フタロシアニン / 強磁性薄膜の相互作用と Mn-L 吸収端 XMCD」日本表面科学会放射光表面科学部会・SPring-8 利用者懇談会顕微ナノ材料科学研究会合同シンポジウム, 東京, 2010年12月.

T. NAKAGAWA, "Magnetic Domain Imaging of Ultrathin Films Using Laser-PEEM," The 6th International Workshop on Nano-scale Spectroscopy and Nanotechnology, Kobe (Japan), October 2010.

B-6) 受賞, 表彰

中川剛志, 日本物理学会第4回若手奨励賞 (2010).

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, 日本表面科学会第3回若手研究者部門講演奨励賞 (2006).

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, 2010–).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010).

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 (1998–2010).

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

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2010–).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2004–2005, 2008–2009).

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

総合研究大学院大学物理科学研究科，「物性化学」2010年後期.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A)，「キラル光電子顕微鏡の開発」横山利彦 (2010年–2012年).

科研費挑戦的萌芽研究，「レーザー誘起磁気円二色性STMの開発」横山利彦 (2008年–2009年).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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 (2010年).

受託研究，日本学術振興会学術システム研究センター・学術動向等の調査研究「シンクロトロン放射光の化学への応用に関
する学術動向の調査研究」横山利彦 (2010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、さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し、極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。今年度から、全く新たな展開として、自然円二色性光電子分光・光電子顕微鏡の開発に着手した。これまでのキラル顕微鏡は光学顕微鏡レベルであり、成功すれば全く例のない新しい顕微鏡として大きな成果が期待できる。

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) 金属錯体の表面固定化による新規固定化金属錯体触媒の構築と in-situ 構造解析
- b) 酵素インスパイアードモлекуラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- c) 燃料電池電極触媒の燃料電池作動条件下における in-situ XAFS 構造解析
- d) In-situ 空間分解 XAFS 計測法の開発と in-situ 触媒構造解析への展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 複数の金属による表面での協同触媒作用の発現を目指して，Ir ダイマーや Mn₄ 核クラスター，Re クラスター，Ru₃ 核クラスター等の金属クラスターをシリカやアルミナ等の酸化物表面に固定化して，新しい複核金属触媒活性構造を表面に創出した。FT-IR，固体 NMR，XPS，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の構造解析法により，表面における触媒活性構造を明らかにした。
- b) 表面の固定化金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モлекуラーインプリンティング法を発展させ，インプリント空間内部に分子認識サイトを有する新しいモлекуラーインプリンティング触媒を設計した。
- c) Pt 及び Pt 系合金ナノ粒子カソード触媒の燃料電池作動条件下での in-situ XAFS 測定を行い，Pt 系触媒の溶出過程の構造解析を行った。
- d) X線マイクロビームを用いた走査型空間分解 XAFS 法のための in-situ XAFS 測定セルを開発し，Ni 触媒粒子の空間分解 XAFS 構造解析を行った。

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).

M. TADA, S. MURATSUGU, M. KINOSHITA, T. SASAKI and Y. IWASAWA, “Alternative Selective Oxidation Pathways for Aldehyde Oxidation and Alkene Epoxidation on a SiO₂-Supported Ru Monomer Complex Catalyst,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 713–724 (2010).

S. ICHIKAWA, T. SEKI, M. TADA, Y. IWASAWA and T. IKARIYA, “Amorphous Nano Structured Silicas for High-Performance Carbon Dioxide Confinement,” *J. Mater. Chem.* **20**, 3163–3165 (2010).

M. TADA, Y. UEMURA, R. BAL, Y. INADA, M. NOMURA and Y. IWASAWA, “In-situ Time-Resolved DXAFS for the Determination of Kinetics of Structural Changes of H-ZSM-5-Supported Active Re-Cluster Catalyst in the Direct Phenol Synthesis from Benzene and O₂,” *J. Phys. Chem. C* **12**, 5701–5706 (2010).

T. TANIKE, M. TADA, R. COQUET, Y. MORIKAWA, T. SASAKI and Y. IWASAWA, “A Novel Mechanism for Spectator CO-Mediated Reaction with Unique *cis*-(NO)₂ Dimer on a Co²⁺-Dimer/ γ -Al₂O₃ (110) Model Catalyst: Density Functional Theory Calculations,” *J. Mater. Chem.* **20**, 3163–3165 (2010).

M. TADA, “Surface-Mediated Design and Catalytic Properties of Active Metal Complexes for Advanced Catalysis Creation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **83**, 855–876 (2010).

B-3) 総説, 著書

唯美津木, 「放射光が拓く触媒科学」『学術の動向 8月号』, 12–17 (2010).

唯美津木, 「モレキュラーインプリンティング金属錯体触媒の展開」『化学と工業 9』, 722–723 (2010).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「選択反応制御のための分子レベル触媒表面設計とリアル系触媒の動的構造解析」理化学研究所ナノサイエンス研究施設交流会, 埼玉, 2010年3月.

唯美津木, 「選択触媒機能創出を目指した表面触媒活性構造の構築」第3回豊田中央研究所 - 分子科学研究所研究交流会, 愛知, 2010年3月.

唯美津木, 「in-situ 時間分解 XAFS による固体触媒の動的構造解析」日本セラミックス協会 2010 年会, 東京, 2010年3月.

M. TADA, “Design of Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts on SiO₂,” 第90回日本化学会 Asian International Conference—Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry, Inorganic Chemistry—, 大阪, 2010年3月.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene on a Novel Re Catalysts Supported on HZSM-5 Zeolite,” Catalysis Research Center, Hokkaido University 及び Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft 共催「サステナブル社会を目指した触媒化学・表面科学シンポジウム」, 札幌, 2010年4月.

唯美津木, 「酵素インスパイアード触媒表面の創出と選択触媒反応制御」ナノ学会第8回大会「未来を拓くナノサイエンス: 理学, 工学, 医学へのひろがり」, 岡崎, 2010年5月.

唯美津木, 「放射光を用いた in-situ 時間分解 XAFS による触媒構造の動的解析」化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2010年5月.

唯美津木, 「選択触媒機能を生み出す高活性金属構造の分子レベル設計と構造解析」東北大学理学部化学科一般雑誌会, 仙台, 2010年5月.

唯美津木, 「選択触媒機能制御を目指した固体触媒表面の分子レベル設計」理化学研究所ワークショップ, 浜名湖, 2010年5月.

M. TADA, “In-situ Time-resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis,” The 5th Asia-Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSTR), Pohang (Korea), July 2010.

M. TADA, “Advanced Design of Supported Metal-Complex Catalysts for Selective Oxidation Catalysis,” (KEYNOTE LECTURE), 1st International Conference on Molecular and Functional Catalysis, Singapore (Singapore), July 2010.

M. TADA, “Direct Phenol Synthesis from Benzene and Oxygen on Supported Re-Pt Catalysts,” RSC-CSJ Joint Symposium, London (U.K.), July 2010.

M. TADA, “Structures and Catalytic Performances of Oxide-Supported Ir-Dimer Catalysts,” 8th China–Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Xianyang (China), August 2010.

唯美津木, 「固体触媒表面の分子レベル設計と動的触媒構造解析」新化学発展協会講演会, 東京, 2010年8月.

唯美津木, 「固定化金属錯体を用いた酸素の活性化」第60回錯体化学討論会, 大阪, 2010年9月.

S. MURATSUGU, “Surface Design of A Molecularly Imprinted Ru Complex for Catalytic Regioselective Epoxidation of Limonene using O₂,” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry in OSAKA, Osaka (Japan), September 2010.

M. TADA, “Preparation and Structures of New Ir Dimer and Monomer Supported on Oxide Surfaces for Transfer Hydrogenation Catalysis,” 総研大海外レクチャー in バンコク「第一回 CU-IMS ジョイントシンポジウム」, Bangkok (Thailand), October 2010.

唯美津木,「リアル系固体触媒の分子科学」分子研所長招聘研究会「2020年の物質分子科学を語る」岡崎, 2010年12月.
S. MURATSUGU, “Design of Surface Molecularly Imprinted Ru Catalysts for Regioselective Epoxidation of Limonene,” JSPS-DST Asian Academic Seminar 2010, Kolkata (India), November 2010.

M. TADA, “Design and Catalytic Performances of Supported Metal-Complex Catalysts on Oxide Surfaces,” The 9th JOM symposium “Frontiers in Organometallic Chemistry” (PACIFICHEM 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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).

邨次 智, 日本化学会優秀講演賞(学術)(2010).

唯美津木, 触媒学会若手優秀講演賞 (2010).

S. MURATSUGU, The Royal Society of Chemistry Poster Prize (2010).

唯美津木, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2010).

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–).

触媒学会表面化学と触媒設計の融合研究会世話人 (2009–).

触媒学会西日本地区幹事 (2010–).

日本放射光学会放射光サイエンス将来計画特別委員会委員 (2010–2011).

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).

International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science, Program Committee Member (2009–2010).

ナノ学会第8回大会実行委員会委員 (2009–2010).

International Symposium on Surface Science—Focusing on Nano-, Green, and Biotechnologies— (ISSS-6), Program Committee Member (2010–2011).

学会誌編集委員

Catalysis Letters, Editorial Board Member (2010–).

Topics in Catalysis, Editorial Board Member (2010–).

Catalysis Science & Technology, Editorial Board Member (2010–).

B-10) 競争的資金

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

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).

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).

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).

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).

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業研究シーズ探索プログラム(物質・機能探索分野)「酵素インスパイアード触媒表面の創製によるテイラーメイド触媒反応空間の設計と選択触媒反応制御」 唯美津木 (2010年).

科研費新学術領域研究「配位プログラム」(公募研究)「テンプレート電気化学法を駆使した合金ナノ粒子超構造体触媒表面の創製」 邨次 智 (2010年–2011年).

科研費新学術領域研究「分子活性化」(計画研究)「固体表面での高反応性活性構造の創出と触媒的高効率物質変換」 唯美津木 (2010年–2014年).

NEDO 固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発「基盤技術開発」MEA 材料の構造・反応物質移動解析, 「時空間分解 X線吸収微細構造(XAFS)等による触媒構造反応解析」 唯美津木 (2010年–2012年).

B-11) 産学連携

(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, 「分子認識能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–2011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-2011年).

C) 研究活動の課題と展望

目的の物質のみを効率良く合成するための新しい固体触媒表面の分子レベル設計のために、金属錯体の表面固定化、孤立化、表面空間化学修飾、表面分子インプリンティング等の独自に考案した触媒表面設計法により、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の設計を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMRやEXAFSにより明らかにすることで、表面の触媒活性構造とその触媒作用の相関を分子レベルで解明したい。

また、放射光硬X線を用いたin-situ時間分解XAFS、in-situ空間分解XAFS法の開発に取り組んでいる。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、新規触媒機構の提案や固体触媒に内在する新現象の解明を行いたい。

電子物性研究部門

薬 師 久 彌 (教授) (1988 年 5 月 16 日着任)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 分子導体における電荷秩序相と隣接する電子相の研究
- b) 分子導体における電子強誘電性の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

電子間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) 電荷秩序相に隣接する金属相の電子状態の特徴は電荷密度ゆらぎである。対称性の高い θ -(BEDT-TTF)₂X では、金属相において短距離電荷秩序に由来する構造ゆらぎが X 線散漫散乱で観測されている。 α -(BEDT-TTF)₂X の金属相ではこのような構造ゆらぎを X 線回折で観測することができないが、振動分光法を用いれば、電荷密度の時間度ゆらぎを観測することができる。このような観点から α -(BEDT-TTF)₂I₃ の金属相における電荷密度ゆらぎの相関時間を求めた。そして、相関時間が長いことからこのゆらぎは金属相において様々な配列の短距離電荷秩序が熱励起されている事に由来すると解釈した。この解釈は、遠赤外領域の光学伝導度にドルーデ応答が観測されない事で裏付けられた。この他、 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の相転移に同位体効果のある事を見出し、この物質でポーラロン効果が働いていることを明らかにした。さらに、電荷秩序状態にある物質の電子遷移に現れる特徴的な窪み (dip) が C=C 伸縮振動の倍音であり、なぜ電荷秩序状態でのみ現れるかを理論的に明らかにした。
- 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。この種の物質は電子が整列する事に起因して自発分極が発生する事から電子強誘電体と呼ばれている。今年度は α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ の SHG 信号を丁寧に測定し直し、相転移温度 210 K より低温の 160 K から自発分極が急速に発達する事を見出した。160 K の異常は比熱でも観測された。また、低温で自発分極が飽和せず、発散する様に振舞う異常な現象を見出した。さらに、圧力と共に二つの相転移温度が融合することも見出した。

B-1) 学術論文

H. NAKAYA, K. ITHO, Y. TAKAHASHI, H. ITOH, S. IWAI, S. SAITO, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Terahertz Responses of High-Temperature Metallic Phase and Photoinduced Metallic State in Ferroelectric Charge-Ordered Organic Salt," *Phys. Rev. B* **81**, 15511 (6 pages) (2010).

K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA and K. YAKUSHI, "Direct Observation of Ferroelectric Domains Created by Wigner Crystallization of Electrons in α -[bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene]₂I₃," *Appl. Phys. Lett.* **96**, 122901 (3 pages) (2010).

T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMACHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI, G. SAITO and K. TANAKA, "Tuning of Multi-Instabilities in Organic Alloy, [(EDO-TTF)_{1-x}(MeEDO-TTF)_x]₂PF₆," *Chem. Mater.* **22**, 3121–3132 (2010).

- S. HIROSE, A. KAWAMOTO, N. MATSUNAGA, K. NOMURA, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI**, “Reexamination of ^{13}C -NMR in $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$: Comparison with Infrared Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **81**, 205107 (6 pages) (2010).
- Y. YUE, K. YAMAMOTO, M. URUICHI, C. NAKANO, K. YAKUSHI, S. YAMADA, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO**, “Non-Uniform Site Charge Distribution and Fluctuation of Charge Order in the Metallic State of α -(BEDT-TTF) $_2\text{I}_3$,” *Phys. Rev. B* **82**, 075134 (8 pages) (2010).
- K. MURATA, K. YOKOGAWA, K. KOBAYASHI, K. MASUDA, T. SASAKI, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, J. S. BROOKS, D. JEROME, K. BECHGAARD, M. URUICHI, K. YAKUSHI, Y. NOGAMI and R. KATO**, “Field-Induced Successive Phase Transitions in the CDW Organic Conductor HMTSF-TCNQ,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 103702 (4 pages) (2010).
- K. KAWAKAMI, T. FUKATSU, Y. SAKURAI, H. UNNO, H. ITOH, S. IWAI, T. SASAKI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and K. YONEMITSU**, “Early-Stage Dynamics of Light-Matter Interaction Leading to the Insulator-to-Metal Transition in a Charge Ordered Organic Crystal,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 246402 (4 pages) (2010).
- A. SHIMIZU, T. KUBO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. NAKANO, D. SHIOMI, K. SATO, T. TAKUI, Y. HIRAO, K. MATSUMOTO, H. KURATA, Y. MORITA and K. NAKASUJI**, “Alternating Covalent Bonding Interactions in One-Dimensional Chain of Phenalenyl-Based Singlet Biradical Molecule Having Kekule Structures,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14421–14428 (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- R. MORGUNOV, A. DMITRIEV, A. CHERNENKAYA, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI and Y. TANIMOTO**, “Charge Order–Disorder Phase Transition Detected by EPR in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S138–S140 (2010).
- T. HIEJIMA, S. YAMADA, M. URUICHI and K. YAKUSHI**, “Infrared and Raman Studies of α -(BEDT-TTF) $_2\text{MHg}(\text{SCN})_4$ with $\text{M} = \text{K}$ and NH_4 at Low Temperature—the Charge Ordering Fluctuation with Breaking of the Inversion Symmetry,” *Physica B* **405**, S153–S156 (2010).
- M. HIGA, R. KONDO, A. MURATA, S. KAGOSHIMA, H. NISHIKAWA and K. YAKUSHI**, “Electronic States of Organic Quasi-Two Dimensional Conductor β' -(DODHT) $_2\text{PF}_6$: Charge Ordering and Superconductivity,” *Physica B* **405**, S172–S175 (2010).
- Y. YUE, K. YAMAMOTO, C. NAKANO, M. URUICHI, K. YAKUSHI, M. INOKUCHI, T. HIEJIMA and A. KAWAMOTO**, “Order–Disorder Type of Charge-Ordering Phase Transition in Narrow-Bandwidth Compound, α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$,” *Physica B* **405**, S232–S236 (2010).
- T. YAMAMOTO, Y. NAKAZAWA, R. KATO, K. YAKUSHI, H. AKUTSU, A. S. AKUTSU, H. YAMAMOTO, A. KAWAMOTO, S. S. TURNER and P. DAY**, “Charge Fluctuation of the Superconducting Molecular Crystals,” *Physica B* **405**, S237–S239 (2010).
- K. YAMAMOTO, A. KOWALSKA, C. NAKANO and K. YAKUSHI**, “Inhomogeneous Ferroelectric Polarization in α' -(BEDT-TTF) $_2\text{IBr}_2$ Revealed by Second-Harmonic Generation Microscopy,” *Physica B* **405**, S363–S364 (2010).

- K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, "Transport Properties of HMTSF-TCNQ up to 8 GPa and a Novel Hysteresis and Quantum Oscillatory Behavior in Magnetoresistance in Magnetic Field up to 31 Tesla," *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012064 (5 pages) (2010).
- K. TAKEDA, S. SASAKI, J. HAYASHI, S. KAGAMI, I. SJOROTANI and K. YAKUSHI, "X-Ray and Optical Studies of One-Dimensional Bis(dimethylglyoximate)Pd(II), Pd(dmg)₂ at High Pressures," *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012065 (5 pages) (2010).
- T. MURATA, X. SHAO, Y. NAKANO, H. YAMOCCHI, G. SAITO, M. URUICHI, K. YAKUSHI and K. TANAKA, "Metal-Insulator Transition of Alloyed Radical Cation Salts, (Me_xEDO-TTF)₂PF₆," *Physica B* **405**, S45-S48 (2010).
- Y. NAKANO, T. NISHI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCCHI, "Synthesis, Crystal Structure, and Physical Property of Radical Cation Salt of 2-(thiopyrana-4-ylidene)-4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole (TP-EDTT): (TP-EDTT)₂SbF₆," *Physica B* **405**, S49-S54 (2010).
- X. F. SHAO, Y. NAKANO, G. SAITO, K. YAKUSHI, S. KOSHIHARA, K. TANAKA and H. YAMOCCHI, "The Effect of a Methyl Group Incorporated in EDO-TTF," *Physica B* **405**, S75-S78 (2010).
- K. MURATA, K. YOKOGAWA, J. S. BROOKS, A. KISMARAHARDJA, E. STEVEN, M. KANO, Y. SENO, N. R. TAMILSELVAN, H. YOSHINO, T. SASAKI, D. JEROME, P. SENZIER, K. BECHGAARD, M. URUICHI and K. YAKUSHI, "Successive Bi-Stable Quantum Phases in HMTSF-TCNQ Induced by Field-Sweep," *Physica B* **405**, S111-S112 (2010).
- K. KODAMA, M. KIMATA, Y. TAKAHIDE, T. TERASHIMA, H. SATSUKAWA, A. HARADA, K. HAZAMA, S. UJI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Non-Linear Current-Voltage Characteristics in α -(BEDT-TTF)₂I₃," *Physica B* **405**, S176-S178 (2010).
- Y. NAKANO, Y. MISAKI, M. URUICHI, K. YAKUSHI and H. YAMOCCHI, "Charge Disproportionation in Semiconducting θ -Type Salt of BTM-TTP," *Physica B* **405**, S198-S201 (2010).

B-3) 総説，著書

- K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Second-Harmonic Generation Study of Ferroelectric Organic Conductors α -(BEDT-TTF)₂X (X = I₃ and I₂Br)," in *Molecular Electronic and Related Materials—Control and Probe with Light*, T. Naito, Ed., Transworld Research Network; Kerala, 185-201 (2010).

B-4) 招待講演

- K. YAKUSHI, "Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂," ISSP-MDF "Spin-related phenomena in organic materials," Kashiwa (Japan), July 2010.
- K. YAKUSHI, "Charge-ordering phase transition in α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂," 10th Japan-China Joint Symposium, "Conductive and photo-conductive organic solids and related phenomena," Kyoto (Japan), October 2010.
- 山本 薫, 「電荷秩序による有機導体の強誘電相転移」日本物理学会第65回年次大会, 岡山, 2010年3月.
- 山本 薫, 「 α' -(BEDT-TTF)₂I₂Br₂ 塩の強誘電体転移に対する圧力効果」研究会「相関電子系における電荷秩序と誘電異常」東京, 2010年11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, 10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, 2010).

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物理学研究科, 「物性化学」 2010年10月–11月.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

科研費基盤研究(C), 「分子導体における電荷密度ゆらぎの研究」 薬師久弥 (2010年–2013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).

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).

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).

科研費新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」(公募研究)「 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂における電子型強誘電相の不均一分布」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高伝導相の電子状態を特徴づけているのは電荷密度ゆらぎである。電荷に敏感なC=C伸縮振動モードの線形を解析するとによりサイト電荷の時間ゆらぎの相関時間を知ることができるが、二つの系統の物質があることが分かってきた。一つは α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂に代表される局在性の強い物質で、個別的に運動するスモールポーラロンのサイト間ホッピングによって理解する事ができる。相転移温度の同位体効果はスモールポーラロンを強く示唆する実験事実であるので、この方向を裏付ける実験が重要である。もう一つは α -(BEDT-TTF)₂X₂に代表される遍歴性の強い物質で、金属相における相関時間はバンド充満率 1/4 の拡張ハバード模型における電荷相関関数 $C(q, \omega)$ の相関時間と対応させる事ができる。このような観点からこれまでの電荷秩序系物質の金属相の電子状態を統一的に理解する道が開けると考えている。

電荷秩序相の電子状態で残された課題は強誘電性である。現在強誘電性の確定しているのは α -(BEDT-TTF)₂I₃, α -(BEDT-TTF)₂I₂Br と α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂のみである。これらの物質は電子の配列が自発分極を発生する電子強誘電性として認知されつつある。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。さらに、室温付近で電荷秩序相をとる物質も多数あることから、室温における電子強誘電体の発見が期待できる。この他、一軸圧によって強誘電相を崩壊させる事により、低温における超伝導の発現が期待される。

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) 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・電荷ダイナミクスを明らかにするため磁気共鳴測定を行っている。一次元電子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下での NMR 測定ならびにパルス ESR を行い，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，新規な自己ドーブ型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究，二次元モット - 超伝導近傍相での電荷注入に関する微視的研究も行っている。
- b) 分子研所有のパルスおよび高周波 ESR を用いて，高分解能 ESR・高エネルギー特性を利用した複雑なスピン構造の決定，多周波領域にわたるスピンダイナミクス計測といった種々な点から，スピン科学研究展開を行っている。本年度は Q-band の多重パルスシステムも稼働した。今後さらに，当該グループだけでなく所外の ESR コミュニティーと連携を取り，パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し，大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

K. FURUKAWA, T. HARA and T. NAKAMURA, “Spin-Dynamics in Vicinity of Spin-Gap Phase Transition for Organic Conductor (TMTTF)₂X,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 043702 (4 pages) (2010).

K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, Y. KOBAYASHI and T. OGURA, “Novel Type of Charge Generated System: Magnetic Investigations of TTF-Based Self-Doped Hydrogen-Bonding Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 053701 (4 pages) (2010).

N. YONEYAMA, K. FURUKAWA, T. NAKAMURA, T. SASAKI and N. KOBAYASHI, “Magnetic Properties of X-Ray Irradiated Organic Mott Insulator κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 063706 (4 pages) (2010).

F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “The Ground States and Critical Behavior in the Quasi-One-Dimensional Complexes (TMTTF)₂[(AsF₆)_x(SbF₆)_{1-x}],” *Phys. Rev. B* **81**, 245126 (6 pages) (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OHTA, N. MATSUMI, S. OKUBO, M. FUJISAWA, T. SAKURAI, H. KIKUCHI, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Spin Gap Observation in Triangular Lattice Antiferromagnet InMnO₃ by High Field ESR,” *J. Phys.: Conf. Series* **200**, 022041 (4 pages) (2010).

F. IWASE, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “¹³C NMR Investigation of Low-Temperature States in One-Dimensional Organic Cation Radical Salt, (TMTTF)₂SbF₆, under High Pressures,” *J. Phys.: Conf. Series* **215**, 012063 (4 pages) (2010).

N. YONEYAMA, T. SASAKI, N. KOBAYASHI, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “X-Ray Irradiation Effect on Magnetic Properties of Dimer-Mott Insulators: κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl and β' -(BEDT-TTF) $_2$ ICl $_2$,” *Physica B* **405**, S244–S246 (2010).

K. YOKOGAWA, H. YOSHINO, T. NAKAMURA, J. S. BROOKS and K. MURATA, “First Observation of Superconductivity by Uniaxial Strain in (TMTTF) $_2$ X-Salt,” *Physica B* **405**, S291–S294 (2010).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Advanced ESR Study on Molecular-based Conductors,” Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES2010), International Convention Center, Jeju (Korea), November 2010.

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).

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).

電子スピンサイエンス学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンサイエンス学会運営理事 (2006–).

アジア環太平洋EPR/ESR 学会(Asia-Pacific EPR/ESR Society) 秘書 / 財務 (2004–2008) , 日本代表 (2010–).

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).

第49回電子スピンサイエンス学会年会(名古屋) プログラム委員 (2010).

学会誌編集委員

電子スピンサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンサイエンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンサイエンス学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義，客員

福井大学大学院工学研究科，「物性・電磁物理学特別講義Ⅰ」2010年2月23日-24日.

B-10) 競争的資金

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YNAMICS研究」中村敏和 (2008年-2011年).

科研費特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」(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).

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 薬師久弥(中村敏和は準代表者で実質独立) (2003年-2007年).

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).

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

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。有機導体に対する研究をもとに強相関低次元電子系の未解決な問題の解明を行うとともに，新規な分子性物質の新しい電子相・新機能を探索している。また，多周波(X-，Q-，W-bands)・パルスESRを用いた他に類を見ないESR分光測定を行い，分子性導体など種々の機能性物質に対して電子状態やスピン構造に関する研究を行うと同時に，ESR測定を中心に多数の協力研究・共同研究を受け入れ，最先端のESR測定研究の展開を全世界に発信している。今後は高圧下・極低温下といった極端条件での測定システム構築を行うとともに，物質科学における磁気共鳴研究のあらたな展開を行っていく。

分子機能研究部門

江 東 林 (准教授) (2005 年 5 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 多孔性共役高分子による新規光捕集システムの創出
- b) 多孔性共役高分子による新規触媒システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光捕集は光エネルギー変換において最も基本的な過程であり，方向性を持って励起エネルギーを必要とする場所に伝達できることが，変換システムに欠かせないものである。本研究では，多孔性共役高分子に着目し，これまでにない新しい光捕集システムを構築した。多孔性共役高分子は広がった共役構造を持ちながら，巨大な表面積を有するユニークな高分子である。このような構造特徴により，多孔性高分子骨格は光捕集アンテナとして優れた特性を持ち，光を吸収するユニットを高密度に集積することができる。共役構造は三次元的に広がっているため，吸収した光エネルギーは特定のユニットにとどまることなく，分子骨格を高速移動できることが特徴である。これは，独自の手法により多孔性高分子の内部にアクセプター分子を組み込むことで，高分子骨格で捕集した光エネルギーをその分子に伝達させることを可能にした。本研究は，多孔性共役高分子の新しい機能を示したもので，分子設計が可能な光捕集システムとして大いに注目されている (*J. Am. Chem. Soc.* 2010 , Highlighted by ACS Noteworthy Chemistry and NPG Asian Materials Highlights , 中日新聞 , 科学新聞) 。
- b) 本研究では，世界に先駆けて触媒ユニットをビルディングブロックとして持ち，極めて高い表面積を有する触媒内蔵型多孔性高分子の合成に成功した。多孔性高分子骨格は，共有結合でクロスリンクして細孔構造を形成しているため，高い構造安定性及びボア安定性を兼備する。ミクロン細孔を通して反応基質が容易に反応中心にアクセスすることができ，高い触媒機能が発揮できる構造となっている。さらに，ミクロン細孔を反応場として用いて，均一系よりはるかに高い触媒機能を有することを見いだした。反応選択性，触媒の再利用及び大量合成等において，いずれも優れており，ミクロン細孔及び触媒内蔵型骨格構造が特異な変換機能の発現に寄与していることを突き止めた (*J. Am. Chem. Soc.* 2010) 。

B-1) 学術論文

L. CHEN, Y. HONSHO, S. SEKI and D. JIANG, “Light-Harvesting Conjugated Microporous Polymers: Rapid and Highly Efficient Flow of Light Energy with a Porous Polyphenylene Framework as Antennae,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6624–6628 (2010). (Cover Page)

L. CHEN, Y. YANG and D. JIANG, “CMPs as Scaffolds for Constructing Porous Catalytic Frameworks: A Built-In Heterogeneous Catalyst with High Activity and Selectivity Based on Nanoporous Metalloporphyrin Polymers,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 9138–9143 (2010).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecule,” 3rd International Symposium on Creation of Functional Nanospace by Metal–Organic Frameworks, Kanagawa University, February 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecule,” 239th ACS National Meeting, San Francisco (U.S.A.), March 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecule,” China–Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Changchun (China), July 2010.

D. JIANG, “Design and Functions of Two-dimensional Conjugated Macromolecule,” Xiangshan Science Conference on Functional Supramolecular Systems, Beijing (China), October 2010.

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).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Jilin University, Changchun, July 25–28, Organizer (2010).

B-10) 競争的資金

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).

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).

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 による膜タンパク質研究のための自発磁場配向脂質膜の開発
- b) 固体 NMR 解析のための生体分子試料調製
- c) Keggin 型モリブデンポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR
- d) 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) 本研究では不飽和，および飽和脂質分子を適切な割合で混合することにより，少なくとも 30 °C から 65 °C の温度領域で安定的に自発磁場配向する超橢円体脂質膜試料の開発に成功した。その磁場配向特性について ^{31}P - 固体 NMR を用いて解析した。
- b) 固体 NMR を用いた膜表在型・膜貫通型タンパク質の解析法確立のための試料調製として，膜表在型タンパク質（ヒト由来 PLC- $\delta 1$ PH ドメイン；hPH），細胞質内水溶性タンパク質（ヒト由来 FK506 結合タンパク質；FKBP），複数回膜貫通型タンパク質（大腸菌由来）の，大腸菌を用いた大量発現系構築を行った。その結果，hPH および FKBP の大量発現，精製および安定同位体標識試料の作成に成功した。また大腸菌由来膜タンパク質については，大量発現が確認されたため精製条件の最適化を行っている。
- c) 詳細な構造が不明な d^1 電子を有する Keggin 型モリブデンポリ酸について，固体高分解能 ^{95}Mo NMR の測定を行った。得られたスペクトルのシミュレーション解析や DFT 計算の結果から， d^1 電子はほぼ局在しており結晶は disorder 構造をとっていることが分かった。
- d) 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行っており，プローブ本体の開発は昨年，暫定的完成を終えている。本年度は開発したプローブを実際に超伝導マグネット下で運用するために必要な，周辺機器接続のための専用台座などの設計，製作，および，設置テストを行い，本年度中の公開使用のための準備を完了した。

B-1) 学術論文

S. TORAYA, N. JAVKHLANTUGS, D. MISHIMA, K. NISHIMURA, K. UEDA and A. NAITO, "Dynamic Structure of Bombolitin II Bound to Lipid Bilayers as Revealed by Solid-State NMR and Molecular-Dynamics Simulation," *Biophys. J.* **99**, 3282–3289 (2010).

T. IJIMA, T. YAMASE, M. TANSO, T. SHIMIZU and K. NISHIMURA, "Solid-State ^{95}Mo NMR of Mixed-Valence Polyoxomolybdates (V, VI) with Localized or Delocalized d^1 Electrons," *Chem. Phys. Lett.* **487**, 232–236 (2010).

B-6) 受賞，表彰

西村勝之, 日本核磁気共鳴学会 優秀若手ポスター賞 (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 (2004–2009).

日本核磁気共鳴学会評議員 (2009–2010).

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 (2005–2009).

Global Journal of Biochemistry, Editorial Board (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，講義「機能構造化学」2010年.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「固体 NMR による新規室温磁場配向膜を用いた膜表面タンパク質脂質結合機構の解明」西村勝之 (2010年–2012年).

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).

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).

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).

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).

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

本年度より着任した特任助教の不断努力の結果，着任以来，試料調製に苦慮していた膜表面タンパク質などの大量発現系の構築，精製法の確立にようやく成功した。昨年，および本年度に開発した自発磁場配向膜を有効活用し，膜表面タンパク質など生体分子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研究を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) 有機半導体の pn 制御
- b) 高効率有機薄膜太陽電池の設計技術の開発
- c) p-i-n 有機太陽電池の共蒸着 i 層ナノ構造の設計

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a)

a-1) フラーレン (C_{60}) を p 型化できるドーパントの発見；有機半導体における精密な pn 制御技術の確立によって初めて，有機薄膜太陽電池の本質的効率向上ができるという考えに基づき， C_{60} 薄膜のフェルミレベルに対するドーピング効果を検討した。p 型化ドーパントとして， MoO_3 ， V_2O_5 ， WO_3 ， RuO_2 等の金属酸化物を検討し， MoO_3 ， V_2O_5 等が p 型化に有効なことを見いだした。その中で特に有効であった MoO_3 を用いて検討を行った。n 型化ドーパントとして，水素， $Li@C_{60}$ (Li 内包フラーレン)， P ， Ca 等を検討したが， Ca が最も効果的であったため，当面 Ca を使用している。ただ，金属は再結合中心になるなどの副作用が予想されるため，探索を継続中である。以下，p 型化について述べる。本年度購入した，グローブボックス（純窒素雰囲気，酸素，水ともに 0.5 ppm 以下）に内蔵した蒸着装置，ケルビンプローブを用いて，全く大気にさらすことなく実験を行った。セブンナイン（99.99999%，7N）まで超高純度化した C_{60} を，ITO 基板上に 100 nm 厚堆積し，即座にケルビン法によりフェルミレベル (E_F) を測定した。ドーパントとして MoO_3 を用い，共蒸着によって 3.6% (36000 ppm)，0.3% (3000 ppm) ドーピングした。ノンドープ C_{60} の E_F は 4.6 eV にあり，バンドキャップ中央より上で，やや n 型性であることが分った。 MoO_3 をドープすると， E_F は大きくプラスシフトして HOMO 位置 (6.4 eV) に近づき，5.88 eV の値が得られた。この結果は， C_{60} 薄膜が p 型化した可能性を強く示唆している。そこで，ノンドープと， MoO_3 をドープした C_{60} 単層セルを，同じグローブボックス内蔵蒸着装置を用い，石英窓付セル測定容器へグローブボックス内に移すことで，全く空気にさらさず作製・評価した。ノンドープの場合，n 型 C_{60} /金属界面に形成される，バンドの曲りが下に凸のショットキー接合が， MoO_3 ドープの場合，p 型 C_{60} /金属界面に形成される，バンドの曲りが上に凸のショットキー接合が形成されていることを，電流-電圧特性，アクションスペクトル等の，光起電力特性から確認した。すなわち， C_{60} 薄膜が MoO_3 ドーピングによって n 型から p 型になったことを，光起電力特性からも確認できた。p 型 C_{60} の形成は，世界初の成果である。この成果は，*Appl. Phys. Lett.* に投稿し，現在，印刷中である。

a-2) 共蒸着膜の pn 制御；n 型性 C_{60} を MoO_3 ドープによって p 型化できたが， C_{60} 単独膜では，ドナー/アクセプター増感がなく，生ずる光電流量が少ない。そこで，アクセプターの C_{60} にドナーを混合した共蒸着膜を p 型化できるか検討した。今回は， C_{60} との組み合わせで大きな開放端電圧 V_{OC} が得られるドナーとしてオリゴチオフェン (α -6T) を用いた。まず， V_{OC} が 0.9 V 得られることを確認した。 C_{60} :6T 共蒸着膜 (6T の割合：3–10%) に， MoO_3 を三元蒸着でドープした。70 ppm の極微量をドープできる精密なレート制御技術を確認した。仕事関数が 4.7 eV と 6.7 eV の，ITO と MoO_3 でサンドイッチしたセル（セル構造：ITO/ C_{60} :6T 共蒸着膜 [MoO_3 をドープ]/ MoO_3 /Ag を作製し，ITO 側から光照射して光電変換特性を測定した。ここでは，アクションスペクトル測定の結果を述べる。ノンドープと 400 ppm- MoO_3 ドープでは， C_{60} : α -6T セルの吸収の裾に光電

流が生じており(マスキング効果), 活性領域が光照射側と反対の MoO_3 電極側にあることが分った。これは MoO_3 側に n 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。一方, 1100, 4300 ppm ドープでは吸収と一致しており, ITO 電極側に活性領域があることが分かる。これは, ITO 側に p 型のショットキー接合が出来ていることを意味する。以上の結果は, 400–1100 ppm の間で C_{60} -a-6T の伝導タイプが n 型から p 型に劇的に変化していることを示している。本系は, V_{OC} が 0.9 V あるため, 1ミクロン程度の厚膜セルで, 内部抵抗の低減, 最適なセル設計を行えば, 大きな効率向上につながる可能性を持つ。共蒸着膜へのドーピングは, 未解明の部分が多く, 今後, pn ホモ接合や pin ホモ接合の形成, アクセプター (C_{60}) とドナー (6T) 片方だけにドーピング効果を持つ, 選択ドーピング等を追求して, 高効率を得られる最適のセル構造を設計できるようにする必要がある。

a-3) ホール輸送材料のドーピングによるフェルミレベル制御; C_{60} との組み合わせによって, 0.7 V から 1V 程度の大きな開放端電圧が得られるホール輸送材料のフェルミレベル (E_F) に対するドーピング効果を検討した。ホール輸送材料は透明であるが, C_{60} との共蒸着膜で, ドーピングによってセル内部抵抗を低減し, 1ミクロン程度まで厚膜化できれば, C_{60} の吸収によって可視光全域に感度を持たせることが可能である。ホール輸送材料として TPD, NPD, CBP を用い, ITO 基板の上に 100 nm 堆積した。 MoO_3 を共蒸着によって約 4000 ppm ドーピングした。 TPD NPD CBP すべて E_F は価電子帯 (VB) と伝導帯 (CB) の中央付近にあり 絶縁体であることを示している。 MoO_3 をドープすると E_F は大きくプラスシフトし, それぞれ 4.87 4.95 5.67 eV となり価電子帯 (それぞれ, 5.3, 5.5, 6.1 eV) に近づいた。また, ホール輸送材料と MoO_3 の体積比 1:1 の共蒸着膜において, 近赤外 (1000-2000 nm) に明瞭な CT 吸収が観測され, MoO_3 がホール輸送材料から電子を引き抜いて, p 型化させていることが分った。現在, C_{60} との 2 層型接合セル, 共蒸着セルを作製し, セル特性への p 型化の影響を調べている。

a-4) 有機半導体の純度評価方法の確立 (三菱化学との共同研究); 三菱化学 (フロンティアカーボン) との共同研究によって, フラーレン単結晶に対して, TPD-Mass (Temperature Programmed Desorption Mass Spectroscopy) による純度評価を行い, セブンナイン (7N) 以上の純度であることを確認した。これは, 我々が以前行った SIMS による純度評価とも一致した。

b)

b-1) pn ホモ接合を有する C_{60} 太陽電池; MoO_3 ドーピングにより C_{60} 薄膜を p 型化できたので, pn ホモ接合を持つ C_{60} セルの作製に挑戦した。p 型化には MoO_3 (4750 ppm) を用い, n 型化には Ca (5200 ppm) を用いて, C_{60} へ共蒸着によってドープした。セル構造は, ITO/ MoO_3 (10 nm)/ MoO_3 -doped C_{60} (500 nm)/Ca-doped C_{60} (500 nm)/BCP/Ag である。ITO 電極側から光照射した時, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測され, また, Ag 電極側から光照射した時も, C_{60} の吸収の裾にピークを持つスペクトルが観測できた。どちら側から光照射してもマスキング効果が現れているということは, 2つの金属 / 有機界面で光電流が生じているのではなく, セルバルクの中央, すなわち pn 接合で光電流を生じていることを意味している。また, pn 接合位置を動かすことで, アクションスペクトルの形が敏感に変化し, pn ホモ接合の形成をさらに支持する結果を得た。以上のように, C_{60} の pn ホモ接合の作製に初めて成功した。

b-2) 可視 - 近赤外全域 (400–1100 nm) に感度を持つセルの開発; 近赤外域に吸収を有する鉛フタロシアニン (PbPc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{PbPc}:\text{C}_{60}$) と, 可視域に感度を有するメタルフリーフタロシアニン (H_2Pc) と C_{60} の共蒸着膜 ($\text{H}_2\text{Pc}:\text{C}_{60}$) を, 接合したダブルバルクヘテロ接合セル (p-i-i'-n セル) を検討中である。このタイプのセルで可視, 近赤外全域利用できる可能性がある。400–1100 nm すべて利用できれば, 単結晶シリコンに匹敵する, 30 mA/cm^2 程度の短絡光電流が得られる。また, PbPc の近赤外感度は PbPc の J 凝集体 (結晶形の 1 タイプ) に由来するが, それをナフタロシアニン等のそれ自体が近赤外に吸収を持つ有機半導体分子に置き換えることも検討中である。現在, 当面, 効率 7% 越えることを目標に検討している。

c) どのような有機半導体の組み合わせにも普遍的に適用できる, 共蒸着膜のナノ構造制御方法を開発している。守秘義務のため, 今回は詳細を省く。2011年春季応用物理学会発表後に報告できる。

B-1) 学術論文

M. HIRAMOTO and H. SHIOKAWA, “One Month Continuous Operation of Organic *p-i-n* Solar Cells Covered with a Zinc Oxide Protection Layer,” *Appl. Phys. Express* **3**, 082301 (2 pages) (2010). [*Editor's choice, SPOTLIGHT*]

K. NISHIYAMA, T. HANAMOTO, H. SHIGEMATSU, K. KITADA, K. IKETAKI, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Morphology of Rare-Earth (Y, Sm) Nanostructures Synthesized by the Surfactant-Assembled Method,” *Chem. Lett.* **39**, 974–976 (2010).

B-3) 総説，著書

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池」『ポリマーフロンティアシリーズNo.32 有機薄膜太陽電池』(株)エヌ・ティー・エス, pp. 1–32 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『電子情報通信学会誌 Vol. 93(3)』, pp. 204–211 (2010).

平本昌宏, 「低分子系有機薄膜太陽電池の研究開発の現状と今後の動向」『太陽電池の基礎と応用』日本学術振興会次世代の太陽光発電システム175委員会, 小長井誠, 山口真史, 近藤道雄, 編著, 培風館, 第8章, 第4節, pp. 304–311 (2010).

平本昌宏, 「pin 有機太陽電池」(5 - 1章)「超高純度化と太陽電池特性」(5 - 2章)「有機半導体デバイス——基礎から最先端デバイスまで」学振大142委員会, オーム社, pp. 299–309 (2010).

平本昌宏, 「効率10%が見え始めた有機薄膜太陽電池」特集：分子相界面を活用した高機能デバイスの革新技術, *化学と工業* **63(2)**, pp. 131–133 (2010).

平本昌宏, 「*p-i-n* 接合を用いた高効率有機薄膜太陽電池」『人工光合成と有機系太陽電池——最新の技術とその研究開発 最新の化学レビュー・シリーズ 第2巻』第II部<Current Review>研究最前線(第16章)日本化学会編, 化学同人, pp. 149–153 (2010).

平本昌宏, 「有機系太陽電池——材料・技術動向と課題」『工業材料誌, 特集 最新・太陽電池——普及拡大に向けた技術動向を探る, Vol. 58 (No. 4)』, pp. 54–57 (2010).

平本昌宏, 「有機太陽電池」『レアメタル便覧, 第21章太陽電池, 21.3節, 発行; 丸善(株)(2010)』.

平本昌宏, 「*p-i-n* 接合を持つ有機薄膜太陽電池」『エレクトロニクスシリーズ——有機薄膜太陽電池の開発動向』上原 吉川, 監修, シーエムシー出版, 第2章第3節, pp. 79–86 (2010).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 5th International Workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPMI-V), Chiba Univ., Chiba (Japan), January 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-Nine Purified Fullerene,” The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Takamatsu (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Solar Cells Using Organic Semiconductors,” International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced Materials (G-COE, Osaka, Univ.), Osaka Univ. Convention Center, Osaka (Japan), May–June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” 2010 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, Toyama (Japan), June 2010.

M. HIRAMOTO, “Organic *p-i-n* Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” FIRST Symposium on Organic Photovoltaics: Satellite Meeting of ICSM 2010, Kyoto University, Katsura Campus Funai Tetsuo Auditorium, July 2010.

平本昌宏,「エネルギー問題の解決は科学者の使命——次世代の太陽電池の話——」(一般聴衆に対するエネルギー問題の話)環境技術講座 Vol. 2, 岡崎商工会議所, 岡崎大学懇話会, 岡崎ものづくり推進協議会, コミュニティサテライトオフィス, 岡崎, 2010年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の現状と将来」色材セミナー「環境とエネルギー～太陽電池～」名古屋市工業研究所, 2010年3月.

池滝何以, 嘉治寿彦, 平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のナノ構造制御」ATP (T7. 低炭素社会を実現する新エネルギー技術, C. 次世代太陽光発電技術)日本化学会第90回春季年会, 近畿大学, 2010年3月.

平本昌宏,「次世代太陽電池——有機太陽電池の現状と将来」岡崎ものづくり推進協議会「太陽電池ゼミナール」岡崎商工会議所, 岡崎, 2010年4月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の技術動向」専門セミナー3 次世代太陽電池——集光型, 有機薄膜型, 色素増感型太陽電池の最新動向——, PV-Japan 2010, 横浜(主催: SEMI, 太陽光発電協会, 後援: 経済産業省, 東京都, 横浜市, NEDO)パシフィコ横浜, 2010年6月-7月.

平本昌宏,「Hole-Transport Highway in Phthalocyanine: C₆₀ i-Interlayer」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の展開——, 京都大学宇治構内おうばくプラザきほだホール, 京都, 2010年7月.

平本昌宏,「基礎から学ぶ有機太陽電池」2010年度印刷・情報記録・表示研究会基礎講座——基礎から学ぶ有機半導体材料・有機電子デバイス Part III——, 東京大学弥生講堂, 2010年7月.

平本昌宏,「低分子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 有機太陽電池の開発最前線, 産総研臨海副都心センター, 2010年11月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と効率向上の方法」有機エレクトロニクス研究開発の最前線——分子技術からデバイス応用まで——, 大阪電子通信大学・エレクトロニクス基礎研究所, 2010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-8) 大学での講義，客員

大阪大学ナノテク社会人教育プログラム第2コース，「有機薄膜太陽電池(I)(II)(ナノエレクトロニクス・ナノ材料学)」，2010年12月21日.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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(三菱化学)「蒸着法有機薄膜太陽電池」平本昌宏(2010年).

C) 研究活動の課題と展望

2009年10月にスタートしたCREST プロジェクト「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」の遂行のために，今年度，CREST 研究員4名(久保，新村，横山，大坪)を雇用し，現在，嘉治助教，石山(博士2年次)，中尾研究員，杉原(秘書)と私の5名とあわせ，9名のグループとなった。プロジェクトを強力に推進するため，グローブボックス内蔵蒸着装置1台，4

蒸着源蒸着装置3台を導入し、クリーンルーム内の蒸着設備を大幅に増強した。擬似太陽光源2台、AC ホール効果測定システム(1式)を導入し、太陽電池特性評価、有機半導体評価装置を増強した。今年度、研究室のactivity はほぼ軌道にのり、成果を定常的にアウトプットできる状態にすることができた。今後、よりactivity を高めるためには、インパクトのある成果を生み出して、次のプロジェクトにつなげること、及び、研究室のHP の充実、積極的な広報などを通じて、学生を確保して行くことが大事と考えている。

なお、嘉治助教が、低分子薄膜系太陽電池の世界的研究者であるChing Tang 教授(ロチェスター大、米国)に、3ヶ月間滞在し、その時の成果をもとに、共同研究を進めている。

有機薄膜太陽電池は、欧米を中心に世界的に競争が加速している。実用化の目安とされる効率10%も数年内に突破されることが確実である。私は、21世紀の基幹産業となる、エネルギー・環境分野において、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にもとづいて、ブレイクスルーを起こし、その結果として、高効率化を達成していくことが求められる。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バ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。 有機半導体をイレブンナインまで超高純度化し、ppm-ppbレベルの純度を精確に評価する技術の確立、 有機半導体のドーピングによる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、 厚膜セルにおけるセル内部抵抗の低減、 金属/有機オーミック接合形成技術の確立、 有機半導体物性評価法の確立、 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) 最近、京大化研・山子グループにより 8 個のベンゼン環がパラ位で共役・環化した [8] シクロパラフェニレンが報告された (S. Yamago, Y. Watanabe, and T. Iwamoto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 757–759 (2010))。シクロパラフェニレン (CPP) は、歪んだベンゼン環をもつシクロファン的一种である。従来のものと異なる点は、アルキル鎖がなく、芳香環のみでできているため、 π 共役が分子全体に広がっていることである。このため、ユニークな構造をもつ π 共役オリゴマーとして、有機半導体デバイスへの応用が興味深い。本年度より、山子グループとの共同研究において、分子の昇華精製、基本物性の測定、および結晶構造解析を行っている。通常の π 共役オリゴマーは、分子が長くなるにつれて、HOMO が上昇することが知られている。しかしながら、CPP では、分子が短いほど HOMO が高いことが DFT 計算によって示唆されている。[8] ~ [12] CPP のサイクリックボルタンメトリーを測定したところ、それぞれ可逆の 1 電子酸化が観測された。酸化電位は DFT 計算の結果とよい相関を示した。このため、イオン化ポテンシャルの最も高い [8] CPP は、p 型半導体として機能することが期待される。

B-1) 学術論文

S. L. WONG, H. HUANG, Y. L. HUANG, Y. Z. WANG, X. Y. GAO, T. SUZUKI, W. CHEN and A. T. S. WEE, “Effect of Fluorination on the Molecular Packing of Perfluoropentacene and Pentacene Ultrathin Films on Ag (111),” *J. Phys. Chem. C* **114**, 9356–9361 (2010).

B-3) 総説、著書

阪元洋一, 「n 型フッ素化アセン」, 「有機半導体デバイス——基礎から最先端材料・デバイスまで——」, オーム社, pp. 231–236 (2010).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰, 「完全フッ素化による有機 n 型半導体の開発」, 第 42 回有機合成セミナー「時代を変える化学技術」, 大阪, 2010 年 10 月.

T. SUZUKI, “Perfluorinated Aromatic Compounds as Organic n-Type Semiconductors,” The 5th Taiwan–Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules, Taipei (Taiwan), October 2010.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

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

本年10月より, 京大化研・山子教授を代表者とするCREST 「超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能」がスタートし, 共同研究者として参加することとなった。有機EL や有機トランジスタの材料開発において, π 共役分子の経験が豊富なところが期待されているのだと思う。これまで, 有機デバイスに使われている π 共役分子は直鎖型のものである。これが環化することによって, どのような固体構造を取るのか興味深い。アモルファスになるのか, 結晶になるのか, それとも分子構造により自由に制御できるのか, その点を見極めていきたい。我々はここ数年, 短いナノチューブの有機合成に取り組んでいる。これは, 今回のCREST のテーマとも合致するので, 今後ともその完成を目指していきたいと思う。

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) ビビリジン・タービリジンの二成分結合型配位子のコバルト (II) 錯体と亜鉛ポルフィリンを含む系について，新しい光反応を見いだした。ポルフィリン・コバルト錯体連結化合物，もしくはポルフィリンとコバルト錯体の 1 : 1 混合物を触媒量添加し，ヒドロキノンと 3 級アミンを含む溶液を可視光で照射すると，対応するキノンが生成した。酸化剤となっているのは溶媒のクロロホルムであるが，ポルフィリン・コバルト錯体・光照射のいずれが欠けても反応は進行しないので，ポルフィリンの光励起電子移動によりコバルト (I) 化学種が発生し，これがクロロホルムと反応することで後続反応が進行すると考えられる。
- b) 有機色素として，これまでのポルフィリンに加えてフタロシアニンに着手した。フタロシアニンは一般的に溶解性の悪さが課題であるが，かさ高い疎水性置換基を 8 つ導入することで，ヘキサン等を含む広範囲の有機溶媒に可溶なフタロシアニンを合成できた。亜鉛錯体とフリーベース体のそれぞれについて蛍光発光測定，電気化学測定を行い，ポルフィリンに比べて酸化還元を受けやすい一方，励起エネルギーが低いことを確認した。キノンとチオフェノール共存下で可視光を照射し，キノンをヒドロキノンに変換する光反応がポルフィリンと同様に進行することを見いだした。ただし，ポルフィリンよりも低い励起エネルギー（亜鉛ポルフィリン：2.1 eV，亜鉛フタロシアニン：1.8 eV）で反応が進行することは注目に値する。
- c) これまで展開してきたキノンプールの化学をさらに拡張するため，剛直なベンズアミド系デンドリマー骨格を用いたキノンプール分子の合成を行った。酸化還元電位の異なるキノンを位置特異的に導入するため，キノンの保護基および合成手順について吟味を加え，2 種類の異なるキノンを持つキノンプールの分子の合成に成功した。

B-1) 学術論文

H. OZAWA, M. KAWAO, T. NAGATA, S. UNO and K. NAKAZATO, "Fabrication of Microspheres from Phthalimide-Substituted Porphyrin Derivatives," *Chem. -Asian J.* 5, 2393-2399 (2010).

T. NISHINO, R. NEGISHI, M. KAWAO, T. NAGATA, H. OZAWA and K. ISHIBASHI, "The Fabrication and Single Electron Transport of Au Nano-Particles Placed between Nb Nanogap Electrodes," *Nanotechnology* 21, 225301 (6 pages) (2010).

H. UOYAMA, K. S. KIM, K. KUROKI, J.-Y. SHIN, T. NAGATA, T. OKUJIMA, H. YAMADA, N. ONO, D. KIM and H. UNO, "Highly Pure Synthesis, Spectral Assignments, and Two-Photon Properties of Cruciform Porphyrin Pentamers Fused with Benzene Units," *Chem. -Eur. J.* 16, 4063-4074 (2010).

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).

The 70th Okazaki Conference “Molecular Mechanism of Photosynthetic Energy Conversion: The Present Research and Future Prospects” 組織委員 (2010).

学会誌編集委員

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

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

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「化学エネルギー変換論」2010年7月.

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

科研費基盤研究(C), 「時系列外部刺激を用いた分子機能の動的制御」永田 央 (2010年–2012年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は、コバルト錯体とポルフィリンを用いた新しい光反応を見いだしたことが最も大きな進歩であった(課題(a)). この反応は、ヒドロキノンを電子源として還元反応を駆動するものであり、先に開発したキノンの光還元と合わせて、形式的には光合成のZ-スキームを構成する素反応が出揃ったことになる。ただし、現状では酸化側・還元側とも反応自体が無価値なことが問題である。酸化側は水の酸化を、還元側は二酸化炭素の還元を最終目標とすべきであり、そのための分子触媒の開発を続ける必要がある。

また、生体内の化学エネルギー変換には、光/化学の他にも重要で興味深いものが多い。とりわけ興味深いのは、シトクロム b_6f やATP合成酵素に見られる分子内の大きな構造変化である。合成分子でこのような系に近づくにはどのようなアプローチが有効か、検討を始めているところであり、今後の研究につなげていきたい。

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 対称官能化バッキーボウルの一般的合成手法の確立を達成した。また、含窒素ヘテラバッキーボウルの合成経路を確立することに成功した。さらに、キラルバッキーボウルの光学分割法の開発にも成功し、これにより、当研究室で既に開発しているキラルバッキーボウルの不斉合成法を合わせ、バッキーボウルのキラリティ制御の手法を確立した。
- 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、金クラスターの空気酸化触媒活性評価の一環として、アミンとアルコール、あるいはアルデヒドからの直接アミド合成法の開発に成功した。また、金クラスターの保護高分子として、生体分子由来のキトサンが有効であり、酸性水溶液条件における有機ホウ素化合物の選択的ホモカップリング反応に対して極めて触媒活性が高いことを明らかにした。さらには、金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに注目し、単原子系との触媒活性の違いについて系統的な研究を行っている。その一例として、グリセロール酸化においては、Au 単原子系の場合、炭素結合解裂を伴わない生成物が主生成物であるが、Au/Pd においては、炭素結合解裂が進行し、2炭素系生成物であるコハク酸が主生成物として得られることを明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KITAHARA and H. SAKURAI, "Gold Nanocluster as a Catalyst for Intramolecular Addition of Primary Amines to Unactivated Alkenes under Aerobic Conditions," *Chem. Lett.* **39**, 46–48 (2010).

R. TSURUOKA, S. HIGASHIBAYASHI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI, "Optical Resolution of Chiral Buckybowls by Chiral HPLC," *Chem. Lett.* **39**, 646–647 (2010).

S. HIGASHIBAYASHI, A. F. G. M. REZA and H. SAKURAI, "Stereoselective Cyclotrimerization of Enantiopure Iodonorborenes Catalyzed by Pd Nanoclusters for C_3 or C_{3v} Symmetric *syn*-Tris(norborneno)benzenes," *J. Org. Chem.* **75**, 4626–4628 (2010).

H. SAKURAI, I. KAMIYA and H. KITAHARA, "Formal Lewis Acidic Character of Gold Nanocluster Catalyst," *Pure Appl. Chem.* **82**, 2005–2016 (2010).

P. PREEDASURIYACHAI, H. KITAHARA, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI, “*N*-Formylation of Amines Catalyzed by Nanogold Under Aerobic Oxidation Conditions with MeOH or Formalin,” *Chem. Lett.* **39**, 1174–1176 (2010).

B-3) 総説，著書

東林修平, 「飛翔する若手研究者：おわん分子の化学」*化学と工業* **63**, 978 (2010).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Hidehiro Sakurai, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, De La Salle University, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Santo Tomas, Manila (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, University of Philippines Diliman, Quezon (Philippines), February 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Ateneo de Manila University, Quezon (Philippines), February 2010.

東林修平, 「 C_3 対称バッキーボウルの液相合成法の開発」日本化学会第90春季年会, 東大阪, 2010年3月.

H. SAKURAI, “Gold Nanocluster as a Unique Catalyst under Aerobic Condition,” 25th Philippine Chemistry Congress, Subic (Philippines), April 2010.

S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI, “Cyclotrimerization of Haloalkenes Catalyzed by Pd Nanoclusters and its Application to Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Inaugural (1st) International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC-1), Singapore (Singapore), July 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nano GOLD as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Technology-Kharagpur, Kharagpur (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Indian Institute of Science, Education and Research -Kolkata, Mohanpur Nadia (India), July 2010.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of Chiral Buckybowls,” Organic Synthesis and Human Well Being: Emerging Opportunities and Challenges, Hyderabad (India), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Sains Malaysia, Penang (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Putra Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Gold is Green: Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Universiti Kebangsaan Malaysia, Selangor Darul Ehsan (Malaysia), August 2010.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Catalyst for Intramolecular Heterocyclization under Aerobic Conditions,” China–Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, Tianjin (China), September 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Wuhan University, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, “Bowl Chirality,” 6th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 20th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Wuhan (China), October 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), October 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” National Organic Symposium Trust XIV Organic Chemistry Conference, Goa (India), December 2010.

H. SAKURAI, “Synthetic Strategy to Construct C_3 Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, University of Delhi, Delhi (India), December 2010.

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).

東林修平, 第24回若い世代の特別講演会 (2010).

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 (2008–2010).

JASSO-21世紀東アジア青少年大交流計画(JENESYS)に基づくアセアン及び東アジア諸国等を対象とした学生交流支援事業 コーディネーター (2010–).

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–2010年.

名古屋工業大学大学院工学研究科，「未来材料創成工学特別講義」2010年7月21日.

総合研究大学院大学物理科学研究科，総研大海外レクチャー@バンコク「Buckybowl: Bowl-Shaped Aromatic Compound」2010年10月20日–21日.

B-9) 学位授与

北原宏朗, “Novel Catalytic Activity of Gold Nanoclusters,” 2010年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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および含窒素ヘテロバッキーボウルの合成をほぼ完成させることができた。担当した研究者に敬意を表したい。また、合目的な分子デザインが可能となってきたことで、物性評価に関する共同研究を順次開始しており、次の展開が期待されるところである。昨年も指摘したが、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実用的側面の他に、多元素系の合金クラスターに関する基礎研究がスタートした。従来の常識を覆す新反応が見つかってきており、この「新現象の宝庫」を充分堪能し、本質的な反応過程の理解を深めていきたい。

毎年のことではあるが、合成化学は最終的には人材の確保が極めて重要である。今後も積極的に共同研究を進めていくと同時に、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。また、JENESYS プログラム等を通じて、特に展開研究に関し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) 本研究では「逐次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」を目指し，各種基本分子パーツの開発，及びそれらパーツ群の精密接合プロセスの開拓を系統的に進めている。今年度は懸案の課題（理論的分子設計指針が出るのを期待していたのだが……），即ち「トンネル接合と静電接合の作り分け」を自在に行うための分子設計論について集中的に検討を行った。まず「電荷が系全体に非局在化し易いタイプのパイ共役鎖」と絶縁部位とからなる多端子接合系を各種合成した。また，これと対極的なシステムとして，「共役鎖の両端に電荷が集中するタイプのパイ共役鎖」を導入した多端子接合系も合成した。さらに現在，それらの間を埋める分子群として，両者のハイブリッドタイプの合成を進めている。あとは被計測分子の実空間観測が可能な多端子計測系の開発を待って，分子サイズや形状，また局所電子構造の調整・最適化を行う段取りである（いつまで待てばいいのだろうか？）なお，単一分子鎖の導電特性に関する共同研究（阪大・夢田 G）については，単一分子伝導度の温度変化についての実験データが得られ，トンネル伝導からポラロン伝導へ遷移する分子鎖長が明確となった。この知見は，分子パーツ群のサイズを規格化するための基本データであり，単一分子内集積化を実現するための足場の一つとなるものである。

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

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).

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).

科研費基盤研究(B),「単電子 / 正孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発」田中彰治 (2010年–2012年).

C) 研究活動の課題と展望

今、本研究で最も必要とするのは、規格外の分子をきちんと取り扱うことのできる単一分子物性研究者である。しかし、非周期的・定序配列型の巨大パイ共役分子が構築可能になったのがつい最近なので、そもそも実技指導者が皆無である。しかたがないので、単一分子伝導度計測済みの分子セット(1–20 nm)を、学部生あたりの練習用にばらまいて(委託合成を頼むと数千万円はとられるぞよ)、彼らの成長を気長に待つことにしよう。できれば、将来復活するであろう。研の「科学」の付録に、STMと一緒につけたいものである。

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，4,4'-ビピリジンを用いた新しい分子集合体の構築を検討してきたが，今回，1,2,5-チアジアゾール-3,4-ジカルボン酸-4,4'-ビピリジン (2:1) 錯体の結晶構造中に分子間 O-H...N と S...O 相互作用により形成されるユニークな二次元ラダー型分子ネットワーク構造を見出した。この分子ラダーはインターペネトレーションが見られず二次元的にスタックしている。これは分子間ヘテロ原子相互作用で構築された分子ラダー構造の初めての例である。
- b) ジフェニルアミノフェニル基と *tert*-ブチル基を持つシアノアクリル酸誘導体とピチオフェンあるいはターチオフェン骨格を持つホウ素錯体を合成・開発し，その構造ならびに有機電子材料としての応用について検討した。前者の分子は *tert*-ブチル基を持たないものより効率の高い色素増感型太陽電池を与えた。後者は新しいタイプの電子アクセプター分子であり，これを用いた OFET デバイスにおいて優れた n 型半導体特性を示した。

B-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "A Two-Dimensional Ladder-Type Network in the 2:1 Co-Crystal of 1,2,5-Thiadiazole-3,4-dicarboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine," *Struct. Chem.* **21**, 107–111 (2010).

K. ONO, T. YAMAGUCHI and M. TOMURA, "Structure and Photovoltaic Properties of (*E*)-2-Cyano-3-[4-(diphenylamino)phenyl]-acrylic Acid Substituted by *tert*-Butyl Groups," *Chem. Lett.* **39**, 864–866 (2010).

K. ONO, A. NAKASHIMA, Y. TSUJI, T. KINOSHITA, M. TOMURA, J. NISHIDA and Y. YAMASHITA, "Synthesis and Properties of Terthiophene and Bithiophene Functionalized by BF₂ Chelation: A New Type of Electron Acceptor Based on Quadrupolar Structure," *Chem. –Eur. J.* **16**, 13539–13546 (2010).

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 $\cdots$ π 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計，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ヒューリスティックな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) ヘムをシグナル分子とする新規な転写調節因子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) 緑膿菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 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である 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。ヘム含有 PAS ドメインを有するセンサータンパク質は、これまでにいくつか報告されている。代表的なものとして、FixL, EcDOS などがある。これらのヘム含有 PAS ドメインと Aer2 の PAS ドメインのアミノ酸配列を比較すると、Aer2 のアミノ酸配列中で、FixL, EcDOS においてヘム近位側軸配位子として機能している His に対応する位置に His (His234) が保存されている。His234 を Ala に置換した H234A 変異体は、ヘムをほとんど含まないアポ体として発現することが分かった。これらの結果より、Aer2 では His234 がヘム近位側軸配位子として機能していると考えられる。共鳴ラマン分光法を用いて Aer2 のヘム近傍構造の解析を行い、ヘムに配位した酸素あるいは一酸化炭素と相互作用するアミノ酸残基の同定を行った。
- b) 乳酸菌 (*Lactococcus lactis*) はヘム生合成系を欠損しているが、外部からヘム分子を取込むことにより酸素呼吸により生育可能である。しかし、必要量以上に取り込まれたヘム分子は、活性酸素産生などにより細胞毒性を示すため、細胞内のヘム濃度は厳密な制御を受けている。本年度の研究において、YgfC タンパク質が乳酸菌細胞内のヘム濃度制御に重要な役割を果たしていることを明らかにした。YgfC は、ヘムをシグナル分子 (エフェクター分子) とする転写調節因子であり、その DNA 結合活性がヘムの有無により制御されていることを明らかにした。ヘムを含まないアポ型 YgfC は、DNA 結合活性を有しており、リプレッサーとして機能していると考えられる。一方、ヘムが結合することにより、YgfC は DNA 結合活性を失うことが分かった。

B-1) 学術論文

H. SAWAI, S. YOSHIOKA, T. UCHIDA, M. HYODO, Y. HAYAKAWA, K. ISHIMORI and S. AONO, "Molecular Oxygen Regulates the Enzymatic Activity of a Heme-Containing Diguanylate Cyclase (HemDGC) for the Synthesis of Cyclic Di-GMP," *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1804**, 166–172 (2010).

H. NAKAJIMA, N. TAKATANI, K. YOSHIMURA, M. ITO, S. AONO, Y. TAKAHASHI and Y. WATANABE, "The Role of the Fe-S Cluster in the Sensory Domain of Nitrogenase Transcriptional Activator VnfA from *Azotobacter vinelandii*," *FEBS J.* **277**, 817–832 (2010).

B-4) 招待講演

S. AONO, "A new oxygen sensor protein adopting a heme-containing PAS domain as a sensor for aerotaxis control," Pacificchem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

S. AONO, "Trap of the Michaelis Complex of a Novel Heme Enzyme, Aldox Dehydratase," 6th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-6), New Mexico (U.S.A.), July 2010.

澤井仁美, 杉本宏, 加藤康夫, 浅野泰久, 城宜嗣, 青野重利, 「ヘム蛋白質の新規な構造と機能: アルドキシム脱水酵素の活性制御機構」日本蛋白質科学会2010年度年会, 札幌, 2010年6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 (2009–2010).

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 (2008–2010).

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).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2010–).

学会誌編集委員

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

Biosensors, Editorial Board (2010–).

B-10) 競争的資金

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

科研費特別研究員奨励費「ヘムを活性中心とする気体センサータンパク質の構造と機能の相関」澤井仁美(2007年–2009年).

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).

科研費若手研究(スタートアップ)「ヘム結晶化の分子機構解明」石川春人(2009年).

科研費研究活動スタート支援「ヘム含有PASドメインをセンサーとする新規なシグナル伝達タンパク質の構造と機能」澤井仁美(2010年–2011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) ヒト及びヤギ α ラクトアルブミン変異体の結晶構造解析
- c) OspA のフォールディング機構
- d) 大腸菌シャペロニン GroEL の ATP 結合の速度論
- e) GroEL/GroES 複合体の構造揺らぎと生物機能
- f) tRNA メチル基転移酵素の前定常状態速度論

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 α ラクトアルブミン - 脂肪酸 (オレイン酸) 複合体は，蛋白質のフォールディング中間体 (モルテン・グロビュール) が脂肪酸と複合体を形成することによって新規な生物活性を発現する例であり，活性発現の分子機構に興味を持たれる。NMR を用いた昨年度までの研究で，ヤギとヒト α ラクトアルブミンのオレイン酸結合部位の同定に成功している。本年は，ヤギ α ラクトアルブミン - 脂肪酸複合体のオリゴマー形成を磁場勾配 NMR 法を用いて解析した。その結果，生理的条件下では複合体のモノマーと 10 量体程度のオリゴマーが共存していた。
- b) 大腸菌中で発現した組換え体 α ラクトアルブミンは乳より調製した真性体よりも著しく不安定であり，不安定化の分子機構に興味を持たれる。そこで，本年は，ヤギ α ラクトアルブミン N 末端残基欠失変異体 (E1M) と組み換え型ヒト α ラクトアルブミンの結晶構造を，それぞれ 1.60 Å, 1.81 Å の分解能で決定した。E1M の立体構造は真性体ヤギ α ラクトアルブミンの立体構造とほぼ一致していた。一方，組み換え型ヒト α ラクトアルブミンの立体構造は，N 末端領域のみが真性体とは顕著に異なっていた。昨年度までのヒト α ラクトアルブミン変異体 (K1M) の結果も含めて，ヤギおよびヒト α ラクトアルブミン組換え体は，いずれも，N 末端への Met 残基付加によって，N 末端域に局在化した立体構造変化が起こる，このような立体構造変化が蛋白質を著しく不安定化させる，N 末端残基欠失変異体 (E1M と K1M) では Met 残基付加によって N 末端の位置が真性体の位置に戻るため，立体構造も真性体の構造に戻り，安定性も回復することが分かった。
- c) ボレリア菌由来 Outer Surface Protein A (OspA) は N 末端ドメインと C 末端ドメイン間に単層 β シート領域を持つ特徴的な双ドメイン蛋白質であり， β シートそのものの物理化学的特性を調べる上で有用なモデルである。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法により調査している。昨年のストップフロー蛍光スペクトルによる解析に引き続き ストップフロー円二色性 (CD) を用いた解析を行った。巻き戻り反応に伴う CD 変化は 2 つの指数関数で表され，N 末端ドメインのみが形成した経路上の中間体を経由する，三状態の巻き戻り過程であることが明らかとなった。
- d) 大腸菌のシャペロニン GroEL は代表的な分子シャペロンであり 二重リング構造を持つ 14 量体の超分子複合体である。GroEL は ATP-Mg²⁺ との結合に伴って協同的な構造転移 (アロステリック転移) を示し，この転移がその機能発現にとって重要である。GroEL にトリプトファン残基を導入した変異体 (Y485W) の蛍光スペクトルを利用して，その ATP-Mg²⁺ 結合とアロステリック転移の速度論的な研究を行っている。本年は，蛍光ストップフロー法を用いて Y485W の

ATP-Mg²⁺ 結合過程を測定した。K⁺ 非存在下で、ATP-Mg²⁺ の結合に伴う蛍光強度変化が観察された。この反応は二分子反応として良く表され、結合と解離の反応速度定数を決定することが出来た。これらの速度定数から求められた結合定数は、等温滴定型熱量計により決定した結合定数と一致した。結合速度定数のアイリングプロットから求めた活性化エンタルピーは 14–15 kcal/mol と十分大きいので、ATP-Mg²⁺ の GroEL への結合は、拡散律速的な遭遇複合体形成の後、高エネルギーの遷移状態を通して進行することが分かった。

- e) シャペロニン複合体 GroEL/GroES の構造揺らぎと機能発現との関係を明らかにするために水素 / 重水素 (H/D) 交換二次元 NMR を用いた研究を行っている。本年は GroES 単独での H/D 交換反応を TROSY-NMR 法を用いて追跡した。結果、モバイルループ領域の大きな構造揺らぎが観察された。しかし、交換速度が速いため、DMSO 停止 H/D 交換二次元 NMR 法による測定結果と合わせて解析する必要があり、現在、その測定を進めている。
- f) tRNA (Gm18) メチル基転移酵素 (TrmH) は、S アデノシルメチオニンから tRNA の G18 へのメチル基転移を触媒する。酵素反応速度論、ゲルシフトアッセイ、さまざまな tRNA^{Phe} 変異体を用いた阻害実験などから、高度好熱菌 *Thermus thermophilus* の TrmH によるグアニン塩基認識部位の柔軟性や、認識部位の原子団に関する知見が得られていた。酵素による基質認識の分子機構をさらに明らかにするため、ストップフロー蛍光スペクトルを用いて、前定常状態における酵素反応の速度論的解析を行った。その結果、TrmH と tRNA との結合反応は少なくとも 3 段階より成り、最初の 2 分子結合反応の後、2 段の 1 分子反応的な誘導適合 (induced-fit) 過程の起こることが分かった。

B-1) 学術論文

T. KANZAKI, S. USHIOKU, A. NAKAGAWA, T. OKA, K. TAKAHASHI, T. NAKAMURA, K. KUWAJIMA, A. YAMAGISHI and M. YOHDA, “Adaptation of a Hyperthermophilic Group II Chaperonin to Relatively Moderate Temperatures,” *Protein Eng., Des. Sel.* **23**, 393–402 (2010).

T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. TOMOYORI, K. MAKI, A. MUKAIYAMA and K. KUWAJIMA, “Different Folding Pathways Taken by Highly Homologous Proteins, Goat α -Lactalbumin and Canine Milk Lysozyme,” *J. Mol. Biol.* **396**, 1361–1378 (2010).

A. OCHI, K. MAKABE, K. KUWAJIMA and H. HORI, “Flexible Recognition of the tRNA G18 Methylation Target Site by TrmH Methyltransferase through First Binding and Induced Fit Processes,” *J. Biol. Chem.* **285**, 9018–9029 (2010).

B-3) 総説、著書

中村敬, 真壁幸樹, 桑島邦博, 「何がタンパク質のフォールディング経路を決めるのか?」*MedicalBio* 10月別冊「揺らぎと生体機能」寺嶋正秀監修, オーム社, pp. 49–54 (2010).

B-4) 招待講演

K. KUWAJIMA, “Hydrogen-exchange kinetics of the *Escherichia coli* chaperonin complex,” 2nd Japan–Korea Seminar on Biomolecular Science—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Symposium Hall, Nagoya University, December 2009.

K. MAKABE, “Role of the Main-Chain Hydrogen Bonding in β -Sheet Register,” 2nd Japan–Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Symposium Hall, Nagoya University, December 2009.

T. NAKAMURA, “The molten globule state and its biological function in α -lactalbumin,” 2nd Japan–Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Symposium Hall, Nagoya University, December 2009.

J. CHEN, “A Potassium Switch of ATP-Induced GroEL Conformational Changes,” 2nd Japan–Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations (Asian Core Program by JSPS), Symposium Hall, Nagoya University, December 2009.

K. KUWAJIMA, “Molecular mechanisms of protein folding,” 2010 Annual Meeting of Asian CORE Program “Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences,” Institute of Atomic and Molecular Sciences, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), February–March 2010.

K. KUWAJIMA, “Is the Folding Pathway Conserved in Homologous Proteins?” Bit Life Science’s 3rd Annual Protein and Peptide Conference “After a Solution of the Machines of Life,” Beijing International Convention Center, Beijing (China), March 2010.

桑島邦博, 「蛋白質フォールディング問題とバイオサイエンス」 蛋白研 - 統合バイオ共同セミナー, 大阪大学蛋白質研究所, 2010年4月.

K. KUWAJIMA, “Identification of fatty-acid binding site in the anti-tumor complex of α -lactalbumin by 920-MHz NMR spectroscopy,” IPR Seminar “Cooperation in Protein Science between Asian and Pacific Countries,” the Institute for Protein Research, Osaka University, June 2010.

桑島邦博, 「蛋白質フォールディング経路の速度論的理解」 2010年日本物理学会秋季大会シンポジウム「揺らぎが決める生体分子の構造形成と機能発現」 大阪府立大学・中百舌鳥キャンパス, 2010年9月.

K. KUWAJIMA, “Identification of fatty-acid binding site in the anti-tumor complex of α -lactalbumin by 920-MHz NMR spectroscopy,” The 10th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), September–October 2010.

J. CHEN, “Alpha-crystallin domain assembly and GroEL dynamics,” Workshop on Recent Advances in Protein Folding and Molecular Chaperones, Institute of Biophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), October 2010.

K. KUWAJIMA, “Molecular Mechanisms of Protein Folding,” The Overseas Sokendai Lecture in Bangkok FY2010 & The Inaugural CU-IMS Joint Symposium, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), October 2010.

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

日本蛋白質科学会会長 (2010–).

日本蛋白質科学会副会長 (2008–2009).

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

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

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

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2009, 2010).

文部科学省科学研究費審査部会専門委員会委員 (2002, 2004, 2009).

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., Associate Editor (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 (2008.4–2010.3).

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), 「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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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–2010年).

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–).

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–2009年).

科研費基盤研究(S) 分担(代表 東北大学大学院 熊谷泉)「ナノ世界のインターフェースとしてのタンパク質工学的デザイン学」真壁幸樹 (2010年–).

アステラス病態代謝研究会,「蛋白質工学的なアプローチによるアミロイドの基本骨格構造形成の物理化学的基盤の解明」真壁幸樹 (2010年–2011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。現在までの研究から,われわれはヤギ 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)を二次元NMRを用いて調べ,それぞれの蛋白質でオレイン酸結合部位を同定することに成功している。今後は,水素/重水素(H/D)交換二次元NMR法の手法を用いて,GAMLETとHAMLETの複合体の構造揺らぎを調べ,構造揺らぎと複合体の抗腫瘍活性との関連性について調べる。複合体の状態でのH/D交換反応を行なった後,DMSOで反応を停止し,ペプチドアミドプロトンの交換挙動を二次元NMRを用いて追跡する。このようにして得られた複合体の蛋白質部分のH/D交換プロフィールを,遊離した α ラクトアルブミンのモルテン・グロビュール状態のH/D交換プロフィールと比較し,両者で構造揺らぎに大きな違いがあるか否か,またあるとすれば,それは複合体の抗腫瘍活性に関係があるかないかなどを検討する。また,もし蛋白質部分が「運び屋」として働いているだけならば,他のモルテン・グロビュール状態を示す蛋白質,例えば,アポミオグロビン,シトクロームc,カルボニックアンヒドラーゼなどでも,オレイン酸と複合体を形成することにより同様の抗腫瘍活性が発現される可能性がある。培養腫瘍細胞を用いた実験によりこれらの複合体の抗腫瘍活性についても調べる。

既に,DMSO中のGroESの94個のアミドプロトン中70個のNMRシグナルの帰属を終え,遊離7量体GroESのH/D交換プロフィールを得ている。また,新たな知見として,GroELへのATP結合の二分子反応速度過程の定量的解析を終えている。今後,さまざまな機能的に異なるGroEL/GroES複合体のアミドプロトンのH/D交換反応を二次元NMRを用いて追跡するとともに,ATP結合により誘導されるGroELのアロステリック転移の速度論的解析を進める。シャペロニン複合体の機能発現にその構造揺らぎがどのように関わっているかを明らかにする。

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) 天然変性タンパク質を対象に超高磁場 NMR 解析を行った。 α -synuclein は生理的条件下で立体構造を形成していない，天然変性タンパク質の 1 つであり，本タンパク質の会合体はパーキンソン病や他のシヌクレイン病に特徴的な filamentous inclusion の主要な構成成分となっていることが知られている。ポリフェノール化合物はこの会合を数 mM オーダーの IC₅₀ 値で阻害できることが報告されており，そのような条件下では α -synuclein は非毒性で可溶性のオリゴマーを形成することが示されていた。しかしながら，これらポリフェノール化合物と α -synuclein のオリゴマー形成の詳細なメカニズムはこれまで不明であった。そこで私たちはポリフェノールおよびその類縁体である exifone, gossypetin, dopamine 存在下で α -synuclein 2 量体を調製して，阻害剤が結合した α -synuclein のオリゴマー構造を 920MHz NMR 装置を用いて解析し，これらの化合物による阻害メカニズムを明らかにした。

一方，オステオポンチン (OPN) は細胞外マトリクスタンパク質として細胞接着性を介した生体機能調節を行っている天然変性タンパク質である。本タンパク質は分子の中央部にインテグリン結合配列を有しており，その C 末端側近傍にトロンピンによる切断される領域を有している。この切断をうけるとインテグリンに対する結合活性が上昇する。我々は常磁性効果を利用した NMR 解析により OPN が溶液中で C 末端部が N 末端側に空間的に近接したコンフォメーションを取り得ることを明らかとした。OPN がトロンピンによる切断をうけると，このような分子内相互作用が消失し，その結果，インテグリンが OPN 上の結合部位に対してアプローチし易くなるものと考察される。

- b) ERGIC-53 と MCFD2 は複合体を形成することによって糖タンパク質である血液凝固第 V・第 VIII 因子の細胞内輸送を司る分子装置として機能している。これら 2 つのタンパク質の変異による細胞内輸送障害は先天性の止血異常症である血液凝固第 V 第 VIII 因子欠乏症の病因となる。ERGIC-53 は糖鎖認識ドメイン (CRD) を有する I 型膜タンパク質であり，MCFD2 はカルモジュリン様の EF ハンド構造を有する Ca²⁺ 結合型タンパク質である。我々は，ERGIC-53-CRD と MCFD2 の複合体による血液凝固因子の輸送機構を明らかとするため，X 線結晶構造解析，超遠心解析，NMR 解析を駆使してこれら 2 つのタンパク質の複合体の 3 次元構造を決定した。興味深いことに，MCFD2 上の ERGIC-53-CRD との相互作用部位は EF ハンド構造を有するタンパク質に共通するリガンド結合部位とは異なっていた。さらに，ERGIC-53-CRD が結合することによって MCFD2 に，特にその EF ハンドタンパク質に共通するリガンド結合部位において立体構造変化が誘起されることも判明した。これらのことから MCFD2 は ERGIC-53 と結合することにより構造変化が誘起され，血液凝固因子に対する結合能を新たに獲得する可能性が示唆された。また，これまでに報告されている MCFD2 の遺伝子変異は，ERGIC-53 との相互作用部位に相当する部位に集中していることから，両タンパク質の相互作用が損なわれることが，血液凝固第 V 第 VIII 因子欠乏症をもたらしていることが示された。

また，4 つのユビキチンが全て Lys48 を介したイソペプチド結合により連結された環状テトラユビキチンの結晶構造を明らかにすることに成功した。

- c) 糖鎖およびその集合体を対象に，NMR を利用して立体構造情報を取得する方法を開発した。*N,N'*-ジアセチルキトビオースの還元末端に EDTA 誘導体を導入し，それに種々のランタニドイオンを配位することによって糖鎖の NMR 信号に誘起される擬コンタクトシフトを観測した。それによって糖鎖の 3 次元構造モデルを構築することが可能となった。本方法の応用範囲をより複雑な糖鎖の構造解析に拡張するために，マンノース 8 残基と *N*-アセチルグルコサミン 2 残基からなる高マンノース型糖鎖について試料の大量調製法を検討した。糖鎖のプロセッシング経路にかかわる酵素をコードする遺伝子 (*Och1*, *Mnn1*, *Mnn4*) を欠損した酵母変異体を，¹³C で標識したグルコースを唯一の炭素源とする培地中で培養することにより，目的の高マンノース型糖鎖を ¹³C 標識体として大量に調製することに成功した。
- 一方，超高磁場 NMR を用いてガングリオシドクラスターとアミロイド β (Aβ) の相互作用を解析した。Lyso-GM1 ミセルに由来する NMR 信号の帰属を完了し，核オーバーハウザー効果がもたらす距離情報に基づいて，その糖鎖部分の 3 次元構造を決定した。さらに，スピラベル化した Aβ を用いて，lyso-GM1 ミセルの NMR 信号に誘起される常磁性効果を観測した。これにより両者の相互作用様式を明らかにすることができた。

B-1) 学術論文

- E. SAKATA, T. SATOH, S. YAMAMOTO, Y. YAMAGUCHI, M. YAGI-UTSUMI, E. KURIMOTO, K. TANAKA, S. WAKATSUKI and K. KATO, "Crystal Structure of UbchH5b~Ubiquitin Intermediate: Insight into the Formation of the Self-Assembled E2~Ub Conjugates," *Structure* **18**, 138–147 (2010).
- Y. YAMAGUCHI, M. MASUDA, H. SASAKAWA, T. NONAKA, S. HANASHIMA, S.-I. HISANAGA, K. KATO and M. HASEGAWA, "Characterization of Inhibitor-Bound α-Synuclein Dimer: Role of α-Synuclein N-Terminal Region in Dimerization and Inhibitor Binding," *J. Mol. Biol.* **395**, 445–456 (2010).
- H. YAGI, M. YAMAMOTO, S.-Y. YU, N. TAKAHASHI, K.-H. KHOO, Y. C. LEE and K. KATO, "N-Glycosylation Profiling of Turtle Egg Yolk: Expression of Galabiose Structure," *Carbohydr. Res.* **345**, 442–448 (2010).
- O. SERVE, Y. KAMIYA, A. MAENO, M. NAKANO, C. MURAKAMI, H. SASAKAWA, Y. YAMAGUCHI, T. HARADA, E. KURIMOTO, M. YAGI-UTSUMI, T. IGUCHI, K. INABA, J. KIKUCHI, O. ASAMI, T. KAJINO, T. OKA, M. NAKASAKO and K. KATO, "Redox-Dependent Domain Rearrangement of Protein Disulfide Isomerase Coupled with Exposure of Its Substrate-Binding Hydrophobic Surface," *J. Mol. Biol.* **396**, 361–374 (2010).
- M. YAGI-UTSUMI, T. KAMEDA, Y. YAMAGUCHI and K. KATO, "NMR Characterization of the Interactions between Lyso-GM1 Aqueous Micelles and Amyloid β," *FEBS Lett.* **584**, 831–836 (2010).
- T. DOJIMA, T. NISHINA, T. KATO, T. UNO, H. YAGI, K. KATO, H. UEDA and E. Y. PARK, "Improved Secretion of Molecular Chaperone-Assisted Human IgG in Silkworm, and No Alterations in Their N-Linked Glycan Structures," *Biotechnol. Prog.* **26**, 232–238 (2010).
- M. NISHIO, Y. KAMIYA, T. MIZUSHIMA, S. WAKATSUKI, H. SASAKAWA, K. YAMAMOTO, S. UCHIYAMA, M. NODA, A. R. MCKAY, K. FUKUI, H.-P. HAURI and K. KATO, "Structural Basis for the Cooperative Interplay between the Two Causative Gene Products of Combined Factor V and Factor VIII Deficiency," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 4034–4039 (2010).
- N. TAKEMAE, R. RUTTANAPUMMA, S. PARCHARIYANON, S. YONEYAMA, T. HAYASHI, H. HIRAMATSU, N. SRIWILAIJAROEN, Y. UCHIDA, S. KONDO, H. YAGI, K. KATO, Y. SUZUKI and T. SAITO, "Alteration in Receptor-Binding Properties of Swine Influenza Viruses of the H1 Subtype after Isolation in Embryonated Chicken Eggs," *J. Gen. Virol.* **91**, 938–948 (2010).

- Y. YAMAGUCHI, S. HANASHIMA, H. YAGI, Y. TAKAHASHI, H. SASAKAWA, E. KURIMOTO, T. IGUCHI, S. KON, T. UEDE and K. KATO**, “NMR Characterization of Intramolecular Interaction of Osteopontin, an Intrinsically Disordered Protein with Cryptic Integrin-Binding Motifs,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **393**, 487–4918 (2010).
- S. SATO, O. MOROHARA, D. FUJITA, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “Parallel-Stacked Aromatic Hosts for Orienting Small Molecules in a Magnetic Field: Induced Residual Dipolar Coupling by Encapsulation,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 3670–3671 (2010).
- Y. WADA, A. DELL, S. M. HASLAM, B. TISSOT, K. CANIS, P. AZADI, M. BÄCKSTRÖM, C. E. COSTELLO, G. C. HANSSON, Y. HIKI, M. ISHIHARA, H. ITO, K. KAKEHI, N. KARLSSON, C. E. HAYES, K. KATO, N. KAWASAKI, K.-H. KHOO, K. KOBAYASHI, D. KOLARICH, A. KONDO, C. LEBRILLA, M. NAKANO, H. NARIMATSU, J. NOVAK, M. V. NOVOTNY, E. OHNO, N. H. PACKER, E. PALAIMA, M. B. RENFROW, M. TAJIRI, K. A. THOMSSON, H. YAGI, S.-Y. YU and N. TANIGUCHI**, “Comparison of Methods for Profiling O-Glycosylation: Human Proteome Organization Human Disease Glycomics/Proteome Initiative Multi-Institutional Study of IgA1,” *Mol. Cell Proteomics* **9**, 719–727 (2010).
- J. HOSEKI, H. SASAKAWA, Y. YAMAGUCHI, M. MAEDA, H. KUBOTA, K. KATO and K. NAGATA**, “Solution Structure and Dynamics of Mouse ARMET,” *FEBS Lett.* **584**, 1536–1542 (2010).
- C. A. SANDOVAL, F. BIE, A. MATSUOKA, Y. YAMAGUCHI, H. NAKA, Y. LI, K. KATO, N. UTSUMI, K. TUTSUMI, T. OHKUMA, K. MURATA and R. NOYORI**, “Chiral η^6 -Arene/*N*-Tosylethylenediamine–Ruthenium(II) Complexes: Solution Behavior and Catalytic Activity for Asymmetric Hydrogenation,” *Chem. –Asian J.* **5**, 806–816 (2010).
- N. HOSOKAWA, L. O. TREMBLAY, B. SLENO, Y. KAMIYA, I. WADA, K. NAGATA, K. KATO and A. HERSCOVICS**, “EDEM1 Accelerates the Trimming of α 1,2-Linked Mannose on the C Branch of *N*-Glycans,” *Glycobiology* **20**, 567–575 (2010).
- S. KIM, Y. SAEKI, K. FUKUNAGA, A. SUZUKI, K. TAKAGI, T. YAMANE, K. TANAKA, T. MIZUSHIMA and K. KATO**, “Crystal Structure of Yeast Rpn14, a Chaperone of the 19 S Regulatory Particle of the Proteasome,” *J. Biol. Chem.* **285**, 15159–15166 (2010).
- H. YAGI, M. YANAGISAWA, K. KATO and R. K. YU**, “Lysosome-Associated Membrane Protein 1 Is a Major SSEA-1-Carrier Protein in Mouse Neural Stem Cells,” *Glycobiology* **20**, 976–981 (2010).
- K. MASUDA, Y. YAMAGUCHI, N. TAKAHASHI, R. JEFFERIS and K. KATO**, “Mutational Deglycosylation of the Fc Portion of Immunoglobulin G Causes O-Sulfation of Tyrosine Adjacent to the Originally Glycosylated Site,” *FEBS Lett.* **584**, 3474–3479 (2010).
- M. NAKASAKO, A. MAENO, E. KURIMOTO, T. HARADA, Y. YAMAGUCHI, T. OKA, Y. TAKAYAMA, A. IWATA and K. KATO**, “Redox-Dependent Domain Rearrangement of Protein Disulfide Isomerase from a Thermophilic Fungus,” *Biochemistry* **49**, 6953–6962 (2010).
- T. SATOH, E. SAKATA, S. YAMAMOTO, Y. YAMAGUCHI, A. SUMIYOSHI, S. WAKATSUKI and K. KATO**, “Crystal Structure of Cyclic Lys48-Linked Tetraubiquitin,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **400**, 329–333 (2010).
- T. NAKAGAWA, S. TAKEISHI, A. KAMEYAMA, H. YAGI, T. YOSHIOKA, K. MORIWAKI, T. MASUDA, H. MATSUMOTO, K. KATO, H. NARIMATSU, N. TANIGUCHI and E. MIYOSHI**, “Glycomic Analyses of Glycoproteins in Bile and Serum During Rat Hepatocarcinogenesis,” *J. Proteome Res.* **9**, 4888–4896 (2010).

M. SUGIYAMA, E. KURIMOTO, H. SAHASHI, E. SAKATA, Y. MORIMOTO, K. ITOH, K. MORI, T. FUKUNAGA, Y. MINAMI and K. KATO, “SANS Investigation of Assembly State of Proteasome Activator 28 and the 20S Proteasome,” *J. Phys.: Conf. Series* **247**, 012020 (2010).

H. YAGI, M. YANAGISAWA, Y. SUZUKI, Y. NAKATANI, T. ARIGA, K. KATO and R. K. YU, “HNK-1 Epitope-Carrying Tenascin-C Spliced Variant Regulates the Proliferation of Mouse Embryonic Neural Stem Cells,” *J. Biol. Chem.* **285**, 37293–37301 (2010).

B-3) 総説, 著書

神谷由紀子, 加藤晃一, 「糖鎖によるタンパク質社会の秩序維持」*化学工業* **61**, 23–31 (2010).

N. HOSOKAWA, Y. KAMIYA and K. KATO, “The Role of MRH Domain-Containing Lectins in ERAD,” *Glycobiology* **20**, 651–660 (2010).

K. KATO, Y. YAMAGUCHI and Y. ARATA, “Stable-Isotope-Assisted NMR Approaches to Glycoproteins Using Immunoglobulin G as a Model System,” *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **56**, 346–359 (2010).

K. MATSUZAKI, K. KATO and K. YANAGISAWA, “A β Polymerization through Interaction with Membrane Gangliosides,” *Biochim. Biophys. Acta, Mol. Cell Biol. Lipids* **1801**, 868–877 (2010).

Y. YAMAGUCHI and K. KATO, “Dynamics and Interactions of Glycoconjugates Probed by Stable-Isotope-Assisted NMR Spectroscopy,” *Methods in Enzymology* **478**, 305–322 (2010).

N. HOSOKAWA, K. KATO and Y. KAMIYA, “Mannose 6-Phosphate Receptor Homology Domain-Containing Lectins in Mammalian Endoplasmic Reticulum-Associated Degradation,” *Methods in Enzymology* **480**, 181–197 (2010).

加藤晃一, 矢木真穂, 「神経変性疾患にかかわる天然変性タンパク質の分子構造ダイナミクス」*Medical Bio 別冊「揺らぎと生体機能」* 寺嶋正秀編, オーム社, 32–37 (2010).

坂田絵理, 佐藤匡史, 山口芳樹, 若槻壮市, 加藤晃一, 「細胞の中の不要なタンパク質に目印をつける仕組み」*日本結晶学会誌* **52**, 255–261 (2010).

坂田絵理, 佐藤匡史, 山口芳樹, 若槻壮市, 加藤晃一, 「コヒキチン鎖伸長の構造的基盤」*PF NEWS* **3**, 20–24 (2010).

B-4) 招待講演

加藤晃一, 「タンパク質の細胞内品質管理における分子センシング機構」平成21年度「バイオ分子センサー」連携研究公開シンポジウム, 岡崎, 2010年1月.

加藤晃一, 山口拓実, 神谷由紀子, 「超高磁場NMR分光法による天然変性タンパク質および糖脂質クラスターの構造解析」自然科学研究機構分子科学研究所分子スケールナノサイエンスセンター運営委員会(第11回)岡崎, 2010年3月.

加藤晃一, 「抗体医薬の開発に向けた多次元HPLC法およびNMR法による糖鎖解析技術」抗体/バイオ医薬品開発に向けたタンパク質・糖鎖・抗体価の分析・測定, 東京, 2010年3月.

加藤晃一, 「複合糖質の構造・機能解析の体系的な研究戦略」蛋白研-統合バイオ合同セミナー, 大阪, 2010年4月.

西尾美穂, 神谷由紀子, 水島恒裕, 若槻壮市, 笹川弘昭, 山本一夫, 内山 進, 野田勝紀, A. R. McKay, 福井希一, H. P. Hauri, 加藤晃一, 「レクチンとEFハンドタンパク質の協働的相互作用による血液凝固因子の細胞内輸送の構造基盤」第10回日本蛋白質科学会年会, 札幌, 2010年6月.

加藤晃一, 神谷由紀子, 「真核細胞発現系を用いた糖タンパク質の安定同位体標識」第10回日本蛋白質科学会年会, 札幌, 2010年6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連関の探査」新学術領域「揺らぎと生体機能」平成22年度合同班会議, 加賀, 2010年6月.

矢木真穂, 加藤晃一,「ガングリオシドクラスターに結合したアミロイドβのNMR 構造解析」平成22年度生理学研究所研究会 糖鎖機能研究会——分子レベルでの解明を目指して, 岡崎, 2010年7月.

K. KATO, “NMR characterization of the interactions between amyloid β and gangliosidic micelles,” Max Planck Institute for Biophysical Chemistry Seminar, Göttingen (Germany), July 2010.

K. KATO, “A systematic structural glycobiology by NMR in conjunction with X-ray crystallography and sugar library approaches,” The Chinese University of Hong Kong Seminar, Hong Kong (China), July 2010.

K. KATO, “A systematic structural glycobiology by NMR in conjunction with X-ray crystallography and sugar library approaches,” Hong Kong University Seminar, Hong Kong (China), July 2010.

K. KATO, “Structural Glycomics by NMR and Sugar Library Approaches,” WCU Special Seminar, Seoul (Korea), July 2010.

K. KATO, “A systematic approaches of structural glycobiology based on NMR and sugar library,” International Workshop on Glycan Structure Analysis of Therapeutic Recombinant Glycoproteins, Bucheon (Korea), July 2010.

加藤晃一,「超高磁場NMRによる複合糖質の動的構造・相互作用解析」大阪大学蛋白質研究所セミナー, 吹田, 2010年7月.

K. KATO, “NMR Characterization of Conformations, Dynamics, and Interactions of Glycoconjugates,” The 25th International Carbohydrate Symposium (ICS2010), Tokyo, August 2010.

加藤晃一,「複合糖質の構造・機能解析」岡崎統合バイオサイエンスセンター・サマースクール, 岡崎, 2010年8月.

加藤晃一,「920MHz NMR 装置を利用した複合糖質の構造・ダイナミクス・相互作用の解析」ナノネット機能別会合(分子物質合成・極限環境) 岡崎, 2010年9月.

加藤晃一,「複合糖質の体系的構造解析: NMR と糖鎖ライブラリーによるアプローチ」第59回高分子討論会, 札幌, 2010年9月.

K. KATO, “Structural and functional glycomics based on HPLC database, sugar library, and NMR spectroscopy,” BIT’s 8th Annual Congress of International Drug Discovery Science and Technology (IDDST2010), Beijing (China), October 2010.

K. KATO, “Structural and Functional Analyses of Post-Translationally Diversified Proteins,” The 1st Yosei-IMS Joint Workshop, Jeju (Korea), November 2010.

水島恒裕, 加藤晃一, 森本幸生, 田中啓二,「プロテアソームの構造生物学」BMB2010, 神戸, 2010年12月.

K. KATO and T. MIZUSHIMA, “Structural views of the ubiquitin-proteasome system,” The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (U.S.A.), December 2010.

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).

神谷由紀子, 糖鎖科学名古屋拠点若手研究者奨励賞 (2009).

矢木真穂, 第74回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2010).

西尾美穂, 糖鎖科学名古屋拠点第8回「若手のカフォーラム」奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本バイオイメーシング学会評議員 (1995-).
日本生化学学会評議員 (2002-).
日本糖質学会評議員 (2003-).
日本核磁気共鳴学会評議員 (2006-), 理事 (2008-2009).
NPO バイオものづくり中部理事 (2008-).
日本蛋白質科学会理事 (2010-).

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-).
World Journal of Biological Chemistry, Editorial board member (2010-).
Journal of Glycomics & Lipidomics, Editorial board member (2010-).

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」「生命薬科学入門」「薬学概論」「テーマ科目 薬と生命」「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」2010年.
名古屋市立大学大学院薬学研究科, 「創薬生命科学基礎Ⅱ」「生命分子構造学特論」2010年.
理化学研究所, 客員研究員, 2009年4月- .

B-10) 競争的資金

武田科学振興財団薬学系研究奨励金, 「構造生物学的アプローチによる免疫系複合糖質の立体構造形成と分子認識機構の解析」加藤晃一 (2001年).
山田科学振興財団研究援助金, 「糖タンパク質の立体構造形成および分子認識機構の構造生物学的解析」加藤晃一 (2001年).
島津科学技術振興財団研究開発助成金, 「生体分子間相互作用および生体超分子の計測を指向したエレクトロスプレーイオン化質量分析装置の開発」加藤晃一 (2001年).
内藤記念科学振興財団研究助成金, 「多機能型シャペロン・カルレティキュリンの分子認識機構の解明」加藤晃一 (2001年).
(財)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).

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).

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).

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).

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).

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).

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).

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-).

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-).

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-2010年).

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-).

科研費特定領域研究「タンパク質社会」(公募研究)「糖鎖認識を介したタンパク質社会の秩序維持機構の構造基盤の解明」,神谷由紀子(2010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(2010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(2010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(2010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(2010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(2010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) ヘム酵素反応中間体の機能発現の分子機構の研究
- b) Jacobsen 触媒の不斉誘起機構の研究
- c) シアンイオンを NMR プロブとしたヘムタンパク質の機能解明

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，チトクローム P450 の活性反応中間体として知られ，さまざまな炭化水素の水酸化反応を行う。シトクロム P450 によるアルカンの水酸化反応における水素原子のトンネル効果の作用機構を解明するため，オキソ鉄四価ポルフィリン π -カチオンラジカル錯体を低温で合成し，ベンジル位に水素を持つ炭化水素の水酸化反応の反応過程を研究した。反応速度の温度依存性や H-D 同位体効果から，水素原子のトンネル効果について考察した。モデル錯体に結合する軸位の配位子を変化させることにより，モデル錯体の活性を変化させ水素原子トンネル効果への影響を研究した。また，異なる C-H 解離エネルギーをもつ炭化水素を用いて，C-H 結合エネルギーと水素原子トンネル効果に関わりを検討した。これらの実験から，水素原子トンネル効果を制御する因子を解明した。
- b) 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。エチレンジアミン部位に不斉を導入したマンガンサレン錯体は，Jacobsen 触媒として知られ，不斉エポキシ化反応を可能にする。我々は，Jacobsen 触媒がどのような機構で不斉エポキシ化反応を誘起しているのかを，活性反応中間体から研究を行ってきた。これまでの研究で，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，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。本年度は，エポキシ化反応の活性種と考えられているマンガンオキソ錯体の同定と反応性の解明に成功した。マンガン 4 価オキソ錯体を合成し，種々の分光法で同定することができた。マンガン 4 価オキソ錯体は，非常に容易にプロトン化を受けマンガン 4 価ヒドロキシ錯体を生成することを示した。これらオキソ錯体とヒドロキシ錯体の反応性を比較した結果，オキソ錯体が高い反応性を有することを見出すことができた。
- c) 金属酵素と強く結合するシアンイオンをプロ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ンイオンの ^{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ブであることを明らかにした。この手法をペルオキシダーゼの変異体に適応した。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。その結果，ヘムの軸位に配位するヒスチジン残基からの電子供与性効果と過酸化水素との反応により生成する活性種の生成速度が相関することを見出した。この相関がどのような機構で発現しているかを研究した結果，ヒスチジン残基からの電子供与性がヘム近傍の水分子とヘム鉄の結合の強さを変化させ，これが過酸化水素との反応速度を制御しているという新しい制御機構を提案することができた。

B-1) 学術論文

T. KURAHASHI, A. KIKUCHI, Y. SHIRO, M. HADA and H. FUJII, “Unique Property and Reactivity of High-Valent Manganese-Oxo versus Manganese-Hydroxo in the Salen Platform,” *Inorg. Chem.* **49**, 6664–6672 (2010).

H. ISHIMARU, H. FUJII and T. OGURA, “Resonance Raman Study of a High-Valent Fe=O Porphyrin Complex as a Model for Peroxidase Compound II,” *Chem. Lett.* **39**, 332–333 (2010).

S. NOZAWA, T. SATO, M. CHOLLET, K. ICHIYANAGI, A. TOMITA, H. FUJII, S. ADACHI and S. KOSHIHARA, “Direct Probing of Spin State Dynamics Coupled with Electronic and Structural Modifications by Picosecond Time-Resolved XAFS,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 61–63 (2010).

D. NONAKA, H. WARIISHI, K. G. WELINDER and . FUJII, “Paramagnetic ^{13}C and ^{15}N NMR Analyses of the Push- and Pull-Effects in Cytochrome *c* Peroxidase and *Coprinus cinereus* Peroxidase Variants: Functional Roles of Highly-Conserved Amino Acids around Heme,” *Biochemistry* **49**, 49–57 (2010).

B-4) 招待講演

H. FUJII and S. MOCHIZUKI, “Functional Role of Unique Heme d_1 in Nitrite Reduction by Heme-Containing Nitrite Reductase,” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka (Japan), September 2010.

T. KURAHASHI and H. FUJII, “Critical Factors for the Formation of a Chiral Conformation in Manganese Salen Complexes, Related to Enantioselective Epoxidation,” 60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka (Japan), September 2010.

藤井 浩, 「アキシシャル位配位子による高原子価サレンマンガン錯体の電子構造と反応性の制御」日本化学会第4回関東支部大会, 筑波大学, 筑波, 2010年8月.

藤井 浩, 「酸化反応を触媒する金属酵素の反応中間体の電子構造」第4回生物物質科学フォーラム, 東京工業大学, 東京, 2010年5月.

H. FUJII and D. NONAKA, “ ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy of Heme-Bound Cyanide ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) in Ferric Heme Peroxidases,” Japan–Korea Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nagoya (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

科研費基盤研究(B), 「高原子価オキソ金属錯体の反応性と反応選択性を制御する分子機構の解明」藤井 浩 (2010年–2013年).

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).

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).

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).

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).

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).

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) 生体材料の AFM，SIMS，赤外反射吸収分光（BML-IRRAS）による評価
- b) 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) 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。2010 年度も引き続き，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， SiO_2/Si 表面上および単原子ステップ TiO_2 単結晶表面上での斜入射照明法による 1 分子追跡法を行った。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 TiO_2 基板上でその場観察した。視野全体を通常のビデオレートで観察するための均一照明用の励起光路に加えて，励起光を試料位置で集光するための光路を装置中に加えることで最大 2000 fps (frames per second) の高速観察を実現した。これらの 2 つの照明系を用いることでミリ秒・100 nm オーダーから秒・ μm オーダーまでの幅広い時間・空間スケールにおいて，脂質分子の拡散挙動を捉えることができるようになった。幅約 200 nm の単原子ステップピットを持つ $\text{TiO}_2(100)$ 表面上では，ピット内での 100 nm オーダーの距離では脂質の拡散が速く，ピット間をまたいで移動する μm オーダーの距離では拡散係数が減少することを明らかにした。細胞膜内で起きている異常拡散現象を 基板表面ナノ構造を利用して人為的に誘起しうることが示された。
- b) 神経細胞ネットワーク素子の応用として，物理化学の観点から細胞核内反応を調べることに的をしぼって素子開発を進める方針とした。このような研究はこれまでほとんど調べられていない，そのためには，まず安定した測定のできる実用性の高い素子の開発が必須であると考え，2010 年は，超安定電極の開発，小型で集光性能の良いレーザープローブの開発，細胞の位置合わせの容易で確実なマイクロ流路の形成，上面にマイクロ流路，下面にピペット溶液溜めの構造を有するプラスチック基板作成のための，両面ホットエンボス技術の開発，微細貫通孔形成のための Deep X-ray Lithography 技術の開発を進め，これらの技術開発をほぼ完成し，4 チャンネル素子の作成を達成した。素子動作の確認を 2011 年 3 月末までに行う。

B-1) 学術論文

Z. G. SHANG, Y. LI MAO, R. TERO, T. HOSHINO, M. TANAKA and T. URISU, "Clustering Effects of GM1 and Formation Mechanisms of Interdigitated Liquid Disordered Domains in GM1/SM/CHOL-Supported Planar Bilayers on Mica Surface," *Chem. Phys. Lett.* **497**, 108–114 (2010).

T. C. HE, C. S. WANG, T. URISU, T. NAGAIRO, R. TERO and R. XIA, "The PDMS-Based Microfluidic Channel Fabricated by Synchrotron Radiation Stimulated Etching," *Opt. Express* **18**, 9733–9738 (2010).

Y. L. MAO, Z. G. SHANG, Y. IMAI, T. HOSHINO, R. TERO, M. TANAKA, N. YAMAMOTO, K. YANAGISAWA and T. URISU, “Surface-Induced Phase Separation of a Sphingomyelin/Cholesterol/Ganglioside GM1-Planar Bilayer on Mica Surfaces and Microdomain Molecular Conformation that Accelerate A β Oligomerization,” *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.* **1798**, 1090–1099 (2010).

T. Y. CHIANG, T. MAKIMURA, T. C. HE, S. TORII, T. YOSHIDA, R. TERO, C. S. WANG and T. URISU, “Synchrotron-Radiation-Stimulated Etching of Polydimethylsiloxane (PDMS) Using XeF₂ as a Reaction Gas,” *J. Synchrotron Radiat.* **17**, 69–74 (2010).

S. TAKAKUSAGI, K. I. FUKUI, R. TERO, K. ASAKURA and Y. IWASAWA, “First Direct Visualization of Spillover Species Emitted from Pt Nanoparticles,” *Langmuir* **26**, 16392–16396 (2010).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. ANDO, M. A. SAYED, T. ASANO, R. TERO, K. KITANO, T. URISU and S. HAMAGUCHI, “Protein Patterning by Atmospheric-Pressure Plasmas,” *J. Phys.: Conf. Series* **232**, 012019 (5 pages) (2010).

B-3) 総説，著書

高田紀子，水谷伸雄，青山正樹，鈴井光一，宇理須恒雄，「多チャンネル神経細胞ネットワーク素子の開発」*Molecular Electronics and Bioelectronics*, **21**, 243–246 (2010).

B-4) 招待講演

T. URISU, “Development of *in vitro* Neural Network Device with Photo-Stimulations and Precise Nanofabrication Technologies,” 先端ナノバイオフォーラム，姫路キャスパールホール，2010年11月.

T. URISU, “Development of Neural Network Functional Analysis Device based on the Multi-Channel Planar Patch Clamp Method,” 4th International Symposium of Nanomedicine, Okazaki (Japan), November–December 2010.

手老龍吾，「支持脂質二重膜内での微小構造の形成と分子拡散挙動への影響」第48回日本生物物理学会年会，東北大学，仙台，2010年10月.

手老龍吾，「酸化物基板表面上の平面支持脂質二重膜内での分子拡散挙動のその場観察」膜シンポジウム2010，京都大学，京都，2010年11月.

B-5) 特許出願

特願 2010-204326，「神経細胞機能解析素子およびイオンチャンネル電流の測定方法」宇理須恒雄，鈴井光一，青山正樹，高田紀子，王 志宏，宇野秀隆(大学共同利用機関法人自然科学研究機構) 2010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 (1993–2010).

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 (2008.4–2010.3).

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 (1992–2010).

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

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).
 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).
 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).
 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).
 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)ロズメトロジー研究振興財団第16回研究助成, 「二酸化チタン上に形成した脂質二重膜への表面特性の影響およびUV照射効果」手老龍吾 (2005年–2006年).
 (財)花王芸術・科学財団平成18年度研究助成, 「固体表面機能を利用した平面脂質二重膜の物性制御とその評価」手老龍吾 (2006年–2007年).
 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).
 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).
 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).
 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ペプチド(A β)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、というブレークスルーがあった。2008年度はこれらの成果をうけて、A β 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。2010年度は、開発する素子をどのように応用するかを検討し、神経細胞の核内反応と神経細胞ネットワーク機能との相関をしらべることに的がしぼられた。このような系の研究はほとんど未開拓であるが、脳科学や脳の難病の研究に非常に有用と考えられる。そのためには、開発する素子の安定動作が重要で、超安定電極、小型レーザープローブ、マイクロ流路による細胞パターンニング、などの技術開発の他、多チャンネル用プラスチック基板の開発などを進めた。4月以降、私は名古屋大学の革新ナノバイオデバイス研究センターに移る予定であるが、引き続き神経細胞ネットワーク素子の開発を続ける予定である。名古屋大学医学部脳神経外科の研究グループとの共同研究が具体化しつつあり、この共同研究を通して、神経細胞核内反応の研究を全力で進めたいと考えている。

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およびハロ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
- d) 表面増強赤外分光法による膜タンパク質の構造変化計測系の構築
- e) 赤・緑視物質の波長制御機構および視物質ロドプシンの熱雑音発生機構に関する研究

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。現在、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) について論文準備中である。
- 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。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。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得られるものと期待している。また、塩化物イオンポンプであるハロロドプシンについても同様の計測を行い、プロトンと塩化物イオンの輸送機構の違いについて研究を進めている。
- 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、試作品を用いた予備実験を行い、装置の設計に本格的に取りかかっている段階である。
- d) 全反射赤外分光用のシリコン結晶表面に 20 nm 程度の金薄膜を真空蒸着法により形成し Ni-NTA で表面処理を行い、His-tag をもつ膜タンパク質を表面に固定化することで単一分子層からの赤外吸収スペクトルを計測することが可能となる。さらに界面活性剤を脂質と置き換えることで、膜タンパク質が脂質二重膜一層に埋め込まれた状況での計測が可能となる。現在、様々な金薄膜を調製し、膜タンパク質の構造変化計測に最適な条件を検討している段階である。
- e) 名古屋工業大学の神取秀樹教授および京都大学霊長類研究所今井啓雄准教授との共同研究である色覚ではたらく緑および赤視物質の波長制御機構の研究に協力した (Katayama *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*)。また、視物質ロドプシンのレチナール近傍に存在する Thr118 の H/D 交換反応を赤外分光法で追跡することを提案し、熱揺らぎの熱力学パラメーターの解析および熱雑音の発生機構を明らかにすることに貢献した (V. A. Lorentz-Fonfria *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*)。

B-1) 学術論文

K. KATAYAMA, Y. FURUTANI, H. IMAI and H. KANDORI, “An FTIR Study of Monkey Green- and Red-Sensitive Visual Pigments,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 891–894 (2010).

K. HASHIMOTO, A. R. CHOI, Y. FURUTANI, K.-H. JUNG and H. KANDORI, “Low-Temperature FTIR Study of Gloeobacter Rhodopsin: Presence of Strongly Hydrogen-Bonded Water and Long-Range Structural Protein Perturbation upon Retinal Photoisomerization,” *Biochemistry* **49**, 3343–3350 (2010).

V. A. LORENZ-FONFRIA, Y. FURUTANI, T. OTA, K. IDO and H. KANDORI, “Protein Fluctuations as the Possible Origin of the Thermal Activation of Rod Photoreceptors in the Dark,” *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 5693–5703 (2010).

K. KATAYAMA, Y. FURUTANI and H. KANDORI, “An FTIR Study of the Photoreaction of Bovine Rhodopsin in the Presence of Hydroxylamine,” *J. Phys. Chem. B* **114**, 9039–9046 (2010).

S. NEYA, M. SUZUKI, T. HOSHINO, H. ODE, K. IMAI, T. KOMATSU, A. IKEZAKI, M. NAKAMURA, Y. FURUTANI and H. KANDORI, “Molecular Insight into Intrinsic Heme Distortion in Ligand Binding in Hemoprotein,” *Biochemistry* **49**, 5642–5650 (2010).

B-3) 総説，著書

H. KANDORI, Y. SUDO and Y. FURUTANI, “Protein–Protein Interaction Changes in an Archaeal Light-Signal Transduction,” *J. Biomed. Biotech.* Article ID 424760, 14 pages (2010).

B-4) 招待講演

古谷祐詞, 「X-H, X-D 伸縮振動領域の赤外分光法から何が分かるか？」分子研研究会「拡がるロドプシンの仲間から“何が分かるか” “何をもちたらすか”」岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2010年3月.

Y. FURUTANI, “Interaction between Membrane Proteins and Ions Studied by ATR-FTIR Spectroscopy: A Potential Tool for Drug Screening,” BIT’s 1st Annual International Conference of Medichem-2010, Beijing International Convention Center, Beijing (China), May 2010.

古谷祐詞, 「赤外分光法によるイオン輸送蛋白質の構造変化解析」アドバンス生命理学特論：世話人；須藤雄気 准教授 (名大・院理) 名古屋大学, 名古屋, 2010年7月.

古谷祐詞, 「ロドプシン-KcsA 融合蛋白質の発現とFTIRによる構造変化解析」特定領域研究「高次系分子科学」第9回ミニ公開シンポジウム, サギセミナーセンター, 広島県三原市, 2010年8月.

T. KIMURA, “In vitro protein folding dynamics in the microsecond to millisecond timescale,” The 48th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Advanced Insight into Protein Motions; in silico, in vitro and in vivo Studies, Tohoku University, Sendai (Japan), September 2010.

Y. FURUTANI, “Stimulus-Induced Difference Infrared Spectroscopy for Membrane Proteins; Visual and Archaeal-Type Rhodopsins, and Flagella Motor Protein,” Indo–Japan Joint Workshop on “New Frontiers of Molecular Spectroscopy; from Gas Phase to Proteins,” Hotel Kitano Plaza Rokkoso, Kobe (Japan), September 2010.

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).

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).

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).

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).

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).

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).

科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究)「孤立ナノ空間を有する有機金属錯体での特異な光化学反応の分光解析」古谷祐詞 (2010年–2011年).

科研費若手研究(B)「赤外差スペクトル法によるイオン輸送蛋白質の分子機構解明」古谷祐詞 (2010年–2011年).

科研費研究活動スタート支援「時間分解赤外分光法を用いた膜蛋白質フォールディング機構の解明」木村哲就 (2010年–2011年).

C) 研究活動の課題と展望

タンパク質の機能発現に係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。さらに、表面増強赤外分光法により、一層の脂質二重膜中の膜タンパク質の構造変化を時間分解計測する研究にも発展させたい。

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. HIRAI and Y. UOZUMI, "Clean Synthesis of Triarylaminines: Buchwald-Hartwig Reaction in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes," *Chem. Commun.* **46**, 1103–1105 (2010).

C. K. JIN, Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, "Chemoselective Oxidation of Sulfides Promoted by a Tightly Convuluted Polypyridinium Phosphotungstate Catalyst with H_2O_2 ," *Bull. Korean Chem. Soc.* **31**, 547–548 (2010).

T. OSAKO and Y. UOZUMI, "A Self-Supported Palladium-Bipyridyl Catalyst for the Suzuki-Miyaura Coupling in Water," *Heterocycles* **80**, 505–514 (2010).

T. SUZUKA, Y. OKADA, K. OOSHIRO and Y. UOZUMI, "Copper-Free Sonogashira Coupling in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complex," *Tetrahedron* **66**, 1064–1069 (2010).

Y. HIRAI and Y. UOZUMI, "Heterogeneous Aromatic Amination of Aryl Halides with Arylamines in Water with PS-PEG Resin-Supported Palladium Complexes," *Chem. -Asian J.* **5**, 1788–1795 (2010).

Y. UOZUMI, "Green Chemistry—A New Paradigm of Organic Synthesis," *Synlett* 1988–1989 (2010).

Y. M. A. YAMADA, T. WATANABE, T. BEPPU, F. NAOSHI, T. KAORU and Y. UOZUMI, "Palladium Membrane-Installed Microchannel Deviced for Instantaneous Suzuki-Miyaura Cross-Coupling," *Chem. -Eur. J.* **16**, 11311–11319 (2010).

Y. M. A. YAMADA, C. K. JIN and Y. UOZUMI, " H_2O_2 -Oxidation of Alcohols Promoted by Polymeric Phosphotungstate Catalysts," *Org. Lett.* **12**, 4540–4543 (2010).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Organic Transformations in Water with Polymer-Supported Palladium Catalysts,” 2010 Annual Meeting of Asian Core Program Frontiers of Materials, Photo-, and Theoretical Molecular Sciences, Taipei (Taiwan), March 2010.

魚住泰広, 「水中で有機反応は可能か——不均一パラジウム触媒による精密化学変換——」日本学術振興会創造機能化学講演会, 東京, 2010年6月.

魚住泰広, 「水中不均一での不斉Pd触媒反応」第22回万有札幌シンポジウム構築的有機合成化学: 医療そして材料科学の未来へ, 札幌, 2010年7月.

魚住泰広, 「水中不均一でのPd触媒反応」第43回有機金属若手の会夏の学校, 志賀島, 2010年7月.

Y. UOZUMI, “Organic Molecular Transformations in Water with Recyclable Transition Metal Catalysts,” NIMS 2010 Conference Challenges of Nanomaterials Science: Towards the Solution of Environment and Energy Problems, Tsukuba (Japan), July 2010.

Y. UOZUMI, “Organic Molecular Transformations in Water with Recyclable Transition Metal Catalysts,” McGill-RIKEN Scientific Workshop on Nanotechnology and Green Chemistry, Quebec (Canada), September 2010.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with Polymer-Supported Palladium Complexes,” China–Japan Symposium on Catalytic Organic Synthesis, Tianjin (China), September 2010.

Y. UOZUMI, “Asymmetric Suzuki-Miyaura Coupling in Water with a Chiral Palladium Catalyst Supported on an Amphiphilic Resin,” Japan–Korea Symposium on Organometallic Chemistry, Nara (Japan), October 2010.

魚住泰広, 「クリーン有機合成を実現する水中機能性固定化遷移金属触媒」日本プロセス化学会2010ウインターシンポジウム, 名古屋, 2010年12月.

B-6) 受賞, 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

魚住泰広, 第6回グリーン・サステナブル・ケミストリー賞, 文部科学大臣賞 (2007).

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

山田陽一, Thieme Chemistry Journal Award (2008).

魚住泰広, 井上学術賞 (2010).

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).

コンビナトリアル・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–).
ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザリーボード (2010–).

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

東京工業大学大学院理工学研究科, 連携教授, 2010年4月–.

B-9) 学位授与

渡部敏裕, 「Development of Catalytic Membrane-Installed Microchannel Devices and Their Application to Organic Transformations」2010年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).
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).
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).
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).
科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「触媒膜導入マイクロ流路反応デバイスの創製」魚住泰広 (2010年–2011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(2009年-2012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).

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).

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).

科研費若手研究(B),「水中分子変換を実現する高分子担持銅触媒の創製」大迫隆男(2010年-2011年).

C) 研究活動の課題と展望

2000年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。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 錯体での光誘起 2，4，6 電子還元反応が可能となった。
- d) 水の 4 電子酸化反応での酸素 - 酸素生成過程の測定に成功。

B-1) 学術論文

Y. TSUKAHARA, T. WADA and K. TANAKA, “Redox Behavior of Ruthenium(bipyridine)(terpyridine)(carbonyl) Complex-Modified Carbon Electrode and Reactivity toward Electrochemical Reduction of CO₂,” *Chem. Lett.* **39**, 1134–1135 (2010).

T. FUKUSHIMA, T. WADA, H. OHTSU and K. TANAKA, “Photoinduced Four- and Six-Electron Reduction of Mononuclear Ruthenium Complexes Having NAD⁺ Analogous Ligand,” *Dalton Trans.* **39**, 11526–11534 (2010).

T. FUKUSHIMA, E. FUJITA, J. 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 (2010).

S. FUKUI, N. SUZUKI, T. WADA, K. TANAKA and H. NAGAO, “Formation and Structure of an (Iminium)Ruthenium Complex and Reaction of the Iminium Ion Moiety with Alcohols,” *Organometallics* **29**, 1534–1536 (2010).

B-4) 招待講演

K. TANAKA, “Electronic structures of dinuclear Ru-dioxolene complexes and reactivity toward four-electron oxidation of water,” 11th Eurasia Conference on Chemical Sciences EuAsC₂S-11, The Dead Sea (Jordan), October 2010.

K. TANAKA, “Four-Electron Oxidation of Water Catalyzed by Dinuclear Ru Complexes,” Inaugural (1st) International Conference on Molecular and Functional Catalysts, Singapore (Singapore), July 2010.

K. TANAKA, “Development of Metal Complexes Aimed at Storage and Conversion of Chemical Energy,” 240th Annual Meeting of American Chemical Society, Boston (U.S.A.), August 2010.

K. TANAKA, “Reversible Conversion between Chemical Energy and Electrical One Mediated with Metal Complexes,” 8th Japan–China Metal-Cluster Symposium, Xian (China), August 2010.

K. TANAKA, “Photo-Induced Multi-Electron Transfer Catalyzed by Ru Complexes,” Pacifichem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

K. TANAKA, “Four-Electron Water Oxidation Catalyzed by Ru Complexes,” Pacifichem 2010, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

田中晃二, 「錯体触媒による二酸化炭素の多電子還元反応を目指して」日本化学会春季年会, 東京, 2010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).

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).

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).

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。