

## 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
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
2010.9. ~ 2011.8.	2011	252	31

## 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。金属内包フラーレン，カーボンナノチューブ，グラフェンナノリボン等を取り上げて，化学修飾あるいはドーピングによる機能化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，高周期元素を骨格にもつ新規な化合物の構造，結合特性，電子特性，反応等を理論と計算および実験と共同して明らかにした。
- c) 密度汎関数理論は，計算コストが低いので相当に大きい分子の大規模計算を可能にしている。しかしこれまでに開発された代表的な汎関数の多くは，超分子，ゲスト-ホスト相互作用，分子認識，自己集合，生理活性，タンパク質の立体構造等で本質的な働きをする非共有結合相互作用をうまく取り扱えない。このために，2次のMøller-Plesset摂動(MP2)法の高並列化アルゴリズムを開発した。巨大な分子を効率的に計算するためには，全系を部分系に分割して取り扱うフラグメント分子軌道(FMO)法や分割統治(DC)法の高速化と高並列化を行い，ナノ分子や生体分子のMP2計算を実行できるようにした。これからの計算化学では，高速化ばかりでなく高精度化が重要になる。すなわち，Schrödinger方程式の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)法を考案して，基底状態および励起状態の高精度計算を可能にした。この計算方法を高速化するのに有効な新しいサンプリング法を開発した。

B-1) 学術論文

M. OKADA, T. NAKAHODO, M. O. ISHITSUKA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, T. FUJIE, T. YOSHIMURA, Z. SLANINA and S. NAGASE, "Highly Regioselective Synthesis of Bis-Aziridino[60]fullerene with Sulfilimine," *Chem. -Asian J.* **6**, 416-423 (2011).

X. DING, J. GUO, X. FENG, Y. HONSHO, J.-D. GUO, S. SEKI, P. MAITARAD, A. SAEKI, S. NAGASE and D. JIANG, "Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks that Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1289-1293 (2011).

- H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> Rather than Sc<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>: Templated Formation of Unexpected C<sub>2v(5)</sub>-C<sub>80</sub> and Temperature-Dependent Dynamic Motion of Internal Sc<sub>2</sub>C<sub>2</sub> Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2382–2385 (2011).
- S. SATO, S. SEKI, Y. HONSHO, L. WANG, H. NIKAWA, G. LUO, J. LU, M. HARANAKA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Semi-Metallic Single-Component Crystal of Soluble La@C<sub>82</sub> Derivative with High Electron Mobility,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2766–2771 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO and S. NAGASE**, “Di-Lanthanide Encapsulated into Large Fullerene C<sub>100</sub>: A DFT Survey,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5034–5037 (2011).
- T. TANIKAWA, M. SAITO, J. -D. GUO and S. NAGASE**, “Synthesis, Structures and Optical Properties of Trisilasumanenes and Its Related Compounds,” *Org. Biomol. Chem.* **9**, 1731–1735 (2011).
- M. YAMADA, M. MINOWA, S. SATO, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, Y. MAEDA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Regioselective Cycloaddition of La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub> with Tetracyanoethylene Oxide: Formation of an Endohedral Dimetallofullerene Adduct Featuring Enhanced Electron-Accepting Character,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 3796–3799 (2011).
- J. MIN, J. WON, Y. S. KANG and S. NAGASE**, “Benzimidazole Derivatives in the Electrolyte of New-Generation Organic Dye-Sensitized Solar Cells with an Iodine-Free Redox Mediator,” *J. Photochem. Photobiol., A* **219**, 148–153 (2011).
- Y. MAEDA, K. KOMORIYA, K. SODA, J. HIGA, T. NAKAMURA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, T. SAITO, J. LU and S. NAGASE**, “Preparation and Characterization of Transparent and Conductive Thin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Nanoscale* **3**, 1904–1909 (2011).
- M. MARUYAMA, J. -D. GUO, S. NAGASE, E. NAKAMURA and Y. MATSUO**, “Isolation of Planar Four-Membered Aromatic Systems by Using Confined Spaces of Cobalt Pentaary[60]fullerene Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6890–6893 (2011).
- M. O. ISHITSUKA, S. SANO, H. ENOKI, S. SATO, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. T. H. LIU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Regioselective Bis-Functionalization of Endohedral Dimetallofullerene, La<sub>2</sub>C<sub>80</sub>: Extremal La–La Distance,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7128–7134 (2011).
- Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, L. ADAMOWICZ, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Computed Stabilities in Metallofullerene Series: Al@C<sub>82</sub>, Sc@C<sub>82</sub>, Y@C<sub>82</sub>, and La@C<sub>82</sub>,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 2712–2718 (2011).
- L. FENG, S. G. RADHAKRISHNAN, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Synthesis and Charge-Transfer Chemistry of La<sub>2</sub>@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>/Sc<sub>3</sub>N@I<sub>h</sub>-C<sub>80</sub>-Zinc Porphyrin Conjugates: Impact of Endohedral Cluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7608–7618 (2011).
- X. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Chemistry of Endohedral Metallofullerenes: The Role of Metals,” *Chem. Commun.* (Feature Article) **47**, 5942–5957 (2011).
- L. FENG, Z. SLANINA, S. SATO, K. YOZA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, N. MARTIN and D. M. GULDI**, “Covalently Linked Porphyrin-La@C<sub>82</sub> Hybrids: Structural Elucidation and Investigation of Intramolecular Interactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- Y. MAEDA, T. TSUCHIYA, X. LU, Y. TAKANO, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Current Progress on the Chemical Functionalization and Supramolecular Chemistry of M@C<sub>82</sub>,” *Nanoscale* **3**, 2421–2429 (2011).

- F. HAJJAJ, K. TASHIRO, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, S. NAGASE, K. FURUKAWA, T. KATO and T. AIDA, "Ferromagnetic Spin Coupling between Endohedral Metallofullerene La@C<sub>82</sub> and a Cyclodimeric Copper Porphyrin upon Inclusion," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9290–9292 (2011).
- X. GAO, J. L. HODGSON, D. E. JIANG, S. B. ZHANG, S. NAGASE, G. P. MILLER and Z. CHEN, "Open-Shell Singlet Character of Stable Derivatives of Nonacene, Hexacene and Teranthene," *Org. Lett.* **13**, 3316–3319 (2011).
- X. LU, H. NIKAWA, T. KIKUCHI, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Radical Derivatives of Insoluble La@C<sub>74</sub>: X-Ray Structures, Metal Positions, and Isomerization," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 5909–5912 (2011).
- M. KATOUDA, M. KOBAYASHI, H. NAKAI and S. NAGASE, "Two-Level Hierarchical Parallelization of Second-Order Møller–Plesset Perturbation Calculations in Divide-and-Conquer Method," *J. Comput. Chem.* **32**, 2756–2764 (2011).
- X. LU, Y. LIAN, C. M. BEAVERS, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Crystallographic X-Ray Analyses of Yb@C<sub>2v</sub>(3)-C<sub>80</sub> Reveal a Feasible Rule That Governs the Location of a Rare Metal inside a Medium-Sized Fullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10772–10775 (2011).
- G. LUO, X. QIAN, H. LIU, R. QIN, J. XHOU, L. LI, Z. GAO, E. WANG, W. -N. MEI, J. LU, Y. LI and S. NAGASE, "Quasiparticle Energies and Excitonic Effects of the Two-Dimensional Carbon Allotrope Graphdiyne: Theory and Experiment," *Phys. Rev. B* **84**, 075439 (5 pages) (2011).
- T. NAKAHODO, M. O. ISHITUKA, Y. TAKANO, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA, M. A. HERRANZ, N. MARTIN, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Organosulfur-Based Fullerene Materials," *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **186**, 1308–1311 (2011).
- T. YANG, X. ZHAO, Q. XU, C. ZHOU, L. HE and S. NAGASE, "Non-IPR Endohedral Fullerene Yb@C<sub>76</sub>: Density Functional Theory Characterization," *J. Mater. Chem.* **21**, 12206–12209 (2011).
- T. TSUCHIYA, M. WIELOPOLSKI, N. SAKUMA, N. MIZOROGI, T. AKASAKA, T. KATO, D. M. GULDI and S. NAGASE, "Stable Radical Anions inside Fullerene Cages: Formation of Reversible Electron Transfer Systems," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13280–13283 (2011).
- X. DING, L. CHEN, Y. HONSHO, X. FENG, O. SAENGSAWANG, J. -D. GUO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, S. NAGASE, V. PARASUK and D. JIANG, "An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14510–14513 (2011).
- K. SAWAI, Y. TAKANO, M. IZQUIERDO, S. FILIPPONE, N. MARTIN, Z. SLANINA, N. MIZOROGI, M. WAELCHLI, T. TSUCHIYA, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Enantioselective Synthesis of Endohedral Metallofullerenes," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17746–17752 (2011).
- M. SAITO, T. KUWABARA, K. ISHIMURA and S. NAGASE, "Synthesis of a Novel Lithocene that has Aromatic-Like Nature without Nonaromatic Rings," *Chem. –Asian J.* **6**, 2907–2910 (2011).
- H. LEI, J. -D. GUO, J. C. FETTINGER, S. NAGASE and P. P. POWER, "Synthesis, Characterization, and CO Elimination of Ferrio-Substituted Two-Coordinate Germylenes and Stannylenes," *Organometallics* **30**, 6316–6322 (2010).
- S. A. MIAN, X. GAO, S. NAGASE and J. JANG, "Adsorption of Catechol on a Wet Silica Surface: Density Functional Theory Study," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 333–339 (2011).

L. WANG, J. ZHENG, J. ZHOU, R. QIN, H. LI, W. -N. MEI, S. NAGASE and J. LU, "Tuning Graphene Nanoribbon Field Effect Transistors via Controlling Doping Level," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 483–489 (2011).

Y. OHTSUKA and S. NAGASE, "Projector Monte Carlo Method Based on Slater Determinants: A New Sampling Method for Singlet State Calculations," *Theor. Chem. Acc.* **130**, 501–505 (2011).

G. LUO, L. WANG, H. LI, R. QUI, J. ZHOU, L. LI, Z. GAO, W. -N. MEI, J. LU and S. NAGASE, "Polarized Nonresonant Raman Spectra of Graphene Nanoribbons," *J. Phys. Chem. C* **115**, 24463–24468 (2011).

J. ZHOU, L. WANG, R. QIN, J. ZHENG, W. N. MEI, P. A. DOWBEN, S. NAGASE, Z. GAO and J. LU, "Structure and Electronic and Transport Properties of Transition Metal Intercalated Graphene and Graphene-Hexagonal-Boron-Nitride Bilayer," *J. Phys. Chem. C* **115**, 25273–25280 (2011).

### B-3) 総説, 著書

T. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE, "Rare Earth Metals inside Fullerenes—Endohedral Metallofullerenes (EMFs)," in *Rare Earth Coordination Chemistry—Fundamentals and Applications*, C. Huang, Ed., John Wiley, Chapter 7, pp. 273–308 (2010).

山田道夫, 佐藤悟, 赤阪健, 永瀬 茂, 「金属内包フラーレン——その構造と電子的特性を制御する」*化学* **66**, 68–69 (2011).

永瀬 茂, 「ケイ素・ゲルマニウム・スズ・鉛の特徴と炭素との比較」*炭素学——基礎物性から応用展開まで*, 田中一義, 東原秀和, 篠原久典編, 39–46 (2011).

### B-4) 招待講演

S. NAGASE, "Interesting Bonds and Structures Provided by Heavier Main Group Elements and Transition Metals," 2011 Congress of World Association of Theoretical and Computational Chemists (WATOC-2011), Santiago de Compostela (Spain), July 2011.

S. NAGASE, "Interesting Bonds Formed by Heavier Main Group Elements," 7<sup>th</sup> Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Tokyo (Japan), September 2011.

永瀬 茂, 「理論計算と実験のインタープレイ」第22回基礎有機化学討論会, つくば, 2011年9月.

永瀬 茂, 「高周期典型元素化学の特徴——基礎的な理解」第8回有機元素化学セミナー, 京都, 2011年11月.

### B-6) 受賞, 表彰

永瀬 茂, 科学技術分野の文部科学大臣表彰・科学技術賞(研究部門)(2011).

### 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 (2006–2009).

*Theochem*, Editorial Board (2007–2010).

*Comput. Theor. Chem.*, Editorial Board (2011–).

*Chem. Rec.*, Editorial Board (2011–).

#### B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学大学院, 集中講義「化学特別講義」2011年1月17日–18日.

城西大学大学院, 集中講義「有機物質設計特論」2011年7月28日–29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。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。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とそのデバイス科学への展開
- 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
- d) 金属クラスターの電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 理論や計算手法の開発と計算機能力の飛躍的な向上のおかげで、次世代量子デバイス候補となり得るナノ構造体の個々の物性の理解は格段に進んでいる。しかしその一方で、大容量，超高速，超極小，高効率，新規化学反応性等，次世代量子デバイスに課せられた要求レベルは非常に高く，個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔たりがあることも事実である。この溝を埋めるためには，機能性発現のメカニズムの解明を行い，任意の機能性を物質に付加する方法を見出す必要がある。我々は，ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考える。本研究課題では，ナノ構造体における実時間・実空間電子・電磁場ダイナミクスの第一原理計算を行い，ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解することを目標として研究を進めた。本年はナトリウムクラスターにおけるプラズモン励起の詳細を明らかにした。また，電子ダイナミクス法の超並列化計算に向けたプログラム開発を集中的に行った。
- b) 表面吸着系の電子物性や電子・核ダイナミクスを分子レベルで理解するためには，吸着系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。昨年に引き続き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。更に，OCM 法を第一原理計算と組み合わせ，より実在系に近い表面吸着系の励起状態を含む電子状態を記述することに成功した。
- 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。本年は特に理論計算プログラムの開発を進め，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の詳細を明らかにした。我々の理論では熱緩和の効果を取り込む事ができるが，温度によって励起子ポラリトンの伝播経路が変わるだけでなく，経路そのものをコントロールすることにも成功した。
- d) 金ナノクラスターの超高速電子的緩和過程の詳細を実験グループと共同で明らかにした。対象とする金ナノクラスターの幾何学的構造の影響を受けた特異な緩和過程が起こることを見出した。

#### B-1) 学術論文

**T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Open-Boundary Cluster Model Implemented in First-Principles Calculations for Electronic Excited States of an Adsorbate-Surface System,” *Phys. Rev. B* **84**, 245408 (8 pages) (2011).

**T. YASUIKE, K. NOBUSADA and M. HAYASHI**, “Collectivity of Plasmonic Excitations in Small Sodium Clusters with Ring and Linear Structures,” *Phys. Rev. A* **83**, 013201 (7 pages) (2011).

**Y. KUBOTA and K. NOBUSADA**, “Exciton–Polariton Transmission in Quantum Dot Waveguides and a New Transmission Path due to Thermal Relaxation,” *J. Chem. Phys.* **134**, 044108 (8 pages) (2011).

**K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, T. YASUIKE and K. NOBUSADA**, “Adsorbate-Localized versus Substrate-Mediated Excitation Mechanisms for Generation of Coherent Cs–Cu Stretching Vibration at Cu(111),” *J. Phys. Chem. A* **115**, 9528–9535 (2011).

**M. Y. SFEIR, H. QIAN, K. NOBUSADA and R. JIN**, “Ultrafast Relaxation Dynamics of Rod-Shaped 25-Atom Gold Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 6200–6207 (2011).

**H. HIMENO, K. MIYAJIMA, T. YASUIKE and F. MAFUNE**, “Gas Phase Synthesis of Au Clusters Deposited on Titanium Oxide Clusters and Their Reactivity with CO Molecules,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 11479–11485 (2011).

#### B-4) 招待講演

**K. NOBUSADA**, “Photoinduced Electron Dynamics in Nanostructures: Nonuniform and Self-Consistent Light-Matter Interactions,” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics (ISTCP-VII), Waseda University, Tokyo (Japan), September 2011.

**K. NOBUSADA**, “Nonuniform and Self-Consistent Light-Matter Interaction Theory for Electron Dynamics in Nanostructures,” The 2nd France-Japan Workshop on Nanophotonics, Toba, November 2011.

信定克幸, 「表面吸着系のコヒーレント核振動ダイナミクスの理論」自然科学における階層と全体シンポジウム, 名古屋市, 2011年1月.

信定克幸, 「ナノ構造体における電子・電磁場ダイナミクスの大規模並列化計算」スーパーコンピューターワークショップ 2011, 岡崎市, 2011年1月.

安池智一, 「金属表面吸着種の光誘起コヒーレント振動の誘起メカニズム」第2回表面科学若手研究会, 理化学研究所, 2011年11月.

安池智一, 「複素対称行列の固有値問題に帰着する分子の諸現象について」日本応用数理学会2011年若手の会単独研究会, 早稲田大学, 2011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–).

The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2010–2011).

#### 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–.

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

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

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–2010年).

科研費若手研究(B),「開放系電子状態理論による界面光分子科学の基礎研究」安池智一 (2011年–).

#### C) 研究活動の課題と展望

理論や計算手法の開発と計算能力の飛躍的な向上のおかげで、次世代量子デバイス候補となり得るナノ構造体の個々の物性の理解は格段に進んでいるが、その一方で、次世代量子デバイスに課せられた要求レベルは非常に高く、個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には未だ大きな隔たりがあることも事実である。この溝を埋めるためには、機能性発現のメカニズムの解明を行い、任意の機能性を物質に付加する方法を見出す必要がある。我々は、ナノ構造体における機能性発現には光誘起電子ダイナミクスが極めて重要な鍵を握ると考え、ナノ構造体機能性発現のメカニズムを根源から理解するとともに、光エネルギー伝播、超高速スイッチング、量子データ転送、光触媒作用等の光・電子機能を持つ量子デバイスを計算により提案し設計することを目指している。また、より実在系に近い物質系を対象とするためにも、スーパーコンピュータを駆使した数値計算的研究も極めて重要な研究課題と考える。超並列計算に向けた数値計算プログラムの開発も同時に進めている。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、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進めている。

柳 井 毅 (准教授) (2007年1月1日着任)

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) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論の開発

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，金属化合物の擬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，原子間スケールで擬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。これまで，当研究室では，このような距離スケールな強い複雑な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てきた。また，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）を行い，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。本研究では，密度行列繰り込み群を出発して動的電子相関を二次の摂動論から効率よく見積もる DMRG-CASPT2（Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory）法を開発した。CASPT2 法は，オリジナルには Roos らによって開発されてきたが，従来法では適用可能な活性化軌道のサイズに限界があったが，本手法はその適用サイズを飛躍的に広げた。DMRG-CASPT2 法を用いて，Cr<sub>2</sub> の解離ポテンシャルの計算に応用し，高精度に実験から見積もられたポテンシャル曲線を再現した。
- b) F12 相関因子を用いた正準トランスコリレート理論を導出し分子系に応用した。量子化学の電子相関計算において，価電子の動的相関は定量的な記述において重要である。一般的には，摂動論，配置間相互作用法，結合クラスター法が用いられるが，これらの計算法の精度は，共通して，計算の基盤となる基底関数のクオリティに高く依存し，また，基底関数の数に対する基底関数誤差の収束は遅いことが知られている。（解析的には  $L^{-3}$  で収束。L は基底関数の最高次角運動量の量子数。）F12 相関理論は，動的相関の電子カスプを対関数をもちいて解析的にレギュレートする手法として成功しており，近年盛んに研究が進められている。本研究は，この F12 理論の相関因子をハミルトニアンに事前に繰り込み，相関したハミルトニアンを構築する理論を開発した。

B-1) 学術論文

**W. MIZUKAMI, T. NAKAJIMA, K. HIRAO and T. YANAI**, "A Dual-Level Approach to Four-Component Relativistic Density-Functional Theory," *Chem. Phys. Lett.* **508**, 177–181 (2011).

**Y. KURASHIGE and T. YANAI**, "Second-Order Perturbation Theory with a DMRG Self-Consistent Field Reference Function: Theory and Application to the Study of Chromium Dimer," *J. Chem. Phys.* **135**, 094104 (9 pages) (2011).

B-3) 総説, 著書

柳井 毅, 天能精一郎, 平田聡, 中野晴之, 安田耕二と共著, 「第1章 電子状態の計算科学」, 「分子システムの計算科学——電子と原子の織り成す多体系のシミュレーション——[計算科学講座6]」, 共立出版 (2010). ISBN978-4-320-12271-0

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Advanced Multireference Method for Molecular Quantum Electronic States,” The 4th Czech-Slovak-Japan Symposium on Theoretical Chemistry, Prague (Czech), May 2011.

T. YANAI, “Advanced multireference methods for molecular strongly-correlated electronic states,” European Seminar on Computational Methods in Quantum Chemistry 2011, Drøbak (Norway), June 2011.

T. YANAI, “Advanced Multireference Quantum Chemistry with Large Active Space,” The Seventh Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Tokyo (Japan), September 2011.

T. YANAI, “Efficient multireference methods based on large active space density matrix renormalization group,” Recent Advances in Many-Electron Theories (RAMET) II 2011, Puri (India), December 2011.

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群を用いた多参照電子状態計算」, 量子化学ウインタースクール~基礎理論を中心として~(講師) 岡崎コンファレンスセンター, 2011年12月.

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 (2007-2012).

HPCI 戦略プログラム 分野2 「新物質・エネルギー創成」コミュニティメンバー (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, 「機能分子基礎理論」 2011年12月13日-15日.

B-9) 学位授与

水上 涉, 「Quantum chemistry of  $\pi$  conjugated systems through multireference theory」 2011年3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) 「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 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(DMRG)」、「DMRG-正準変換理論」、「DMRG-CASPT2」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であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。

## 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) 電解質水溶液中におけるテロメア DNA の最安定構造：テロメアは特徴的な繰り返し配列を持つ DNA の末端部分で，染色体の末端部分を保護している。そのため癌の増殖や老化などの生命現象に密接に関係している。テロメアは一般的な二重螺旋構造ではなく，陽イオンを中心に配置したグアニン四重構造（G-quadruplex）を形成する。この G-quadruplex 形成において多様なループの可能性があり，いくつかのモデル構造（basket 型，chair 型，hybrid 型，propeller 型）が提案されている。また，中心に配置される陽イオンによって構造が変化することも知られている。Na<sup>+</sup> イオン存在下の溶媒中では basket 型と呼ばれる構造を取るが，KCl 溶液中の構造は，まだ，決定されていない。本研究では 3D-RISM 理論に基づき，KCl 溶液中でのテロメアの安定構造を予測することを目的とした。

まず，3D-RISM 理論がイオン溶液中でのテロメア構造の実験結果を正しく再現できるかどうかを確認するため，NaCl 溶液中でのテロメアの自由エネルギーを計算した。その結果，実験結果と一致して basket 型が最も安定であるという結果が得られた。この結果により我々の手法がテロメアの構造安定性を調べるのに有効である事が確認できた。

そこで，KCl 0.1M 水溶液中での自由エネルギーを求めたところ，chair 型が最も安定であることが分かった。この結果は，その後，崇城大学のグループによる FRET の実験によって確認された。

以上の結果よりテロメアの構造は陽イオンの種類によって変化し，K イオン存在下の溶媒中では chair 型が安定である事が明らかになった。[ *J. Phys. Chem. B* **115**, 2408 (2011) に既報 ]

- b) 理論は薬づくりにどう役立つか——uu-3D-RISM に基づく創薬研究に向けた新たなアプローチ——：本研究では，従来の 3D-RISM 理論を改良して，直接，創薬に応用できる新しい理論を uu-3D-RISM 理論を提案し，その応用例として，Phospholipase A2 に対するアスピリンの結合モードを解析した。このタンパク質は，発熱や痛みのもとになるアラキドン

酸を合成することで知られている。また近年、非ステロイド性の薬として有名なアセチルサリチル酸（アスピリン）も結合することが実験によって明らかにされた。新たな薬の開発にもつながるため、創薬分野でモデルタンパク質の一つとされている。uu-3D-RISM 理論を用いてこのようなタンパク質 - リガンド分子系を解くと、タンパク質の内外におけるリガンド分子の分布関数を求めることができる。分布関数は、その位置にどのくらいの確率でリガンド分子が存在するかを指標を表す関数である。従って、分布関数が大きい値を取る箇所は、そこにリガンドが結合しやすいことを意味する。この分布関数を解析すれば、自動的にリガンド分子がどこにどのように結合するのかが分るのである。

今回は、そのような解析のためのスコア関数を定義し、それに基づいてリガンド分子であるアスピリンの位置および配向を決定した。解析結果、3D-RISM 理論から予測した構造が X 線結晶解析で得られた構造とほぼ一致していることが分かった。[ *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3803 (2011) に既報 ]

スコア関数を用いた解析は、企業などの創薬研究でも同じように行われているが、その多くは物理化学的な根拠を持っていない。言い換えると、多くの場合、鍵と鍵穴のように幾何学的な議論しかしていない。我々の研究の強みは、分布関数という物理化学的に重要な意味を持つ量を基にしていることである。今回のような解析が確立すれば、より確かな創薬研究が可能になると考えている。

#### B-1) 学術論文

**H. TANAKA, N. YOSHIDA, Y. IKUTA, Y. KIYOTA and F. HIRATA**, “RISM-SCF Study of the Solvation Effect on a Nucleophilic Aromatic Substitution between 4-Fluoronitrobenzen and Azide Anion,” *Int. J. Liq. State Sci.* **2**, 15–24 (2010).

**N. YOSHIDA, Y. KIYOTA and F. HIRATA**, “The Electronic-Structure Theory of a Large-Molecular System in Solution: Application to the Intercalation of Proflavine with Solvated DNA,” *J. Mol. Liq.* **159**, 83–92 (2011).

**Y. KIYOTA, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “Affinity of Small Ligands to Myoglobin Studied by the 3D-RISM Theory,” *J. Mol. Liq.* **159**, 93–98 (2011).

**Y. MARUYAMA, T. MATSUSHITA, R. UEOKA and F. HIRATA**, “Solvent and Salt Effects on Structural Stability of Human Telomere,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 2408–2416 (2011).

**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. II. Thermodynamic Integration along Reaction Coordinates,” *J. Chem. Phys.* **134**, 44127–44144 (2011).

**T. IMAI, N. MIYASHITA, Y. SUGITA, A. KOVALENKO, F. HIRATA and A. KIDERA**, “Functionality Mapping on Internal Surfaces of Multidrug Transporter AcrB Based on Molecular Theory of Solvation: Implications for Drug Efflux Pathway,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 8288–8295 (2011).

**D. J. SINDHIKARA**, “Modular Reweighting Software for Statistical Mechanical Analysis of Biased Equilibrium Data,” *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2227–2231 (2011).

**D. J. SINDHIKARA, N. YOSHIDA and M. KATAOKA**, “Solvent Penetration in Photoactive Yellow Protein R52Q Mutant: A Theoretical Study,” *J. Mol. Liq.* **164**, 120–122 (2011).

**Y. KIYOTA, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “A New Approach for Investigating the Molecular Recognition of Protein: Toward Structure-Based Drug Design Based on the 3D-RISM Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **7**, 3803–3815 (2011).

B-3) 総説, 著書

平田文男, 『『次世代スパコン』で何ができるか?——蓮舫議員の疑問に答えて』*日本の科学者* vol. 45(No. 12), 16–21 (2010).

**Y. MARUYAMA, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “Electrolytes in Biomolecular Systems Studied with the 3D-RISM/RISM Theory,” *Interdiscip. Sci. Comput. Life Sci.* **3**, 1–18 (2011).

**S. PHONGPHANPHANEE, N. YOSHIDA and F. HIRATA**, “Molecular Recognition Explored by a Statistical-Mechanics Theory of Liquids,” *Curr. Pharm. Des.* **17**, 1740–1757 (2011).

吉田紀生, 丸山 豊, **S. PHONGPHANPHANEE**, 清田泰臣, 平田文男, 『分子認識の統計力学と生体機能』*生物物理* **51**(5), 222–225 (2011).

B-4) 招待講演

平田文男, 『分子認識の統計力学と生体機能』自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンター「10周年記念シンポジウム」岡崎コンファレンスセンター, 2011年2月.

**F. HIRATA**, “Statistical Mechanics of Molecular Liquids Reveals Elementary Processes in Life Phenomena,” Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations,” Jeju (Korea), February–March 2011.

**F. HIRATA**, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Elemental Processes of Life Phenomena, revealed by the RISM/3D-RISM Theory, Okazaki, March 2011.

**F. HIRATA**, “Theory of Molecular Recognition and its Application to Drug Design,” ICCS2011, Singapore (Singapore), June 2011.

**F. HIRATA**, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Statistical Mechanics Approaches to Biomolecular Applications, Seoul (Korea), June 2011.

**F. HIRATA**, “Collaboration between computer and computational scientists make high performance computing on the K-computer a reality,” ISC’11 HPC in Asia Workshop, Hamburg (Germany), June 2011.

**F. HIRATA**, “Statistical Mechanics Theory of Molecular Recognition and its Application to Pharmaceutical Design,” Telluride Workshop on Free Energy Simulation, Telluride (U.S.A.), July 2011.

平田文男, 『高速 3D-RISM の開発について』CMSI・計算分子科学研究拠点第2回研究会, 神戸, 2011年8月.

**F. HIRATA**, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” 32th International Conference on Solution Chemistry, La Grande Motte (France), August–September 2011.

**F. HIRATA**, “Exploring life phenomena with a theory featuring chemical ‘specificity’ and physical ‘universality,’” Israel-Japan Joint Symposium on Biophysics: Protein Dynamics “From single molecules to whole cell,” Biophysics Society meeting in Japan, Himeji, September 2011.

**F. HIRATA**, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” The 71<sup>st</sup> Okazaki International Conference “New perspectives on molecular science of glycoconjugate,” Okazaki, October 2011.

平田文男, “Exploring life phenomena with a Statistical Mechanics of Molecular Solution,” 液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～, 愛媛大学, 松山市, 2011年11月.

吉田紀生, 『液体の積分方程式理論に基づく溶液内生体分子の電子状態理論』液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～, 愛媛大学, 松山市, 2011年11月.

吉田紀生,「液体の積分方程式理論を用いた溶液内化学過程に関する研究」第34回溶液化学シンポジウム,名古屋大学,名古屋市,2011年11月.

吉田紀生,「QM/MM/3D-RISM 理論の開発とプログラムの高速化」第3回HPCI 戦略プログラム合同研究交流会,計算科学研究機構,神戸市,2011年10月.

**Y. MARUYAMA**, “Accelerating 3D-RISM calculation: Graphics Processing Unit and Massive Parallel Machine,” Elemental Processes of Life Phenomena, Revealed by the RISM/3D-RISM Theory, Okazaki (Japan), 2011年3月.

丸山 豊,「液体の積分方程式理論(3D-RISM 理論)の解法とGPUによる高速化」応用数学会年会,京都(日本)2011年9月.

丸山 豊,「GPUによる3D-RISMの高速化とMD-3DRISMへの応用」液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで~最近の研究結果から見えてくるもの~,愛媛大学,松山市,2011年11月.

**N. YOSHIDA**, “Development of the QM/MM/RISM theory: Application to the intercalation of proflavine with solvated DNA,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

**Y. MARUYAMA**, “Solvent and Salt Effects on Structural Stability of Human Telomere”, Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Seoul (Korea), June 2011.

**S. PHONGPHANPHANEE**, “Binding of small alkali ions and TEA<sup>+</sup> to KcsA potassium channel study by 3D-RISM,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

**D. J. SINDHIKARA, N. YOSHIDA, M. KATAOKA and F. HIRATA**, “Solvent penetration in photoactive yellow protein: A theoretical study,” Korea-Japan Symposium on “Statistical Mechanics Approaches to Nano/Bio-Sciences,” Sookmyung Women’s University, Seoul (Korea), June 2011.

#### 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).

吉田紀生,溶液化学研究会奨励賞(2011).

#### 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(2010–2011).

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

国立情報学研究所, 客員教授, 2010年4月1日-2012年3月31日.

## B-10) 競争的資金

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).

科研費新学術領域研究(公募研究)「DNAの電気伝導性と構造揺らぎに関する理論的研究」吉田紀生 (2009年-2010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).

科研費若手研究(B)「DNAの電荷移動における溶媒の役割に関する研究」吉田紀生 (2010年-2013年).

科研費新学術領域研究(公募研究)「液体の統計力学と量子力学に基づくATP加水分解の自由エネルギー解析」吉田紀生 (2011年-2012年).

革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラの構築次世代スーパーコンピュータ戦略分野2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ「バイオマス利用に向けた酵素反応解析」吉田紀生 (2011年-2015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) ダイマー・モット絶縁相から金属相への光励起エネルギーに依存した相転移経路
- b) 三角格子を持つ有機導体におけるストライプ型電荷秩序の融解と非線形伝導
- c) 強く二量化した集積型金属錯体の電荷分離相における分子内軌道と結合した振動状態

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) モット絶縁相をもつ擬 2 次元有機導体にはバンド充填率が本来の 3/4 ではなく、二量体をひとつの単位としてバンド充填率が実質的に 1/2 になるものが多い。したがって模型計算では二量体を単位とすることがしばしば行われる。このモット絶縁体を光照射により金属にする場合、キャリア導入による方法と相互作用を弱める方法がある。これらの異なる相転移経路を記述するには、二量体内の分子自由度が重要であり、バンド充填率が 3/4 の系として扱う必要がある。絶縁相に導く相互作用は二量体に対するオンサイト斥力であるが、それは二量体内の分子間軌道重なりによって変化する。この重なりを決める格子は電子状態によって安定な変位が異なり、光照射により変えられる。格子変位に働く力は光励起エネルギーにほとんど依存しないことを解析的に示した。時間依存シュレディンガー方程式を異なる光励起エネルギーに対して解く。相互作用の弱まり方は吸収光子密度に比例するが、その比例係数は励起エネルギーにほとんど依存しない。しかしキャリアはダイマー間電荷移動励起でのみ高効率で導入されることが、スペクトル重みの変化量からわかった。相転移経路を選ぶことができるのは、励起エネルギーに敏感なキャリア導入が瞬時に起きることと、相互作用は遅く変調することのためである。
- b) 三角格子を持つ擬 2 次元有機導体では、フェルミ準位付近の状態密度を大きく減らして安定化に寄与する二倍周期の電荷秩序と、三角格子に由来する三倍周期の電荷秩序が共存することがある。これらの秩序の起源は異なり、外場に対して一般に異なる応答をする。型の有機塩でサイリスタ現象が発見されてから、非線形伝導に対する電荷秩序の効果が興味を持たれていた。有限バイアスのもとでの電子格子状態を、非平衡グリーン関数を使って求めた。型塩は高温金属相では対称性の高い結晶構造をもつために、電荷がフラストレートした状態にある。低温でストライプ型の 2 倍周期の電荷秩序を安定化するために、正孔密度の増減に対応してそれぞれ逆向きに分子面が回転する。この格子変位が維持される限り、2 倍周期の電荷秩序が残り、電流が流れにくい。十分に大きなバイアスのもとで 2 倍周期由来の構造因子が消えると、この格子変位も消える。しかし三倍周期由来の構造因子は電流が大きく流れても生き残り、実験で観測された状況を再現することが分かった。
- c) 光誘起相転移は本質的に非平衡環境で進むので、過渡的な電子状態と振動状態の関係は平衡におけるものと異なっている。平衡状態において、たとえば分子内の C=C 伸縮振動の周波数は、分子の価数によって変化する。その関係と過渡的な周波数から期待される価数と、実際の分子の価数は一般にずれている。このずれ具合を解析すれば、光照射により吸収されたエネルギーの伝達経路について知見を得られる。このような解析をするため、分子内の軌道自由度と分子間の電荷移動自由度と、それぞれと結合する分子振動と格子振動を取り入れた遍歴電子模型を採用する。電子格子相互作用が効いて電荷分離相になる  $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  を考える。ハートリー・フォック近似の範囲内で、電荷秩序および分子振動と格子振動の周波数を再現できた。分子および二量体をもつ対称性のために、それぞれの振動は分子内電子励起と選択的に結合する。

B-1) 学術論文

**K. YONEMITSU, Y. TANAKA, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA**, “Photoinduced Insulator-to-Metal Transition Dynamics in Models for Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Phys. Status Solidi B* **248**, 486–490 (2011).

**Y. TANAKA and K. YONEMITSU**, “Crossover from Bias-Induced to Field-Induced Breakdown in One-Dimensional Band and Mott Insulators Attached to Electrodes,” *Phys. Rev. B* **83**, 085113 (11 pages) (2011).

**K. YONEMITSU**, “Effects of Lattice and Molecular Phonons on Photoinduced Neutral-to-Ionic Transition Dynamics in Tetrathiafulvalene-*p*-Chloranil,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084707 (7 pages) (2011).

**K. YONEMITSU, S. MIYASHITA and N. MAESHIMA**, “Photoexcitation-Energy-Dependent Transition Pathways from a Dimer Mott Insulator to a Metal,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084710 (5 pages) (2011).

**Y. TANAKA and K. YONEMITSU**, “Nonlinear Conduction by Melting of Stripe-Type Charge Order in Organic Conductors with Triangular Lattices,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 103702 (4 pages) (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**N. MAESHIMA, K. HINO and K. YONEMITSU**, “Photoinduced Dynamics of the Multi-Orbital Hubbard Model,” *Phys. Status Solidi C* **8**, 213–216 (2011).

**N. HIRAYAMA, A. ENDO, K. FUJITA, Y. HASEGAWA, N. HATANO, H. NAKAMURA, R. SHIRASAKI and K. YONEMITSU**, “Temperature Distribution in Two-Dimensional Electron Gases under a Strong Magnetic Field,” *J. Electron. Mater.* **40**, 529–532 (2011).

**H. NAKAMURA, N. HATANO, R. SHIRASAKI, N. HIRAYAMA and K. YONEMITSU**, “Quantum Oscillations of Thermoelectric Effects in a Pseudo-one-dimensional Electron Gas with a Spin-orbit Interaction,” *J. Electron. Mater.* **40**, 601–605 (2011).

B-4) 招待講演

米満賢治, 田中康寛, 「絶縁体に電気を流す: ナノとマクロで異なる伝導機構および電気が流れるときの電荷秩序の挙動」自然科学研究機構「自然科学における階層と全体」シンポジウム, 名古屋, 2011年1月.

米満賢治, 「光誘起ダイナミクス: 分子内自由度と広域状態の動的相関」研究会「固体光誘起状態の非平衡ダイナミクス理論とその今後の展望」, 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所, 2011年2月.

**K. YONEMITSU**, “Photoinduced Phase Transition Dynamics: Interplay between Correlated Electrons and Molecular Vibrations,” International School and Symposium on Multifunctional Molecule-Based Materials, Argonne (U.S.A.), March 2011.

**K. YONEMITSU**, “Theory of Photoinduced Electron-Phonon-Coupled Dynamics in 2D Organic Systems,” Workshop on Ultrafast Dynamics in Strongly Correlated Systems, Zurich (Switzerland), April 2011.

西岡圭太, 「 $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ における電荷分離相の光誘起融解の理論」理研シンポジウム「金属dmit 錯体による磁性・伝導性研究の最前線」理化学研究所和光キャンパス, 2011年5月.

**K. YONEMITSU**, “Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Organic Compounds,” 4th International Conference on Photoinduced Phase Transitions and Cooperative Phenomena, Wroclaw (Poland), June 2011.

K. YONEMITSU, "Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Photoinduced Insulator-to-Metal Transitions," 14th Korea-Japan Molecular Science Symposium on New Visions for Spectroscopy and Computation: Temporal and Spatial Adventures of Molecular Sciences, Busan (Korea), July 2011.

K. YONEMITSU, "Roles of Molecular Vibrations in Photoinduced Insulator-to-Metal and Neutral-to-Ionic Transitions," 9th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Gniezno (Poland), September 2011.

米満賢治, 「三角格子上的有機導体の非線形伝導と選択的秩序融解」, 「材料科学国際週間: Material Science Week 2011」研究会「電子自由度による強誘電体最前線」, 東北大学金属材料研究所, 2011年11月.

田中康寛, 「有機導体  $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X の電圧下での秩序の融解と非線形伝導」, 研究会「強相関電子系理論の最前線——若手によるオープン・イノベーション——」, 那智勝浦, 2011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–).

日本物理学会領域5 (光物性分野)領域運営委員 (2011–2012).

##### 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 (2010–2011).

##### 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 (2008–2011).

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 (2008–2010).

##### 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-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, 「物性科学概論」, 2011年7月20日–22日.

#### 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).

科研費基盤研究(C), 「分子性導体の外場誘起非線形現象における階層間結合効果の理論」, 米満賢治 (2011年–2015年).

### C) 研究活動の課題と展望

光誘起相転移では非平衡環境下で多電子とフォノンの相関した状態を扱う難しさに加えて、吸収されたエネルギーが分子内外の電荷移動や振動状態に異なる時間スケールで配分されるという意味で、異なる階層をつなぐ難しさがある。実験や理論でカバーできる時間スケールが広がったことで、後者に焦点をあてた研究が可能になってきた。測定された振動状態から期待される電子状態と実際の電子状態とのずれが、今では広く一般に認識されている。つまり従来の断熱ポテンシャル上を“点”が動く描像ではなく、電子状態や振動状態などみる視点によって位置が違つて “広がった雲” が時間とともに変化し移動する描像に変わってきている。これを理論で記述することは困難であるが、実験のプロープが限られているため、理論研究からの支援が大きな役割を果たしている。分子内の電子および振動状態と、分子間の電子および振動状態の相関をつけるということは、いわば分子科学と物性科学の連携をはかるくらいのテーマである。まだまだ時間をかけて、この相関を明らかにしていこうと思う。

## 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) 励起状態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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子遷移にともなう励起状態におけるプロトン移動ダイナミックスの解析を行った。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 に対して適用した。この系に関しては実験研究も行われているが、これまで明らかにされていなかった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ている。とくに、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) 水は、他の液体には見られない多くの熱力学的異常性を示す。また、水の異常性は温度低下とともに増すことも知られている。このような熱力学的異常性の一つに、過冷却状態における、等積比熱には見られない等圧比熱の急激な増加がある。この定圧比熱の特異的温度依存性の分子論的起源について、分子シミュレーションを用いて解析を進め、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。

B-1) 学術論文

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, "Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Supercooled Water and Ice: A Molecular Dynamics Study," *J. Chem. Phys.* **135**, 244511 (9 pages) (2011).

**J. LIU, W. H. MILLER, G. S. FANOUREGAKIS, S. S. XANTHEAS, S. IMOTO and S. SAITO**, "Insights in Quantum Dynamical Effects in the Infrared Spectroscopy of Liquid Water from a Semiclassical Study with an Ab Initio-Based Flexible and Polarizable Force Field," *J. Chem. Phys.* **135**, 244503 (14 pages) (2011).

**M. HIGASHI and S. SAITO**, "Direct Simulation of Excited-State Intramolecular Proton Transfer and Vibrational Coherence of 10-Hydroxybenzo[h]quinoline in Solution," *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2366–2371 (2011).

**S. YAMAGUCHI, K. TOMINAGA and S. SAITO**, "Intermolecular Vibrational Mode of the Benzoic Acid Dimer in Solution Observed by Terahertz Time-Domain Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14742–14749 (2011).

**T. YAGASAKI and S. SAITO**, "A Novel Method for Analyzing Energy Relaxation in Condensed Phases Using Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations: Application to the Energy Relaxation of Intermolecular Motions in Liquid Water," *J. Chem. Phys.* **134**, 184503 (9 pages) (2011).

B-3) 総説, 著書

大峯 巖, 斉藤真司, 「水の揺らぎと反応」*化学と工業* **64**, 532–533 (2011).

大峯 巖, 斉藤真司, 松本正和, 「ミクロな水の性質: 揺らぎ, 相転移, 反応」*応用物理* **80**, 0853–0861 (2011).

B-4) 招待講演

斉藤真司, 「水の多次元分光法の理論計算—揺らぎ, 緩和, 物性—」日本分光学会テラヘルツ分光部会, パシフィコ横浜, 横浜, September 2011.

斉藤真司, 「凝縮系ダイナミクス—超高速ダイナミクスから熱力学的性質の起源まで—」分子研研究会, 岡崎, November 2011.

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, 「機能分子基礎理論」2011年11月13日–15日.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的萌芽研究, 「生体分子の構造変化に伴う状態遷移ダイナミクスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

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).

C) 研究活動の課題と展望

励起状態反応ダイナミクスの理論研究に関しては,生体分子系における励起エネルギー移動の解明に向けて,電子状態計算を行い,ポテンシャルエネルギー面,相互作用の解析を進める。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行い,水の中でどのようにエネルギー緩和ダイナミクスが進んでいるかを明らかにする。また,過冷却液体の不均一ダイナミクス,とくにFragile-Strong 遷移の起源,生体分子系における状態遷移ダイナミクス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 理論の開発を行った。本年度は，非平衡過程 (Non-equilibrium) の理論の定式化とプログラムの実装を行った。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クロミズムについて研究した。また，三原子分子の分子分光に SAC-CI 法を系統的に応用し，分光定数の精密計算や振動励起状態からの発光スペクトルの詳細な解析を行った。
- b) 有機 EL の発光層の分子として高分子系分子がある。その中で，高度に共役した梯子型分子は電界発光や導電性を示す分子として興味深い。本年度は，梯子型ペンタフェニレン，ビスインデノカルバゾール，ジインドロカルバゾールの光物性について研究した。比較的大きな分子の振動構造を解析するために，重要な振動モードを抽出する方法を試み，実験スペクトルの振動構造の詳細を帰属した。また，窒素置換によって振動子強度の小さな励起状態が安定化し，第一励起状態は強度の小さな状態となっていることが分かった。さらに，発光スペクトルについても同様に，振動構造の解析を行い，その帰属を行った。
- 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， $\text{CH}_4$ ， $\text{NH}_3$ ， $\text{H}_2\text{CO}$  の 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，1D 2D のオージェスペクトルの理論的考察を行った。
- 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。本年度は，金クラスターにおけるメタノールの酸化反応について研究した。メタノールからギ酸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

**O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA**, "Molecular Double Core Hole Electron Spectroscopy of Nucleobases," *J. Phys. Chem. A* **115**, 12070–12082 (2011).

**M. TASHIRO, M. EHARA and K. UEDA**, "Auger Decay of Molecular Double Core Hole States," *J. Chem. Phys.* **135**, 022139 (14 pages) (2011).

- N. BERRAH, K. UEDA, K. C. PRINCE, M. TASHIRO and M. EHARA *et al.***, “Double Core-Hole Spectroscopy for Chemical Analysis with an Intense X-Ray Femtosecond Laser,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 16912–16915 (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Electronic Excited States of Macrocyclic Compounds: Direct SAC-CI Study,” *Procedia Computer Science: Proceedings of the International Conference on Computational Science, ICCS 2011* **4**, 1129–1134 (2011).
- M. EHARA, F. OYAGI, Y. ABE, R. FUKUDA and H. NAKATSUJI**, “Excited-State Geometry and Vibrational Frequency Studied by the Analytical Energy Gradients of the Direct SAC-CI Method I, Application to HAX Type Molecules,” *J. Chem. Phys.* **135**, 044316 (14 pages) (2011).
- Y. MAKITA, K. FURUYOSHI, K. IKEDA, T. FUJITA, S. FUJIWARA, M. EHARA and A. OGAWA**, “Synthesis and Characterization of a CTV-capped Azaphosphatane,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 4129–4131 (2011).
- P. POOLMEE, M. EHARA and H. NAKATSUJI**, “Photophysical Properties and Vibrational Structure of Ladder-Type Penta p-Phenylene and Carbazole Derivatives Based on SAC-CI Calculations,” *Theor. Chem. Acc.* **130**, 161–173 (2011).
- O. TAKAHASHI, M. TASHIRO, M. EHARA, K. YAMAZAKI and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy on  $K^{-2}$ ,  $K^{-1}L^{-1}$ , and  $L^{-2}$  Double Core Hole States of  $\text{SiX}_4$  ( $X = \text{H, F, Cl, and CH}_3$ ) Molecules,” *Chem. Phys.* **384**, 28–35 (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, H. KATO, M. HOSHINO, H. TANAKA, R. FEIFEL and K. UEDA**, “Symmetry and Vibrationally Resolved Absorption Spectra Near the N K Edge of  $\text{N}_2\text{O}$ : Experiment and Theory,” *Phys. Rev. A* **83**, 062506 (12 pages) (2011).
- R. FUKUDA, M. EHARA, H. NAKATSUJI and R. CAMMI**, “Nonequilibrium Solvation for Vertical Photoemission and Photoabsorption Processes by the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method in Polarizable Continuum Model,” *J. Chem. Phys.* **134**, 104109 (11 pages) (2011).
- M. EHARA, T. HORIKAWA, R. FUKUDA, H. NAKATSUJI, T. TANAKA, M. HOSHINO, H. TANAKA and K. UEDA**, “Theoretical Spectroscopy of O 1s and N 1s excited states of  $\text{N}_2\text{O}$ ,” *J. Phys.: Conf. Series* **288**, 012024 (1 page) (2011).

#### B-4) 招待講演

- M. EHARA**, “Photophysical Chemistry and Theoretical Spectroscopy: Recent Progress in SAC-CI Approach,” Southeastern Louisiana Univ., Hammond (U.S.A.), March 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy on Photo-Functional Molecules with SAC-CI,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.
- M. EHARA**, “The SAC-CI Method: Theory and Applications,” The 8th Thai Summer School of Computational Chemistry, Chiang Mai (Thailand), September 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry Based on Electronic Structure Theory,” ENSCP-IMS joint symposium, Paris (France), November 2011.
- M. EHARA**, “Theoretical Spectroscopy and Photophysical Chemistry by SAC-CI,” Recent Advances in Many-Electron Theory II—2011, Puri (India), December 2011.
- M. EHARA**, “Recent Progress and Applications of SAC-C,” The 5<sup>th</sup> Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Rotorua (New Zealand), December 2011.

**R. FUKUDA**, “Development and Applications of Direct SAC-CI Method,” The 4th Japan-Czech-Slovak Symposium, Prague (Czech), May 2011.

**R. FUKUDA**, “Electronic excited states of macrocyclic compounds: Direct SAC-CI study,” The International Conference on Computational Science 2011; workshop “Large Scale Computational Molecular Science,” Singapore (Singapore), June 2011.

**M. TASHIRO**, “Theoretical Study on Molecular Double Core-Hole States and Their Auger Decay,” International Workshops on Photoionization and Resonant Inelastic X-ray Scattering, Las Vegas (U.S.A.), May 2011.

**M. TASHIRO**, “Theoretical study on molecular double core-hole states and their Auger decay,” International Symposium on (e,2e), Double Photo-ionization & Related Topics: Satellite symposium of XXVII International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions, Dublin (Ireland), August 2011.

#### 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

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

VII<sup>th</sup> 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

大阪大学大学院工学研究科, 「計算機化学」 2011年 4月 21日-22日.

九州大学大学院工学研究科, 「応用化学特別講義第五」 2011年 10月 24日-25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。オージェ過程など電子と核の運動が同じ時間スケールの現象について量子ダイナミクスを導入した方法に基づいて研究する。また、光機能性分子の電子過程の研究では、主に励起状態における構造緩和について検討する。表面 - 分子系の励起状態を適切に表現できる方法を確立し、光電子スペクトルの解析を行い、電子状態や吸着構造を理論的に解析する。

## 奥村 久 士 (准教授) (2009年5月1日着任)

A-1) 専門領域：理論生物物理学，理論化学物理学

A-2) 研究課題：

- a) シニョリンのマルチパーリク・マルチサーマル分子動力学シミュレーション
- b) クーロンレプリカ交換法の提案
- c) 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，高機能化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 最近提案したマルチパーリク・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，この方法をアミノ酸 10 残基からなるタンパク質，シニョリンに適用した。これは常温常圧でシート構造をとる。シミュレーションの結果，温度を上げるか圧力をかけることにより，シニョリンがほどけることがわかった。折りたたんでいる割合の温度・圧力依存性からフォールド状態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。これらは実験結果とよく一致した。さらにシニョリンが折りたたむ（あるいはほどける）経路を初めて提唱した。
- b) 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。しかし，この方法では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，新しいレプリカ交換法であるクーロンレプリカ交換法を提案した。この方法では，原子の静電荷パラメータに対しスケールリング因子を設けて，レプリカ間で温度を交換する代わりにこのスケールリング因子の交換をおこなう。これにより原子間の静電相互作用に由来する自由エネルギー障壁を取り除き，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できる。
- c) これまで独自の高速分子動力学シミュレーションプログラム Generalized-Ensemble Molecular Biophysics (GEMB) プログラムを開発してきた。このプログラムには以下のような特徴がある。
  - (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。1つのレプリカについては OPEN MP を用いて並列化し，複数のレプリカ間の並列化には MPI を用いることにより，このプログラムをより高速に並列化した。さらにこのプログラムに「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」を組み込んだ。この手法を用いれば，ヘリックス構造やストランド構造を取りやすくするようにバイアスポテンシャルをかけることにより，従来の手法よりも高いサンプリング効率を実現できると考えている。

B-1) 学術論文

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, "Length Dependence of Polyglycine Conformations in Vacuum," *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094801 (8 pages) (2011).

**H. OKUMURA**, "Optimization of Partial Multicanonical Molecular Dynamics Simulations Applied to an Alanine Dipeptide in Explicit Water," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 114–126 (2011).

**S. G. ITOH, A. DAMJANOVIC and B. R. BROOKS**, “pH Replica-Exchange Method Based on Discrete Protonation States,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **79**, 3420–3436 (2011).

B-4) 招待講演

**H. OKUMURA**, “Temperature and pressure denaturation of a protein by all-atom generalized-ensemble molecular dynamics simulations,” 2011 Taiwan International Workshop on Biological Physics and Complex Systems, Taipei (Taiwan), July 2011.

**S. G. ITOH**, “ $\alpha/\beta$  transitions of a designed peptide studied by the multicanonical-multioverlap molecular dynamics simulations,” 2011 Taiwan International Workshop on Biological Physics and Complex Systems, Taipei (Taiwan), July 2011.

**H. OKUMURA**, “Protein simulations by new generalized-ensemble molecular dynamics algorithms,” The 5th Mini-Symposium on Liquids (MSL2011) Fundamental Problems on Liquids and Related Topics, Okayama (Japan), June 2011.

**H. OKUMURA**, “Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations of alanine dipeptide and chignolin,” 2011 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2011.

**S. G. ITOH**, “Replica-exchange methods and comparison of their sampling efficiency,” 2011 NCTS June Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2011.

**H. OKUMURA**, “van der Waals and Coulomb replica-exchange molecular dynamics simulations,” The ACP 20th workshop on Recent Development in Simulation Physics, Tokyo (Japan), March 2011.

**H. OKUMURA**, “Partial multicanonical and multibaric-multithermal molecular dynamics simulations of a peptide,” Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February 2011.

**S. G. ITOH and H. OKUMURA**, “Applications of the van der Waals replica-exchange method to an alanine dipeptide,” Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February 2011.

奥村久土, 「各種統計アンサンブルの生成法, 拡張アンサンブル法」第5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, 2011年12月.

奥村久土, 「拡張アンサンブル法を用いたタンパク質の高圧変性の分子動力学シミュレーション」研究会「液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～」愛媛大学, 2011年11月.

伊藤 暁, 「溶媒中のタンパク質のための新しいレプリカ交換法」研究会「液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで～最近の研究結果から見えてくるもの～」愛媛大学, 2011年11月.

奥村久土, 「拡張アンサンブル分子動力学法の開発とタンパク質への応用」自然科学研究機構・若手研究者による分野間連携研究プロジェクト(非平衡を制御する科学)研究会, 核融合科学研究所, 2011年9月.

奥村久土, 「拡張アンサンブルシミュレーション手法のペプチドへの応用」Theoretical Molecular Science Meeting between IMS and Kyoto University, 分子科学研究所, 2011年3月.

伊藤 暁, 「Applications of the van der Waals Replica-Exchange Method」Theoretical Molecular Science Meeting between IMS and Kyoto University, 分子科学研究所, 2011年3月.

奥村久土, 「生体系における分子動力学シミュレーション手法の開発——機構内連携を目指して——」自然科学における階層と全体シンポジウム, 名古屋安保ホール, 2011年1月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子シミュレーション研究会幹事 (2011-).

学会誌編集委員

分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」編集委員 (2004-2006).

B-8) 競争的資金

科研費若手研究(B),「新しい分子動力学シミュレーション手法の開発とタンパク質折りたたみ問題への応用」奥村久士 (2011年-2014年).

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

これまでにマルチパーリック・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,クーロン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」を考案した。現在この方法を独自の高速シミュレーションプログラムに組み込んだので,今後大きいタンパク質に応用したい。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およびエネルギー移動過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体の動的挙動に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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し，時間依存形式のRISM-SCF法と組み合わせて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てきた。この方法論は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され，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した。その結果より，短パルスレーザーを用いた分光実験による報告例との比較からも，分子内電子移動反応に必要な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ている分子内構造変化が起点となる反応過程とは異なる，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。これらの提案された方法論をさらに，光励起によって引き起こされる溶液内での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に取り組み，時間依存形式での定式化へと進展しているところである。
- b) イオン液体中の構成分子である陽・陰両イオン分子間の相互作用とそれが引き起こす動的挙動の関係について物理化学的側面より研究を進めてきている。イオン間相互作用を分子レベルで理解することに重点を置き，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てきた。研究結果から，イオン間相互作用は多体効果によって生じる分極効果によって大きく影響されることが始めて示された。さらに陽・陰イオンの相互相関を調べることにより，イオン液体中ではいわゆる「かご効果」は分極効果によりその影響の度合いは小さくなることが見出され，イオン液体中でのイオン分子の挙動を制御している原因の一つとなっていることも明らかになった。実験データとの比較・検討も通じて，イオン液体中でのダイナミックスの詳細についてさらにシミュレーションによる研究を遂行しているところである。

B-1) 学術論文

**T. ISHIDA**, "Molecular Dynamics Study of the Dynamical Behavior in Ionic Liquids through Interionic Interactions," *J. Non-Crys. Solids* **357**, 454–462 (2011).

**H. FUKAZAWA, T. ISHIDA and H. SHIROTA**, "Ultrafast Dynamics in 1-Butyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids: A Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem. B* **115**, 4621–4631 (2011).

**H. SHIROTA and T. ISHIDA**, "Microscopic Aspects in Dicationic Ionic Liquids through the Low-Frequency Spectra by Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy," *J. Phys. Chem. B* **115**, 10860–10870 (2011).

## 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).

科研費基盤研究(C),「分子内及び分子間エネルギー移動を起源とする光機能発現の理論的解明」石田干城(2011年-2013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のために提案してきた方法論の精密化と、エネルギー移動過程の解析のために必要な方法論への拡張、また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3つを中心として研究活動を計画し、行った。溶液内励起状態での分子内電子移動反応の研究では理論的方法の拡張により計算効率を改善し、色素分子や生体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。本年度から新たに取り組んでいるエネルギー移動の問題への方法論の拡張・精密化を含めて、金属錯体や生体分子系へとさらに展開していきたい。またイオン液体の研究に関しては、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し、さらにイオン分子のダイナミクスを解析する方法も発展させることができ、理論研究をさらに推し進めることが可能となった。今後、より広範な種類のイオン液体についても物性なども含め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，ナノ光学

A-2) 研究課題：

- a) 先端的な近接場分光法の開発
- b) メソスコピックな構造を持つ有機分子集合体の構造とダイナミクスの観測
- c) 金属微粒子の素励起波動関数のイメージングと微粒子内ダイナミクス
- d) 金属微粒子及びその凝集体，配列体における電場増強効果と相互作用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子・分子集合体におけるナノ構造の観察と，特徴的な光学的性質，励起状態の超高速ダイナミクス等を探るための，近接場時間分解分光装置の開発を行い 並行して試料の測定を行っている。基本的な測定システムは数年前に完成し，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た。現在までに，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，近接場で最短約 17 fs のパルス幅を実現した。また金ナノ微粒子のプラズモンの緩和（約 8 fs）を，近接場領域で実時間観測することに成功した。この手法を基礎として，貴金属ナノ構造その他の試料の励起ダイナミクスを探って行きたい。また，近接場円二色性イメージングの装置開発を進めている。
- b) 所外との共同研究として，LB 膜を生成する機能性高分子化合物等に関して，近接場分光法に基づいた研究を進行中である。ある種の機能性高分子の光重合反応において，貴金属微粒子のプラズモンによる光電場増強効果を用いることで，長波長・低強度の光照射で多光子励起重合反応が進行している可能性を見出し，その詳細を研究している。また機能性高分子膜を有する金属微粒子の，キャラクタリゼーションに関する共同研究を昨年度から開始したが，震災の影響で中断している。
- c) 各種形状金属微粒子の分光及びダイナミクスの測定を，単一微粒子内で空間を分解して行っている。既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いだしていた。この研究を拡張し 所外との共同研究をも積極的に行った。電子線描画による 2 次元金属ナノ構造（ディスク等）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を可視化した。また金ナノディスクを微小開口に近づけると，開口を透過する光が強くなる現象など，興味深い光学特性を見だし，理論解析によりその起源を明らかにした。
- d) 貴金属微粒子を凝集・配列した試料の近接場領域での光学的性質に関する研究を，所外との共同研究で行っている。我々は近接場イメージングによって，微粒子凝集体における微粒子間空隙に生じる強い光電場とその表面増強ラマン散乱への寄与を，初めて実験的に実証することに成功している。これを発展させ，微粒子の形状・サイズと凝集状態による電場増強の違い，微粒子間の電磁気学的な相互作用，周囲のクロモフォア分子との相互作用に関して研究を進めている。金薄膜上に開けた孔（ヴォイド）の集合構造においても，局在した光電場を作ることが可能である

ことも見出した。有用な増強局在光電場を作るには、ナノ構造の制御と観察波長の拡張が重要であり、それを実現するために、電子線描画装置の導入と、フェムト秒で近赤外域広帯域波長可変の近接場励起用光源の導入を進めている。

#### B-1) 学術論文

**S. I. KIM, K. IMURA, S. KIM and H. OKAMOTO**, “Confined Optical Fields in Nanovoid Chain Structures Directly Visualized by Near-Field Optical Imaging,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 1548–1555 (2011).

**K. IMURA, K. UENO, H. MISAWA and H. OKAMOTO**, “Anomalous Light Transmission from Plasmonic-Capped Nanoapertures,” *Nano Lett.* **11**, 960–965 (2011).

**A. SAKAMOTO, K. MORI, K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Nanoscale Two-Photon Induced Polymerization of Diacetylene Langmuir-Blodgett Film by Near-Field Photoirradiation,” *J. Phys. Chem. C* **115**, 6190–6194 (2011).

**H. OKAMOTO, K. IMURA, T. SHIMADA and M. KITAJIMA**, “Spatial Distribution of Enhanced Optical Fields in Monolayered Assemblies of Metal Nanoparticles: Effects of Interparticle Coupling,” *J. Photochem. Photobiol., A* **221**, 154–159 (2011).

**Y. HARADA, K. IMURA, H. OKAMOTO, Y. NISHIJIMA, K. UENO and H. MISAWA**, “Plasmon-Induced Local Photocurrent Changes in GaAs Photovoltaic Cells Modified with Gold Nanospheres: A Near-Field Imaging Study,” *J. Appl. Phys.* **110**, 104306 (7 pages) (2011).

#### B-3) 総説，著書

**K. IMURA and H. OKAMOTO**, “Near-field optical imaging of wavefunctions and optical fields in plasmonic nanostructures,” in *Progress in Nanophotonics I*, M. Ohtsu, Ed., Springer, pp. 127–160 (2011).

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Near-field imaging of optical-field structures and plasmon wave functions in metal nanostructures,” in *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy, Vol. 20*, Y. Fujimura, Ed., World Scientific, pp. 175–209 (2011).

井村考平，岡本裕巳，「蓋をするとあふれだす光」*O plus E* **33**(5), 437–438 (2011).

#### B-4) 招待講演

岡本裕巳，「金属ナノ構造における増強電場とプラズモン波の近接場イメージング」強光子場科学研究懇談会 平成22年度第1回懇談会，岡崎，2011年1月。

岡本裕巳，「金属ナノ構造における光子場の可視化」日本化学会第91春季年会，横浜，2011年3月。

岡本裕巳，「金属ナノ構造における局在光電場のイメージング」第1回プラズモン化学シンポジウム，東京，2011年6月。

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Sub-wavelength optical field structures in metal nanostructures,” 2011 Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Busan (Korea), July 2011.

**H. OKAMOTO and K. IMURA**, “Nano-Optical Visualization of Enhanced Fields in Metal Nanostructures,” 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo (Japan), December 2011.

#### 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).  
岡本裕巳, 日本化学会学術賞 (2012).

#### 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

北海道大学大学院総合化学院，「化学特別講義」2011年6月23日-24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次元高精度歪み検出系開発」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-2011年)。

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

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

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-2011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-)。

科研費若手研究(B)，「近接場光励起領域近傍の空間分解分光イメージング」成島哲也(2011年-)。

特別研究員奨励費，「超高速時間分解分光法を用いたイオン液体中における光解離反応過程の解明」西山嘉男(2011年-2012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。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た。これまでの研究によって，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や，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等，プラズモンの物理的本質に関わる新たな可能性を見いだしつつある。現在これらを次のフェーズに発展させるべく，測定波長域の拡大や，試料設計・作成のための新装置導入等を進めておりこれが今後の研究の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る装置開発では，20 fsを切る時間分解能で近接場測定が可能となった。これによる光励起直後の励起状態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す。一方，有機分子系では所外との共同研究も行い，他の方法では得難い情報を引き出すこと，微小空間での反応の誘起等が可能になっており，今後もこのような方向を一つの軸として行く。そのための方法論開発の一つとして，近接場円二色性イメージングの開発を行っている。この他にもナノ光学に関わるいくつかの研究萌芽を見出しているが，現時点の体制ではそれらを大きく進展させるのは難しそうである。

## 大 島 康 裕 ( 教 授 )( 2004 年 9 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：分子分光学，化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 非断熱相互作用による状態分布や量子波束の制御
- b) 超高速分子回転制御に関する実験的および理論的検討
- c) 大振幅な構造変形運動に関する量子波束の生成と観測
- d) ベンゼンを含む分子クラスターの高分解能レーザー分光
- e) 高分解能非線形コヒーレント分光の開発
- f) 分子配向分布の実時間観測法の開発

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、回転運動に関する励起プロセスの詳細な追跡に利用してきている。ベンゼンや NO 分子を対象とした研究において、量子波束の位相・振幅情報の実験的決定、パルス対励起による回転状態分布の高速制御を実現し、縮重状態におけるコヒーレント励起過程に特有な波動関数の位相関係を明らかにする等の結果を得ている。
- b) 偏光面と遅延間隔を適切に設定した高強度極短パルス対による非断熱回転励起によって、右もしくは左回りに回転する波動関数を生成しうることを理論・実験の両面から明らかにしている。この研究の理論的な発展としてイスラエルのグループと共同研究を行い、古典力学的解析が厳密な量子力学的記述を良く再現することを示した。
- c) 上記 a) の非断熱励起は振動に関しても実現可能である。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、振動波束干渉を実時間領域で観測することにも成功している。NO-Ar については、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解くためのプログラム整備を行ない、実測データを良く再現することを確認した。
- d) 芳香環の関与する分子間相互作用を詳細に特定する目的で、ベンゼンを含む分子クラスターに関して、単一縦モードナノ秒パルス光源を利用した高分解能電子スペクトルの測定を行っている。最も結合の弱いベンゼン-He 系については、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。H<sub>2</sub> とのクラスターでは、H<sub>2</sub> の 2 つの水素が入れ替わる運動が存在することを明らかにし、クラスター内での H<sub>2</sub> 分子の平均的な配向が振動状態によって大きく異なることを示唆する結果を得た。また、励起状態において振動前期解離などの緩和過程が存在することも明らかにした。
- e) 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、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進めている。現在 単一縦モードを保持したまま広範囲に波長掃引が可能な半導体レーザーや、チャープしたシード光を増幅するためのファイバーアンプを自作中である。
- f) 分子運動の状態確率分布の時間発展を追跡する「時空間 4 次元イメージング」のための装置の設計と製作を行った。極低温 (< 1 K) のパルス分子ビームを高繰り返し (500 Hz) で生成するノズルソース部、極短パルス光を短焦点で

集光可能な相互作用部，および，解離イオンの速度ベクトルを3次元的に計測するイオンイメージング検出部から構成される真空チャンバーの組み上げをほぼ終了した。

#### B-1) 学術論文

**Y. KHODORKOVSKY, K. KITANO, H. HASEGAWA, Y. OHSHIMA and I. Sh. AVERBUKH**, “Controlling the Sense of Molecular Rotation: Classical vs Quantum Analysis,” *Phys. Rev. A* **83**, 023423 (10 pages) (2011).

**D. BAEK, H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA**, “Unveiling the Nonadiabatic Rotational Excitation Process in a Symmetric-Top Molecule Induced by Two Intense Laser Pulses,” *J. Chem. Phys.* **134**, 224302 (10 pages) (2011).

**A. MIZOGUHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO**, “The Study for the Incipient Solvation Process of NaCl in Water: The Observation of the  $\text{NaCl}-(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 1, 2$ , and  $3$ ) Complexes by Using Fourier-Transform Microwave Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **135**, 064307 (11 pages) (2011).

**K. MIZUSE and A. FUJII**, “Infrared Photodissociation Spectroscopy of  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{M}_m$  ( $\text{M} = \text{Ne, Ar, Kr, Xe, H}_2, \text{N}_2$ , and  $\text{CH}_4$ ): Messenger-Dependent Balance between  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  Core Isomers,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7098–7104 (2011).

**K. MIZUSE, J. -L. KUO and A. FUJII**, “Structural Trends of Ionized Water Networks: Infrared Spectroscopy of Water Cluster Radical Cations  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $n = 3-11$ ),” *Chem. Sci.* **2**, 868–876 (2011).

**K. MIZUSE, Y. SUZUKI, N. MIKAMI and A. FUJII**, “Solvation-Induced  $\sigma$ -Complex Structure Formation in the Gas Phase: A Revisit to the Infrared Spectroscopy of  $[\text{C}_6\text{H}_6-(\text{CH}_3\text{OH})_2]^+$ ,” *J. Phys. Chem. A* **115**, 11156–11161 (2011).

**K. MIZUSE and A. FUJII**, “Structural Origin of the Antimagic Number in Protonated Water Clusters  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ : Spectroscopic Observation of the “Missing” Water Molecule in the Outermost Hydration Shell,” *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2130–2134 (2011).

#### B-4) 招待講演

大島康裕, 「気相分子集団の空間配向制御」 Chemistry and Fundamental Science, 東京大学, 東京都目黒区, 2011年5月.

**Y. OHSHIMA**, “Quantum-state manipulation of molecular rotation and vibration,” 2011 Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Pusan (Korea), July 2011.

**Y. OHSHIMA**, “Spinning and deforming gas-phase molecules by intense ultra-short laser pulses,” The 14th Asian Chemical Congress 2011, Bangkok (Thailand), September 2011.

**K. MIZUSE**, “Infrared spectroscopic characterization of hydrogen-bonded water networks in gas-phase hydrated clusters,” Workshop on Dynamics and Structure of Water: From Gas Phase Clusters to Condensed Phase, Taipei (Taiwan), October 2011.

#### 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, 2012–).
- 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 (2010–2012).
- 日本分光学会理事 (2011–).

### 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-10) 競争的資金

- 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).

科研費研究活動スタート支援,「水とクラスターのコヒーレント分光による動的水素結合構造の研究」,水瀬賢太 (2011年-2012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,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ので,イオンイメージング技術と結合した回転運動の画像化等への展開を目指す。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して,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,実験システムの整備は完了した。今後は,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,開発の最終局面にあるナノ秒チャープ光源が完成次第,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

**H. GOTO, H. KATSUKI, H. IBRAHIM, H. CHIBA and K. OHMORI**, “Strong-Laser-Induced Quantum Interference,” *Nat. Phys.* **7**, 383–385 (2011).

**Y. OKANO, H. KATSUKI, Y. NAKAGAWA, H. TAKAHASHI, K. G. NAKAMURA and K. OHMORI**, “Optical Manipulation of Coherent Phonons in Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films,” *Faraday Discuss.* **153**, 361–373 (2011). (invited paper)

B-4) 招待講演

大森賢治, 「Single molecule can calculate 1000 times faster than supercomputers」東京大学グローバルCOE プログラム「未来を拓く物理学結集教育研究拠点」セミナー, 東京大学本郷キャンパス, 2011年12月.

**K. OHMORI**, “Single Molecule can Calculate 1000 Times Faster than Supercomputers,” International Symposium on Physics and Applications of Laser Dynamics 2011, Tainan (Taiwan), December 2011.

**K. OHMORI**, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” Meet APS Fellow Forum, National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), December 2011.

**K. OHMORI**, “Attosecond Quantum Engineering,” Germany-Japan Colloquium “From the Early Universe to the Evolution of Life,” Heidelberg (Germany), December 2011.

大森賢治, 「世界最速スパコンより1000倍速くナノより小さい1分子コンピューター」東北大学グローバルCOE プログラム「分子系高次構造体化学国際教育研究拠点」シンポジウム 2011, 東北大学片平キャンパス, 2011年11月.

**K. OHMORI**, “Single Molecule can Calculate 1000 Times Faster than Supercomputers,” Frontier in Molecular Science based on Photo and Material, Paris (France), November 2011.

大森賢治, 「原子のさざ波と不思議な量子の世界」第104回国研セミナー, 分子科学研究所, 2011年11月.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Computing with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” International Workshop on Simulation and Manipulation of Quantum Systems for Information Processing (SMQS-IP), Juelich (Germany), October 2011.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Computing with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” International Workshop “Engineering and Control of Quantum Systems,” Dresden (Germany), October 2011.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Computing with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” International Workshop on Coherence and Decoherence at Ultracold Temperatures, Institute for Advanced Study of Technische Universitat Munchen, Garching/Munich (Germany), September 2011.

**K. OHMORI**, “Coherent Control; Present and Future,” Gordon Research Conference on “Quantum Control of Light and Matter,” Mount Holyoke College, South Hadley (U.S.A.), July–August 2011.

**K. OHMORI**, “Single Molecule Can Calculate 1000 Times Faster than Supercomputers,” Special Seminar at Physics Department of Oxford University, Oxford (U.K.), July 2011.

**K. OHMORI**, “Optical Manipulation of Coherent Phonons in Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films,” Faraday Discussion 153: Coherence and Control in Chemistry, Leeds (U.K.), July 2011.

**K. OHMORI**, “Single Molecule can Calculate 1000 Times Faster than Supercomputers,” 14th Korea-Japan Joint Symposium on Frontiers of Molecular Science “New Visions for Spectroscopy and Computation: Temporal and Spatial Adventures of Molecular Sciences,” Busan (Korea), July 2011.

大森賢治,「量子シミュレーター」第8回AMO 討論会, 東京大学本郷キャンパス, 2011年 6月.

**K. OHMORI**, “Molecular Eigenstate-Based Information Processing,” Lorentz Center Workshop on “Molecular Logic,” Lorentz Center, Leiden (Netherlands), May–June 2011.

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～極低温分子からバルク固体まで～分子コンピューターの実現に向けて」, Chemistry and Fundamental Science, 東京大学駒場キャンパス, 2011年 5月.

大森賢治,「量子さざ波... 量子の波を光で制御する～極低温原子からバルク固体まで」, 京都大学G-COE セミナー「光・電子理工学コロキウム」, 京都大学桂キャンパス, 2011年 3月.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” Séminaire SYRTE, l’Observatoire de Paris, Paris (France), March 2011.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” Séminaire IPCMS, Université de Strasbourg, Strasbourg (France), March 2011.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” Dynamics and Manipulation of Quantum Systems 2011, Tokyo (Japan), February 2011.

**K. OHMORI**, “Ultrafast Fourier Transform with a Femtosecond-Laser-Driven Molecule,” ERATO Macroscopic Quantum Control Conference on Ultracold Atoms and Molecules, Tokyo (Japan), January 2011.

**H. KATSUKI**, “Optically engineered quantum interference of delocalized excitons in solid parahydrogen,” 11th Tamura Symposium, Osaka Prefecture University, Sakai (Japan), December 2011.

**H. KATSUKI**, “Optically engineered quantum interference of delocalized excitons in solid parahydrogen,” IMS Symposium on “Recent Developments of Spectroscopy and Spatial and Temporal Hierarchical Structures in Molecular Science,” IMS, Okazaki, October 2011.

香月浩之,「アト秒精度で分子の波を制御する」, 第一回光科学異分野横断萌芽研究会, かんぼの宿, 奈良, 2011年 8月.

**H. KATSUKI**, “Ultrafast quantum interference in solid para-hydrogen,” MATRIX2011, University of British Columbia, Vancouver (Canada), July 2011.

香月浩之,「凝縮系量子状態のコヒーレント制御と読み出し」, 第12回エクストリームフォトリクス, 理研, 2011年 6月.

**H. KATSUKI**, “WAVE PACKET INTERFEROMETRY IN SOLID PARA-HYDROGEN,” 15th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, POSCO international center, POSTECH, Pohang (Korea), May 2011.

**H. KATSUKI**, “Wave Packet Interferometry in Solid Para-hydrogen,” JSPS Asian CORE Workshop on Next Generation Ultra-Short Pulse Lasers for High Field and Ultrafast Science, RIKEN, Japan, March 2011.

#### 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, 分子科学研究奨励森野基金 (2011).

香月浩之, 文部科学大臣表彰・若手科学者賞 (2011).

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–).  
21<sup>st</sup> International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions 準備委員, 組織委員 (1999).  
The 5<sup>th</sup> East Asian Workshop on Chemical Reactions 組織委員長 (2001).  
分子構造総合討論会実行委員 (1995).  
第19回化学反応討論会実行委員 (2003).  
原子・分子・光科学(AMO) 討論会プログラム委員 (2003–).  
APS March meeting; Focus Topic Symposium “Ultrafast and ultrahighfield chemistry” 組織委員 (2006).  
APS March meeting satellite “Ultrafast chemistry and physics 2006” 組織委員 (2006).  
第22回化学反応討論会実行委員 (2006).  
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的世界」  
岡崎市立小豆坂小学校 第17回・親子おもしろ科学教室「波と粒の話」  
立花隆 + 自然科学研究機構シンポジウム 爆発する光科学の世界——量子から生命体まで——「量子のさざ波を光で制御する」

#### B-8) 大学での講義, 客員

東京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) 内殻共鳴分光による未知の電子状態の研究
- 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：固体中の不純物状態や分子クラスターの研究を進展させて，溶質・溶媒分子系などの局所構造（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。例えば，溶媒分子を溶質（不純物）に近接したスペクトル成分とそれ以外のものに分離して，溶質の周りの局所的な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) 内殻共鳴分光による未知の電子状態の研究：大きなスピン軌道相互作用を持つ2p内殻の共鳴励起を利用することによって，1光子イオン化で4重項状態や1光子励起で3重項励起状態の観測を実現してきた。さらに，同じ双極子対称性を持つ価電子励起と内殻励起の類似性からだけでは解明できない複雑な非断熱遷移を，内殻共鳴による高振動励起状態や異なる双極子対称性の状態への遷移を利用することによって，解明することができた。
- c) 内殻励起の理論的アプローチの開発：本グループで独自開発している軟X線内殻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，仏SOLEIL，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, H. SETOYAMA, E. RÜHL and N. KOSUGI, "Inner-Shell Spectroscopy and Exchange Interaction of Rydberg Electrons Bound by Singly and Doubly Charged Kr and Xe Atoms in Small Clusters," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **183**, 29–35 (2011).

H. YAMANE, T. HATSUI, K. IKETAKI, T. KAJI, M. HIRAMOTO and N. KOSUGI, "Site-Specific Intermolecular Interaction in  $\alpha$ -Phase Crystalline Films of Phthalocyanines Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **135**, 034704 (6 pages) (2011).

H. S. KATO, H. YAMANE, N. KOSUGI and M. KAWAI, "Characterization of an Organic Field-Effect Thin-Film Transistor in Operation Using Fluorescence-Yield X-Ray Absorption Spectroscopy," *Phys. Rev. Lett.* **107**, 147401 (5 pages) (2011).

**K. NISHIZAWA, N. KURAHASHI, K. SEKIGUCHI, T. MIZUNO, Y. OGI, T. HORIO, M. OURA, N. KOSUGI and T. SUZUKI**, “High-Resolution Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Liquid Water,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 413–417 (2011).

**J.-C. LIU, C. NICOLAS, Y.-P. SUN, R. FLAMMINI, P. O’KEEFFE, L. AVALDI, P. MORIN, V. KIMBERG, N. KOSUGI, F. GEL’MUKHANOV and C. MIRON**, “Multimode Resonant Auger Scattering from the Ethene Molecule,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 5103–5112 (2011).

**O. ENDO, H. OZAKI, R. SUMII, K. AMEMIYA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, “Orientation of *n*-Alkane in Thin Films on Graphite (0001) Studied using C K-NEXAFS,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **184**, 257–260 (2011).

**O. ENDO, T. HORIKOSHI, N. KATSUMATA, K. OTANI, T. FUJISHIMA, H. GOTO, K. MINAMI, K. AKAIKE, H. OZAKI, R. SUMII, K. AMEMIYA, M. NAKAMURA and N. KOSUGI**, “Incommensurate Crystalline Phase of *n*-Alkane Monolayers on Graphite (0001),” *J. Phys. Chem. C* **115**, 5720–5725 (2011).

### B-3) 総説, 著書

**E. SHIGEMASA and N. KOSUGI**, “Molecular Inner-Shell Spectroscopy: ARPIS Technique and Its Applications,” *Adv. Chem. Phys.* **147**, 75–126 (2011).

### B-4) 招待講演

**N. KOSUGI**, “Inner-Shell Spectroscopy Applied to Photoexcitation Dynamics in Gas and Liquid Phases,” Les journées d’automne 2011 du Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences, Société Chimique de France ( フランス化学会光物理化学部会秋季年会 ), Paris (France), November 2011.

**N. KOSUGI**, “Molecular X-Ray Spectroscopy in Gas, Cluster, Liquid, and Solid Phases. Experiment and Theory,” Institut des Sciences Moléculaires d’Orsay (ISMO), Université Paris-Sud 11, Paris (France), December 2011.

### 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 (2008–2012).

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

SRI シンクロト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-8,9,10,12 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, 2012).

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, 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, 2011).

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

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委員会委員 (2001-2003), 物質構造科学研究所運営協議委員会委員 (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 (1994-2012).

日本学術会議放射光科学小委員会委員 (2003-2005).

学会誌編集委員

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

その他

アジア交流放射光国際フォーラム組織委員及び実行委員 (1994, 1995, 2001, 2004).

アジア・オセアニア放射光フォーラム AOFSSR 国際諮問委員及びプログラム委員 (2007, 2009).

極紫外・軟X線放射光源計画検討会議光源仕様レビュー委員会委員 (2001-2002).

SPring-8 評価委員会委員 (2002, 2003, 2004), 専用施設審査委員会委員 (2007-2010), 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 (2010–2012).

フィンランド Oulu 大学物理学科教授選考外部専門委員 (2010).

フランス CNRS ANR 基盤研究審査員 (2010–2012).

フランス UPMC(Paris 6)/CNRS Multi-scale Integrative Chemistry (MiChem) プロジェクト外部審査委員 (2011).

#### 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，「光化学」2011年前期.

京都大学大学院理学研究科，「内殻励起の分子科学」2011年10月.

Erasmus Mundus International Master Course on Surface, Electro, Radiation, and Photo Chemistry, Université Paris-Sud 11, “Basic X-ray Spectroscopy,” 2011年11月.

Erasmus Mundus International Master Course on Surface, Electro, Radiation, and Photo Chemistry, Université Paris-Sud 11, “Quantum Chemistry applied to Molecular X-ray Spectroscopy,” 2011年12月.

#### B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(A), 「軟X線分光による液体・溶液の局所電子構造解析法の確立」小杉信博 (2011年–2013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).

科研費若手研究(A), 「軟X線吸収分光法による電極固液界面の局所電子構造の解明」長坂将成, (2011年–2013年).

#### C) 研究活動の課題と展望

本研究グループは、放射光分子科学における新たな方法論、特に局所構造解析に関わる方法論、の開発・確立を目的にしており、これまでわからなかった新しい知見をいくつかの具体例で得ることができたら、また、次の新しい方法論の確立に向かうのを常としている。最近、観測する現象としては、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、溶質・溶媒間や有機分子間の弱い相互作用など、これまで観測が困難とされてきた、より複雑な系に重点をシフトしつつある。その場観測手法や顕微分光法も駆使する必要がある。これらは世界的な放射光研究の最近の動向にも沿っている。これまでアンジュレータ、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を行っている。これらの装置群は国際的な競争力があり、国内のみならず国外の研究者との共同研究にも貢献している。本研究は、以前のUVSOR-I光源の性能では全く不可能であり、UVSOR-IIをさらに高度化したUVSOR-III光源の性能をフルに引き出せるように、UVSOR施設スタッフの協力も得て、今後も継続的に高分解能軟X線分光の最新技術を導入していくことが国際競争上、必須である。

## 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（ $\sim 20$  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23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ータ光を組み合わせ，電子振動励起分子の光イオン化や光解離のダイナミクス，イオンの前期解離ダイナミクスなどに関する研究を行った。レーザー誘起蛍光励起分光やレーザー多光子イオン化分光を起用して，超励起状態から解離生成したイオンまたは中性フラグメントの内部状態の観測を初めて実現した。フラグメントの回転分布から，解離の際のエネルギー分配について議論した。原子の光イオン化における「量子力学的完全実験」を目指し，偏極励起原子の光イオン化ダイナミクスの研究を行った。また，特定の化学結合を選択的に切断したり，特異的な化学反応を起こすような光励起過程を実現するための方法論の開発と実用化を目指している。具体的には可視又は近赤外レーザーで生成する振動励起した水分子に放射光を照射して，振動基底分子の放射光解離とは全く異なる反応分岐比や分解確率を得るという実験を行った。
- c) 軌道放射光施設に分子線光解離装置と正イオン・負イオン同時計測装置を製作し， $CO_2$ ， $SO_2$ ，ハロゲン化メチル，フロンなど20種余の分子についてイオン対を生成する過程を初めて見いだした。また，同施設の直入射分光器ラインに2次元掃引光電子分光装置を建設し， $NO$ ， $C_2H_2$ ， $OCS$ ， $SO_2$ ， $CS_2$ ， $HI$  等の2次元光電子スペクトルを測定した。さらに，アンジュレータ斜入射分光器ラインで， $OCS$  や  $H_2O$  の極端紫外励起状態の緩和過程で放出される可視・紫外発光を検出し，蛍光分散および蛍光励起スペクトルを測定した。以上，得られた負イオン解離効率曲線，2次元光電子スペクトル，蛍光スペクトル等から，超励起状態のポテンシャルエネルギー曲面を計算しイオン化状態との電子的結合を評価したり，自動イオン化や前期解離のダイナミクスおよび分子の2電子励起状態や解離性イオン化状態の特質などについて考察した。

B-1) 学術論文

**K. OKADA, T. NAKASHIMA, M. SAKAI, A. SUEMITSU, C. HUANG, H. YAGI, H. KATAYANAGI, K. MITSUKE and K. TABAYASHI**, “Dissociative Photoionization of Perfluorocyclobutane and *cis*-1,1,2,2,3,4-Hexafluorocyclobutane,” *J. Phys.: Conf. Series* **288**, 012021 (7 pages) (2011).

**K. MITSUKE, D. BASHYAL and K. NAKAJIMA**, “Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Made from Titania Nanoparticles Powder, VP TiO<sub>2</sub> P90,” *Pure and Applied Chemistry International Conference PACCON2011*, 457–460 (2011).

**K. NAKAJIMA, K. OHTA, H. KATAYANAGI and K. MITSUKE**, “Photoexcitation and Electron Injection Processes in Azo Dyes Adsorbed on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films,” *Chem. Phys. Lett.* **510**, 228–233 (2011).

**H. KATAYANAGI and K. MITSUKE**, “Mass-Analyzed Velocity Map Imaging of Doubly Charged Photofragments from C<sub>70</sub>,” *J. Chem. Phys.* **135**, 144307 (8 pages) (2011).

B-2) 総説, 著書

見附孝一郎, 小林かおり, 「分子の構造とスペクトル」, 「プラズマ原子分子過程ハンドブック」第3章, pp. 29–48 (2011).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「C<sub>60</sub> または C<sub>70</sub> ビームから生成する炭素クラスターイオンの速度画像観測」, 分子研研究会「分光学が係わるクラスター科学および機能性ナノ構造体科学の将来展望」, 分子科学研究所, 岡崎, 2011年1月.

**K. MITSUKE**, “Velocity Map Imaging for Photoionization of Fullerenes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,” The 14th Asian Chemical Congress (14ACC), Bangkok (Thailand), September 2011.

見附孝一郎, 「アゾ色素から酸化チタンナノ粒子への光誘起電子移動」, UVSOR ユーザーズミーティング, 分子科学研究所, 岡崎, 2011年11月.

B-6) 受賞, 表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌 BCSJ 賞 (2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

原子衝突研究協会委員 (1987, 1998–2003).

原子衝突研究協会企画委員 (1996–2003).

原子分子データベース協会設立準備委員 (2004–2008).

学会の組織委員等

質量分析連合討論会実行委員 (1993).

第9回日本放射光学会年会実行委員 (1995–1996).

第12回日本放射光学会年会組織委員およびプログラム委員 (1998–1999).

第15回化学反応討論会プログラム委員および実行委員長 (1998–1999).

International Symposium on Photo-Dynamics and Reaction Dynamics of Molecules, Okazaki, Cochair (1998–1999).

原子衝突協会第25回研究会実行委員 (1999–2000).

International Workshop on the Generation and Uses of VUV and Soft X-ray Coherent Pulses, Lund, Sweden, Member of the Program Committee (2001)(真空紫外・X線コヒーレント光の発生と利用に関する国際集会, プログラム委員)

XIV International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Cairns, Australia, Member of the Program Committee (2003-2004)(第14回真空紫外光物理国際会議プログラム委員)

IV International Conference on Atomic and Molecular Data and their Applications, Toki, Japan, Member of the Program Committee (2003-2004)(第4回原子分子データとその利用に関する国際会議プログラム委員)

第19回日本放射光学学会年会組織委員, 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).

*ISRN Physical Chemistry*, Editorial Board of Open Access International Journal (2011-).

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, 「極端紫外光分光学」2011年12月5日-7日.

#### B-10) 競争的資金

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).

光科学技術研究振興財団研究助成, 「ナノ分子場中の原子と光の相互作用——金属内包フラーレンに軟X線巨大共鳴は存在するか?」見附孝一郎 (2002年-2003年).

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), 「炭素ナノケージに貯蔵された物質の放射光共鳴制御」見附孝一郎 (2006年-2007年).

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。

## 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) シンクロトロン光源 UVSOR の性能向上に向けた開発研究を継続している。2000年以降の断続的な加速器改良により，電子ビーム強度及び輝度の向上，電子ビーム強度を一定に保つトップアップ入射の導入などに成功し，低エネルギー放射光源としては世界最高水準の光源性能を実現した。さらに，高輝度放射光発生のために真空封止アンジュレータ2台，可変偏光型アンジュレータ2台を設計・建設し，稼働させた。
- b) 自由電子レーザーに関する研究を継続している。蓄積リング自由電子レーザーとして世界最高の出力を記録した。また，共振器型自由電子レーザーに関する基礎研究を進め，レーザー発振のダイナミクスやフィードバック制御に関する先駆的な成果を上げた。外部レーザーを用いた真空紫外領域でのコヒーレント高調波発生に関する研究では，可変偏光性や出力飽和などに関する先駆的な成果を上げた。
- 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。この手法により一様磁場中から準単色放射光を発生することに世界に先駆けて成功した。電子パルス上に形成された密度構造の時間発展に関するビームダイナミクス研究により先駆的な成果を上げた。
- 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。
- e) 光陰極を用いた電子源の開発に着手した。直線加速器を用いた自由電子レーザー計画への応用と偏極電子ビームを用いた生命の起源に関する研究への応用を目指している。

B-1) 学術論文

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 (2010).

M. KATOH, M. ADACHI, H. ZEN, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI, A. MOCHIHASHI, M. SHIMADA and M. HOSAKA, "Full Energy Injection and Top-up Operation at UVSOR-II," *AIP Conf. Proc.* **1234**, 531 (2010).

M. ADACHI, M. KATOH, H. ZEN, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, N. YAMAMOTO and Y. TAIRA, "Status and Prospects of Coherent Light Source Developments at UVSOR-II," *AIP Conf. Proc.* **1234**, 492 (2010).

**Y. TAIRA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, N. YAMAMOTO, K. SODA and M. KATOH**, “Feasibility Study of Ultra-Short Gamma-Ray Pulse Generation by Laser-Compton Scattering in an Electron Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **637**, 5116–5119 (2011).

**N. YAMAMOTO, M. SHIMADA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, S. KIMURA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, T. TAKAHASHI and M. KATOH**, “Ultra-Short Coherent Terahertz Radiation from Ultra-Short Dips in Electron Bunches Circulating in a Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **637**, 5112–5115 (2011).

**Y. TAIRA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, K. SODA and M. KATOH**, “Generation of Energy-Tunable and Ultrashort-Pulse Gamma Ray via Inverse Compton Scattering in an Electron Storage Ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **652**, 696–700 (2011).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. KATOH**, “Radiation from Laser-Modulated and Laser-Sliced Electron Bunches in UVSOR-II,” *Proc. 32nd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 183–187 (2010).

**T. TANIKAWA, M. ADACHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, H. ZEN, M. HOSAKA, Y. TAIRA and N. YAMAMOTO**, “Saturation Phenomena of VUV-CHG at UVSOR-II,” *Proc. 32nd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 306–309 (2010).

**H. ZEN, M. ADACHI, M. KATOH, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, N. YAMAMOTO and M. HOSAKA**, “Numerical Study on Coherent Harmonic Generation Free Electron Laser Seeded by Chirped External Laser,” *Proc. 32nd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 286–289 (2010).

**C. EVAIN, M. -E. COUPRIE, S. BIELAWSKI, C. SZWAJ, M. HOSAKA, A. MOCHIHASHI and M. KATOH**, “Control of Instability Induced by a Detuning in FEL Oscillator,” *Proc. 32nd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 215–218 (2010).

**Y. TAIRA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, K. SODA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA and M. KATOH**, “Development of Pulse Width Measurement Techniques in a Picosecond Range of Ultra-short Gamma-Ray Pulses,” *Proc. 2nd Internat. Particle Accelerator Conf.*, 1473–1475 (2011).

**T. TANIKAWA, M. ADACHI, M. KATOH, J. YAMAZAKI, H. ZEN, M. HOSAKA, Y. TAIRA and N. YAMAMOTO**, “Saturation Effect of VUV Coherent Harmonic Generation at UVSOR-II,” *Proc. 2nd Internat. Particle Accelerator Conf.*, 3098–3100 (2011).

#### B-3) 総説，著書

**M. KATOH**, “Upgrades of UVSOR Accelerators,” *J. Particle Soc. Jpn.* **7**, No. 3, 184–191 (2010).

**M. KATOH**, “Future Plan of UVSOR,” *J. Jpn. Soc. Synchrotron Rad. Res.* **24**, No. 4, 175–181 (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).

谷川貴紀, 第24回日本放射光学会年会 JSR11 学生発表賞 (2011).

## B-7) 学会および社会的活動

### 学会の組織委員等

日本加速器科学研究発表会世話人 (2001-2003).

日本加速器学会設立準備委員会委員 (2003).

日本加速器学会組織委員 (2004-).

日本加速器学会評議員 (2008-2009).

日本放射光学会評議員 (2006-2009, 2010-).

### 学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2000-2002).

## 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-).

科研費基盤研究(B),「超狭帯域真空紫外コヒーレント放射光源の開発」加藤政博 (2011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が，放射光輝度をさらに向上させる改造計画を進める。2012年春に加速器の改造を実施する予定である。偏向磁石を複合機能型に置き換え，また，パルス六極磁石による高度な入射方式を導入する。さらに，真空封止型アンジュレータ1台を設置する。ハードウェア設計は完了し，製作が進行中である。

自由電子レーザーに関しては，増幅率の向上を目指した光クライストロンの更新を進めており，現在立上調整中である。今後，発振波長を真空紫外領域まで拡張することを目指すとともに，可視紫外域での広範囲波長可変レーザーとしての実用化を目指して技術開発を進める。また，共振器内逆コンプトン散乱による高効率単色ガンマ線生成などへの応用も目指す。これらと並行して，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継続する。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のための基礎研究である。

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る。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進める。偏光可変性や極短パルス特性を活かした利用法の開拓を行う。また、同じく新たな量子ビーム源として、スピン偏極電子源の開発を進める。生体物質への照射などを手始めに、将来的には逆光電子分光なども視野に入れながら、応用を強く意識して開発を進める。

## 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) 物質科学に向けた低エネルギー放射光を使った新しい分光法の開発
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発

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が現れる固体・薄膜について，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。

結晶異方性が高い磁気転移温度の起源と成っている  $CeT_2Al_{10}$  ( $T = Fe, Ru, Os$ ) の電子構造

重い電子系  $CeIn_3$  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

低温・高圧下で異常な伝導を示す  $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$  の高圧下テラヘルツ分光

巨大磁気抵抗物質電子ドープ EuO 単結晶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

- 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 軌道対称性・波数分離角度分解光電子分光 (BL7U)，三次元角度分解光電子分光 (BL5U)，高圧下赤外・テラヘルツ顕微分光 (BL6B) は順調に結果を出している。現在，BL1B にテラヘルツコヒーレント放射光を利用するビームラインを設置し，BL1U のコヒーレント高次高調波と組み合わせたテラヘルツポンプ・光電子プローブ分光などの新しい分光法の開発を進め，物質科学への応用を図る。
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発：高エネルギー加速器研究機構で開発中の新規光源コンパクト ERL からの大強度テラヘルツ光を使った近接場分光や励起光としての利用，また，加藤グループと共同して，スピン偏極電子源を使った高エネルギー分解能スピン・角度分解逆光電子分光法の開発を進めている。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, T. IIZUKA, H. MIYAZAKI, A. IRIZAWA, Y. MURO and T. TAKABATAKE, "Electronic-Structure-Driven Magnetic Ordering in a Kondo Semiconductor  $CeOs_2Al_{10}$ ," *Phys. Rev. Lett.* **106**, 056404 (4 pages) (2011).

S. KIMURA, T. IIZUKA, H. MIYAZAKI, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, T. MORI, A. IRIZAWA, Y. MURO, J. KAJINO and T. TAKABATAKE, "Optical Study of Charge Instability in  $CeRu_2Al_{10}$  in Comparison with  $CeOs_2Al_{10}$  and  $CeFe_2Al_{10}$ ," *Phys. Rev. B* **84**, 165125 (7 pages) (2011).

- S. KIMURA, Y. MURO and T. TAKABATAKE**, “Anisotropic Electronic Structure of the Kondo Semiconductor  $\text{CeFe}_2\text{Al}_{10}$  Studied by Optical Conductivity,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 033702 (4 pages) (2011).
- Y. ZHANG, L. X. YANG, M. XU, Z. R. YE, F. CHEN, C. HE, H. C. XU, J. JIANG, B. P. XIE, J. J. YING, X. F. WANG, X. H. CHEN, J. HU, M. MATSUNAMI, S. KIMURA and D. L. FENG**, “Nodeless Superconducting Gap in  $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $A = \text{K, Cs}$ ) Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Nat. Mater.* **10**, 273–277 (2011).
- T. HIRAHARA, G. BIHLMAYER, Y. SAKAMOTO, M. YAMADA, H. MIYAZAKI, S. KIMURA, S. BLUGEL and S. HASEGAWA**, “Interfacing 2D and 3D Topological Insulators:  $\text{Bi}(111)$  Bilayer on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166801 (5 pages) (2011).
- S. R. PARK, W. S. JUNG, G. R. HAN, Y. K. KIM, C. KIM, D. J. SONG, Y. Y. KOH, S. KIMURA, K. D. LEE, N. HUR, J. Y. KIM, B. K. CHO, Y. S. KWON, J. H. HAN and C. KIM**, “Intrinsic Quasi-Particle Dynamics of Topological Metallic States,” *New J. Phys.* **13**, 013008 (11 pages) (2011).
- S. TANAKA, M. MATSUNAMI and S. KIMURA**, “Observation of Anomalous Peaks in the Photoelectron Spectra of Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Folding of the Band due to the Surface Charge Density Wave Transition,” *Phys. Rev. B* **84**, 121411(R) (5 pages) (2011).
- F. NAKAMURA, Y. KOUSA, A. A. TASKIN, Y. TAKEICHI, A. NISHIDE, A. KAKIZAKI, M. D’ANGELO, P. LEFEVRE, F. BERTRAN, A. TALEB-IBRAHIMI, F. KOMORI, S. KIMURA, H. KONDO, Y. ANDO and I. MATSUDA**, “Topological Transition in  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  Studied as a Function of Sb Doping,” *Phys. Rev. B* **84**, 235308 (8 pages) (2011).
- M. MATSUNAMI, M. TAGUCHI, A. CHAINANI, R. EGUCHI, M. OURA, A. SAKAI, S. NAKATSUJI and S. SHIN**, “Kondo Resonance in  $\text{PrTi}_2\text{Al}_{20}$ : Photoemission Spectroscopy and Single-Impurity Anderson Model,” *Phys. Rev. B* **84**, 193101 (4 pages) (2011).
- H. YAMAOKA, T. KAMBE, T. SATO, Y. ISHIDA, M. MATSUNAMI, R. EGUCHI, Y. SENBA and H. OHASHI**, “Electronic State of Organic Molecular Magnet: Soft X-Ray Spectroscopy Study of  $\alpha$ -TDAE- $\text{C}_{60}$  Single Crystal,” *Phys. Rev. B* **84**, 161404(R) (4 pages) (2011).
- H. OKAMURA, R. KITAMURA, M. MATSUNAMI, H. SUGAWARA, H. HARIMA, H. SATO, T. MORIWAKI, Y. IKEMOTO and T. NANBA**, “Optical Conductivity and Electronic Structure of  $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$  under High Pressure,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 084718 (9 pages) (2011).
- P. A. BHOBE, A. CHAINANI, M. TAGUCHI, R. EGUCHI, M. MATSUNAMI, T. OHTSUKI, K. ISHIZAKA, M. OKAWA, M. OURA, Y. SENBA, H. OHASHI, M. ISOBE, Y. UEDA and S. SHIN**, “Electronic Structure of an Antiferromagnetic Metal:  $\text{CaCrO}_3$ ,” *Phys. Rev. B* **83**, 165132 (7 pages) (2011).
- H. YAMAOKA, I. JARRIGE, N. TSUJII, M. IMAI, J. LIN, M. MATSUNAMI, R. EGUCHI, M. ARITA, K. SHIMADA, H. NAMATAME, M. TANIGUCHI, M. TAGUCHI, Y. SENBA, H. OHASHI, N. HIRAOKA, H. ISHII and K. D. TSUEI**, “Electronic Structure of  $\text{YbGa}_{1.15}\text{Si}_{0.85}$  and  $\text{YbGa}_x\text{Ge}_{2-x}$  Probed by Resonant X-Ray Emission and Photoelectron Spectroscopies,” *Phys. Rev. B* **83**, 104525 (10 pages) (2011).
- T. OHTSUKI, A. CHAINANI, R. EGUCHI, M. MATSUNAMI, Y. TAKATA, M. TAGUCHI, Y. NISHINO, K. TAMASAKU, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, M. OURA, Y. SENBA, H. OHASHI, T. HASEGAWA and S. SHIN**, “Role of Ti 3d Carriers in Mediating the Ferromagnetism of Co:  $\text{TiO}_2$  Anatase Thin Films,” *Phys. Rev. Lett.* **106**, 047602 (4 pages) (2011).

**K. ISHIZAKA, T. KISS, T. YAMAMOTO, Y. ISHIDA, T. SAITOH, M. MATSUNAMI, R. EGUCHI, T. OHTSUKI, A. KOSUGE, T. KANAI, M. NOHARA, H. TAKAGI, S. WATANABE and S. SHIN**, “Femtosecond Core-Level Photoemission Spectroscopy on 1T-TaS<sub>2</sub> Using a 60-eV Laser Source,” *Phys. Rev. B* **83**, 081104(R) (4 pages) (2011).

**K. IMURA, S. KANEMATSU, K. MATSUBAYASHI, H. S. SUZUKI, K. DEGUCHI and N. K. SATO**, “Discontinuous Transition from a Real Bound State to Virtual Bound State in a Mixed-Valence State of SmS,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 113704 (4 pages) (2011).

**Y. R. JANG, J. B. HONG, B. H. MIN, M. A. JUNG, Y. Y. SONG, H. J. OH, K. J. LEE, M. H. JUNG, S. KANEMATSU, K. IMURA, K. DEGUCHI, N. K. SATO and Y. S. KWON**, “Interplay of the Superconductivity and Magnetism in Eu<sub>0.7</sub>Na<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>1.4</sub>P<sub>0.6</sub>,” *Supercond. Sci. Technol.* **24**, 085017 (9 pages) (2011).

#### B-2) 国際会議のプロシーディングス

**N. YAMAMOTO, M. SHIMADA, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, Y. TAIRA, S. KIMURA, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, T. TAKAHASHI and M. KATOH**, “Ultrashort coherent terahertz radiation from ultrashort dipoles in electron bunches circulating in a storage ring,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **637**, S112–S115 (2011).

**N. K. SATO, K. DEGUCHI, K. IMURA, N. KABEYA, N. TAMURA and K. YAMAMOTO**, “Correlation of Ferromagnetism and Superconductivity in UCoGe,” *AIP Conf. Proc.* **1347**, 132–137 (2011).

**K. DEGUCHI, T. FURUKAWA, S. BAN, K. IMURA, K. MATSUBAYASHI and N. K. SATO**, “Construction of a Magnetometer Using a Piezo Actuator,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA108 (3 pages) (2011).

**N. KABEYA, K. IMURA, K. DEGUCHI and N. K. SATO**, “Thermal Expansion Measurements Using the Strain Gauge Technique with Kelvin Double Bridge,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA098 (3 pages) (2011).

**K. IMURA, S. KANEMATSU, K. DEGUCHI, H. S. SUZUKI, K. MATSUBAYASHI and N. K. SATO**, “Thermoelectric Power Investigation on SmS,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, SA077 (3 pages) (2011).

#### B-3) 総説, 著書

木村真一, 「固体中の電子は人間社会と同じ?」 「放射光が解き明かす脅威のナノ世界」 講談社ブルーバックス, pp. 119–121 (2011).

松波雅治, 「光電子分光と光反射分光を組み合わせた強相関電子系の研究」 *放射光* **24**, 109–112 (2011).

#### B-4) 招待講演

**S. KIMURA**, “Novel Kondo semiconductors CeM<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (M = Fe, Ru, Os): Anisotropic Kondo effect and CDW-driven magnetic ordering,” SFB/TRR seminar, Stuttgart University, Stuttgart (Germany), March 2011.

**S. KIMURA**, “Novel Kondo semiconductors CeM<sub>2</sub>Al<sub>10</sub> (M = Fe, Ru, Os): Anisotropic Kondo effect and CDW-driven magnetic ordering,” *Berichte aus der Physik*, Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden (Germany), March 2011.

**S. KIMURA**, “Infrared and Terahertz Synchrotron Radiation,” SESAME-JSPS School, Amman (Jordan), November 2011.  
松波雅治, 「光電子分光と光反射分光を組み合わせた強相関電子系の研究」 第24回日本放射光学会年会・合同シンポジウム, つくば, 2011年1月.

松波雅治, 木村真一, 「UVSORにおける低エネルギーアンジュレータビームラインの現状」 ISSP-Workshop 「東京大学アウトステーション(SPring-8 BL07LSU)での物性研究の新展開」 柏, 2011年3月.

木村真一,「強相関希土類化合物の量子臨界点近傍の電子状態の低エネルギー分光研究」物性研究所談話会, 柏, 2011年9月.

木村真一,「固体の機能性を生み出す電子構造の分光研究」名工大 - 自然科学研究機構合同講演会第三回講演会, 名古屋, 2011年10月.

木村真一,「大強度テラヘルツ光の利用」第18回FELとHigh Power Radiation研究会, 岡崎, 2011年12月.

#### B-6) 受賞, 表彰

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

木村真一, 平成20年度森田記念賞(2008).

木村真一, 第5回日本放射光学会若手奨励賞(2001).

松波雅治, 第15回日本放射光学会奨励賞(2011).

#### 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

7<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Committee (Melbourne, Australia, November 2013).

The 11<sup>th</sup> International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Member of Scientific Program Committee (Lyon, France, July 2012).

6<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Committee (Trieste, Italy, September 2011).

第25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(2011).

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).

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

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

5<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, 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).

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

第21回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員, 実行委員 (2007).

4<sup>th</sup> International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Co-chair, 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 (2009–2010, 2011–2012).

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 (2009–2010, 2011–2012).

(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 (2003–2010).

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

#### B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」2011年7月.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「極端紫外光分光光学」2011年12月.

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 1995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).

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

#### C) 研究活動の課題と展望

物質の電子構造を明確にすることは、物性の理解を深め、新しい機能性を創りだすのに重要である。そのため、電子構造を観測するための重要な手段の一つとして、放射光の高輝度性とエネルギー・偏光可変性を使った新しい分光法である3次元角度分解光電子分光(BL5U)軌道対称性・波数分離角度分解光電子分光(BL7U)低温高圧下赤外・テラヘルツ分光(BL6B)を開発して、機能性固体の電子構造研究を行ってきた。今後は、さらに詳細な電子構造を調べることを目的として、高エネルギー分解能スピン・角度分解逆光電子分光やテラヘルツポンプ・光電子プローブ分光の開発を進め、物質科学へ展開していきたい。

## 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
- d) 発光分光法による短波長強レーザー場中の原子分子過程の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 我々の専用ビームライン BL6U 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 / 秒以上の性能を有しており、低エネルギー領域における世界最先端ビームラインの一つである。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、更にはアンジュレータと分光器及び電子エネルギー分析器を同時に制御するための整備を行い、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。2010 年度からは、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が出来るように、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。
- b) 高い検出効率を誇る、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。特に、これまで直接的な観測がなされていなかった、分子の内殻電子二つが 1 光子の吸収により放出される過程について、異なる原子サイトから二電子が放出される過程が存在することを明らかにした。これらの実験研究は、従来 KEK-PF やドイツの放射光施設 BESSY で行われてきたが、2010 年度後半から、フランスの放射光施設 SOLEIL においても国際共同研究を行っている。なお、磁気ボトル型分析器ではエネルギー分解能が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を進めている。
- d) 日本のX線自由電子レーザー（XFEL）、SACLA の試験加速器として SPring-8 サイトに建設された SCSS において、極端紫外領域の強レーザー光に曝された原子分子の挙動について、発光分光法に基づく実験研究を進めている。ごく最近、EUV-FEL 光により励起された原子が集団として振る舞う量子光学効果、超蛍光の観測に成功した。He 原子の共鳴励起に相当する、波長 53.7 nm の EUV-FEL 光を高濃度の He 原子に照射した場合、可視領域の蛍光が、通常の蛍光寿命よりも遙かに短い、最小 10 ps 以下のパルス幅を有する超蛍光として観測された。希ガスクラスタや分子、或いは凝縮系を観測対象とした、X線を含む短波長領域での超蛍光の観測を目指した共同研究が現在進行中である。

B-1) 学術論文

P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. PALAUDOUX, L. ANDRIC, P. SELLES, S. CARNIATO, K. BUČAR, M. ŽITNIK, M. HUTTULA, J. H. D. ELAND, E. SHIGEMASA, K. SOEJIMA, Y. HIKOSAKA, I. H. SUZUKI, M. NAKANO and K. ITO, “Properties of Hollow Molecules Probed by Single-Photon Double Ionization,” *Phys. Rev. Lett.* **106**, 063003 (4 pages) (2011).

I. H. SUZUKI, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, K. SOEJIMA, M. NAKANO, N. KOUCHI and K. ITO, “Decay Pathways after Xe 3d Inner Shell Ionization Using a Multi-Electron Coincidence Technique,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **44**, 075003 (7 pages) (2011).

L. ISHIKAWA, T. ODAGIRI, K. YACHI, N. OHNO, T. TSUCHIDA, M. KITAJIMA and N. KOUCHI, “Doubly Excited States of H<sub>2</sub> as Studied by Angle-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy in Coincidence with Detecting Lyman- $\alpha$  Photons,” *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **44**, 065203 (8 pages) (2011).

Y. HIKOSAKA, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. PALAUDOUX, L. ANDRIC, K. SOEJIMA, E. SHIGEMASA, I. H. SUZUKI, M. NAKANO and K. ITO, “Energy Correlation among Three Photoelectrons Emitted in Core-Valence-Valence Triple Photoionization of Ne,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 113005 (5 pages) (2011).

P. LABLANQUIE, S-M. HUTTULA, M. HUTTULA, L. ANDRIC, J. PALAUDOUX, J. H. D. ELAND, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, K. ITO and F. PENENT, “Multi-Electron Spectroscopy: Auger Decays of the Argon 2s Hole,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 18355–18364 (2011).

M. NAGASONO, J. R. HARRIES, H. IWAYAMA, T. TOGASHI, K. TONO, M. YABASHI, Y. SENBA, H. OHASHI, T. ISHIKAWA and E. SHIGEMASA, “Observation of Free-Electron-Laser-Induced Collective Spontaneous Emission (Super-Fluorescence),” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 193603 (4 pages) (2011).

A. HISHIKAWA, M. FUSHITANI, Y. HIKOSAKA, A. MATSUDA, C.-N. LIU, T. MORISHITA, E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, K. TONO, T. TOGASHI, H. OHASHI, H. KIMURA, Y. SENBA, M. YABASHI and T. ISHIKAWA, “Enhanced Nonlinear Double Excitation of He in Intense Extreme Ultraviolet Laser Fields,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 243003 (4 pages) (2011).

B-4) 招待講演

繁政英治, 「極紫外自由電子レーザー場中の原子分子過程」日本分光学会中国四国支部総会講演会, 東広島, 2011年12月.

繁政英治, 「極紫外強レーザー場中の原子分子過程」第18回FELとHigh Power Radiation研究会, 岡崎, 2011年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会渉外委員 (2005–2006).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–2011).

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).  
第25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 (2011).

#### 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

総合研究大学院大学物理科学研究科,「光化学」2011年6月14日-9月20日.

名古屋大学小型シンクロトロン光研究センター, 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

BL6Uでは、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の、SPring-8では実施出来ない1250 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。また、FELの出現によって可能となった、EUVからX線領域における強レーザー場中の原子分子の非線形過程に関して、発光分光法に基づく実験研究を継続する。短波長領域での原子分子ダイナミクスが、近赤外域で確立されつつある描像で解釈できるのかは未知であり、強レーザー場に対する原子分子過程の本質的理解を得たい。

## 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:YVO<sub>4</sub> レーザー（1990年），Yb:YAG レーザー（1993年），セラミックレーザー（1997年），バルク擬位相整合（QPM）素子：大口径周期分極反転 MgO:LiNbO<sub>3</sub>（PPMgLN）] を先導すると共に，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，YVO<sub>4</sub> の高熱伝導率特性の発見，実証に繋がったばかりでなく，マイクロ共振器の高輝度効果，レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。特にレーザー科学発展の中で生じたパルスギャップ領域の開拓に関する貢献，パルスギャップレーザーによる新現象の解明などが期待できる。
- 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。これまでもエッジ励起セラミック Yb:YAG マイクロチップレーザーによる高平均出力動作，手のひらサイズ高輝度温度ジャイアントパルスマイクロチップレーザー，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。また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

- J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA**, “Laser Demonstration of Diode-Pumped Nd<sup>3+</sup>-Doped Fluorapatite Anisotropic Ceramics,” *Appl. Phys. Express* **4**, 022703 (3 pages) (2011).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Composite, All-Ceramics, High-Peak Power Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG Monolithic Micro-Laser with Multiple-Beam Output for Engine Ignition,” *Opt. Express* **19**, 9378–9384 (2011).
- Y. SATO, T. TAIRA, V. SMIRNOV, L. GLEBOVA and L. GLEBOV**, “Continuous-Wave Diode-Pumped Laser Action of Nd<sup>3+</sup>-Doped Photo-Thermo-Refractive Glass,” *Opt. Lett.* **36**, 2257–2259 (2011).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Variation of the Stimulated Emission Cross Section in Nd:YAG Caused by the Structural Changes of Russell-Saunders Manifolds,” *Opt. Mater. Express* **1**, 514–522 (2011).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “> 6 MW Peak Power at 532 nm from Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG Microchip Laser,” *Opt. Express* **19**, 19135–19141 (2011).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “Megawatt Level UV Output from [110] Cr<sup>4+</sup>:YAG Passively Q-Switched Microchip Laser,” *Opt. Express* **19**, 22510–22514 (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- P. LOISEAU, T. TAIRA and G. AKA**, “Review and Evaluation of the Nonlinear Capabilities of RECOB (RE = Y, Gd) Oxyborate Crystals for SHG,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP)*, ATuB08 (2011).
- T. TAIRA**, “Anisotropic Laser Ceramics Toward Giant Micro-Photonics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP)*, ATuE1 (2011). (Invited)
- J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Fabrication of Rare Earth Patterned Laser Ceramics by Use of Gradient Magnetic Field,” *OSA Topical Meeting on Advances in Optical Materials (AIOM)*, AIWA3 (2011).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Influence of Nd<sup>3+</sup> Concentration on Laser Transitions in Nd:YAG,” *OSA Topical Meeting on Advances in Optical Materials (AIOM)*, AIThA6 (2011).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Composite All-Ceramics, Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG Monolithic Micro-Laser with Two-Beam Output for Multi-Point Ignition,” *The Conference on Lasers and Electro Optics (CLEO 2011)*, CMP1 (2011). (OSA Press Release)
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Detailed Fluorescent Study of Nd:YAG Dependent on Doping Concentration,” *The Conference on Lasers and Electro Optics (CLEO 2011)*, CMP6 (2011).
- J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “First Demonstration of Rare-Earth-Doped Anisotropic Ceramic Laser,” *CLEO/Europe 2011*, CA1.1 SUN (2011).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Passively Q-Switched Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG All-Ceramics, Composite, Monolithic Micro-Lasers with Multi-Beam Output for Laser Ignition,” *CLEO/Europe 2011*, CA7.1 MON (2011).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “6MW Peak Power at 532 nm by Using Linearly Polarized Passively Q-Switched Microchip Laser,” *CLEO/Europe 2011*, CA7.6 MON (2011).
- S. JOLY and T. TAIRA**, “Novel Method for Pulse Control in Nd:YVO<sub>4</sub>/Cr<sup>4+</sup>:YAG Passively Q-Switched Microchip Laser,” *CLEO/Europe 2011*, CA8.1 TUE (2011).
- P. LOISEAU, T. TAIRA and G. AKA**, “SHG Capabilities of RECOB (RE = Y, Gd) Oxyborate Crystals,” *CLEO/Europe 2011*, CE.P.21 WED (2011).

- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Characterization of High-Energy Optical-Parametric Oscillation by Using Periodically Poled Mg-Doped Congruent LiTaO<sub>3</sub>,” *CLEO/Europe 2011*, CD9.4 THU (2011).
- T. TAIRA**, “Giant Microphotonics: Large Aperture PPMGLN,” *Journées Nationales des Cristaux pour l’Optique (JNCO)*, JNCO\_6, 55-58 (2011). (Invited)
- T. TAIRA**, “Large Aperture QPM devices for Giant Micro-Photonics,” 20th International Laser Physics Workshop (LPHYS’11), Seminar 4.3.1 (2011). (Invited)
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Fabrication of Slant Quasi Phase Matching Structure in Mg-Doped Congruent LiNbO<sub>3</sub>,” *2011 Nonlinear Optics (NLO)*, NMA4 (2011).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “Megawatt Level UV Output from <110> Cr<sup>4+</sup>:YAG Passively Q-Switched Microchip Laser,” *2011 Nonlinear Optics (NLO)*, NME2 (2011).
- S. HAYASHII, H. SAKAI, T. TAIRA, H. MINAMIDE and K. KAWASE**, “High Power, Single Longitudinal Mode Terahertz Wave Generation Pumped by a Microchip Nd:YAG Laser,” *2011 Nonlinear Optics (NLO)*, NWE23 (2011).
- T. TAIRA**, “Large Aperture QPM Devices Toward Giant Micro-Photonics,” *22nd General Congress of the International Commission for Optics (ICO-22)*, IAPD 1-2286226 (2011). (Keynote)
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Laser Performance of Composite Nd:YAG/Cr:YAG Ceramics for Laser Ignition,” *IQEC/CLEO Pacific Rim 2011*, 4220-CT-7 (2011).
- T. TAIRA**, “Ceramic Lasers and Laser Materials Toward Giant Micro-Photonics,” *2nd EOS Topical Meeting on Lasers (ETML’11)*, 4644 (2011). (Invited)
- T. TAIRA**, “Promise on Microchip Lasers for Peening—Giant Micro-Photonics—,” *The 3rd International Conference on Laser Peening and Related Phenomena*, 11PM2-2 (2011). (Invited)
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Comparative Study on the Temperature Dependent Emission Cross Section of Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, and Nd:GdVO<sub>4</sub>,” *Frontiers in Optics 2011, The 95<sup>th</sup> OSA Annual Meeting*, FthB4 (2011).
- Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Spin–Orbit Momentum Controlled Anisotropic Laser Ceramics,” *Pacific-Rim Laser Damage 2011: Optical Materials for High Power Lasers*, 8206-62 (2011). (Invited Paper)
- T. TAIRA**, “Domain Controlling for Anisotropic Laser Ceramics,” *7th Laser Ceramics Symposium* (2011). (Invited)

### B-3) 総説 , 著書

- T. TAIRA and G. AKA**, “Introduction: Advances in Optical Materials (AIOM) Feature,” *Opt. Mater. Express* **1**, 523–524 (2011).
- T. TAIRA**, “Domain-Controlled Laser Ceramics Toward Giant Micro-Photonics,” *Opt. Mater. Express* **1**, 1040–1050 (2011).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Large-Aperture, Axis-Slant Quasi-Phase Matching Device Using Mg-Doped Congruent LiNbO<sub>3</sub>,” *Opt. Mater. Express* **1**, 1376–1382 (2011).
- B. BOULANGER, S. T. CUNDIFF, D. J. GAUTHIER, M. KARLSSON, Y. LU, R. A. NORWOOD, D. SKRYABIN and T. TAIRA**, “Focus Issue Introduction: Nonlinear Optics,” *Opt. Mater. Express* **1**, 1393–1398 (2011).
- 平等拓範, 「6.1.1 レーザーとレーザー光」 「6.1.2 固体レーザーと応用上の特質」 「6.2.2 ビーム計測」 「6.3.4 波長変換」 「7.2.6 マイクロ固体フォトニクス」 「光エレクトロニクスとその応用」 日本学術振興会光エレクトロニクス第130委員会編, オーム社, pp. 177–189, pp. 189–222, pp. 247–266, pp. 289–314, pp. 422–442 (2011).
- N. PAVEL, M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “All-Poly-Crystalline Ceramics Nd:YAG/Cr<sup>4+</sup>:YAG Monolithic Micro-Lasers with Multiple-Beam Output,” in *Laser Pulses / Book 1*, ISBN 978-953-307-429-0, INTECH; Croatia, Chapter 4, 59–82 (2011).

平等拓範,「第3章 固体レーザー材料」,「第4章 固体レーザー装置」,「先端固体レーザー」,レーザー学会編,オーム社, pp. 33–96, pp. 97–147 (2011).

B-4) 招待講演

平等拓範,「ジャイアントマイクロフォトニクス」株式会社リコー, 仙台, 2010年12月.

平等拓範,「マイクロ固体フォトニクス研究の現状」,理研セミナー,理化学研究所仙台支所, 仙台, 2010年12月.

**M. TSUNEKANE, N. KIDO, K. KANEHARA and T. TAIRA**, “Microlaser for Ignition of Automobile Engines,” 31<sup>st</sup> Annual Meeting of The Laser Society of Japan, The University of Electro-Communications, Tokyo (Japan), January 2011.

**T. TAIRA**, “Anisotropic Laser Ceramics toward Giant Micro-Photonics,” OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP), Istanbul (Turkey), February 2011.

平等拓範,「The Art of Age Microchip Lasers—toward Giant Micro-Photonics—」『光の日』公開シンポジウム2011, 学術振興会第130委員会, 東京理科大学森戸記念館, 2011年3月.

**M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Next Generation of Ignition by Micro Solid-State Laser,” Extended Abstracts, 58th Spring Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys., Kanagawa (Japan), March 2011.

**J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Laser Oscillation with Anisotropic Ceramics,” Extended Abstracts, 58th Spring Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys., Kanagawa (Japan), March 2011.

**T. TAIRA**, “Giant Micro-Photonics,” The 1<sup>st</sup> Japan-Grenoble/Lyon Workshop in Nanophotonics, Institut Néel, Grenoble (France), June 2011.

**T. TAIRA**, “Anisotropic Ceramic Lasers toward Giant Micro-Photonics,” Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP), Pierre & Marie Curie University (Paris VI University), Paris (France), June 2011.

**T. TAIRA**, “Ceramic Lasers toward Giant Micro-Photonics,” Institut Néel, Grenoble (France), June 2011.

**T. TAIRA**, “Giant Microphotonics: Large Aperture PPMgLN,” Journées Nationales des Cristaux pour l’Optique (JNCO) 2011, Marseille (France), July 2011.

**T. TAIRA**, “Large Aperture QPM Devices for Giant Micro-Photonics,” 20th International Laser Physics Workshop (LPHYS’11), Sarajevo (Bosnia and Herzegovina), July 2011.

**T. TAIRA**, “Large Aperture QPM Devices toward Giant Micro-Photonics,” The 22nd General Congress of the International Commission for Optics ICO22, Puebla (Mexico), August 2011. (Keynote).

**T. TAIRA**, “Ceramic Lasers and Laser Materials toward Giant Micro-Photonics,” 2nd EOS Topical Meeting on Lasers (ETML’11), Hotel la Residenza, Capri (Italy) September 2011.

**T. TAIRA**, “Promise on Microchip Lasers for Peening—Giant Micro-Photonics—,” The 3rd International Conference on Laser Peening and Related Phenomena, Osaka International Convention Center, Osaka (Japan), October 2011.

**Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA**, “Spin–Orbit Momentum Controlled Anisotropic Laser Ceramics,” Pacific-Rim Laser Damage 2011: Optical Materials for High Power Lasers, Shanghai (China), November 2011.

**T. TAIRA**, “Domain Controlling for Anisotropic Laser Ceramics,” 7th Laser Ceramics Symposium, Singapore (Singapore), November 2011.

**T. TAIRA**, “Laser Ignition for Engine,” Workshop on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Singapore (Singapore), November 2011.

#### B-5) 特許出願

特願 2011-012645,「レーザ点火装置」ニコライ パベル, 平等拓範, 常包正樹, 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)2011年.

特願 2011-028685,「透光性多結晶材料とその製造方法」平等拓範, 秋山順, 浅井滋生(自然科学研究機構, 科学技術振興機構)2011年.

特願 2011-113610,「受動Qスイッチ型固体レーザ装置」平等拓範, ジョリー シモン, バンダリ ラケシュ(自然科学研究機構)2011年.

特願 2011-171664,「固体レーザ装置」平等拓範, コウ ウエイペン(自然科学研究機構)2011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).

平等拓範, 他, 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).

平等拓範, 他,(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).

平等拓範, 米国電気電子学会(IEEE)シニア・メンバー(2011).

#### 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-).

(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)評価委員(2005-2006), 技術委員(2011-).

レーザー学会評議員(2005-).

レーザー学会「マイクロ固体フォトニクス」専門委員会主査 (2006–2009).  
財団法人光産業技術振興協会多元技術融合光プロセス研究会幹事 (2009–2011).  
米国光学会 Optical Society of America (OSA) 非線形光学テクニカル・グループ議長 (2008–).  
応用物理学会日本光学会レーザーディスプレイ技術研究グループ顧問 (2008–).  
レーザー学会「マイクロ固体フォトニクスの新展開」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 (2010–2011).  
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).  
23<sup>rd</sup> International Laser Radar Conference, 国際会議実行委員 (2005–2006).  
Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics—ROMOPT 2006,” プログラム委員 (2005–2006).  
CLEO, Nonlinear Optics Application, 国際会議分科委員 (2006–2009).  
OSA, Nonlinear Optics, 国際会議プログラム委員 (2006–2011).  
3<sup>rd</sup> 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).  
3<sup>rd</sup> EPS Europhoton Conference on Solid-State and Fiber Coherent Light Sources, 国際会議分科委員 (2007–2008).  
レーザー学会学術講演会第28回年次大会実行委員会委員 (2007).  
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).  
4<sup>th</sup> 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).  
4<sup>th</sup> 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 (2010–2011).  
Advances in Optical Materials (AIOM 2011), 国際会議プログラム委員会委員 (2010–2011).  
CLEO 2011: Science & Innovations 2: Solid-State, Liquid and Gas Lasers, 国際会議諮問委員 (2010–2011).  
IQEC/CLEO Pacific Rim 2011, Ultrafast Optics and Photonics, 国際会議分科委員会諮問委員 (2010–2011).

Laser Ceramics Symposium (7th LCS): International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 国際会議国際諮問委員 (2011).

Pacific Rim Laser Damage Symposium—Optical Materials for High Power Lasers, 国際委員会委員 (2011).

Advances in Optical Materials (AIOM 2012), 国際会議プログラム委員会委員 (2011–2012).

4th International Conference on “Smart Materials, Structures and Systems” (CIMTEC 2012), Symposium F “Smart & Adaptive Optics,” 国際会議国際諮問委員 (2011–).

Advanced Laser & Photon Source, 実行委員およびプログラム委員 (2011–).

5th EPS Europhoton Conference on “Solid-State and Fiber and Waveguide Coherent Light Sources,” 国際会議分科委員 (2011–).

(社)レーザー学会, 国際会議 Optics & Photonics International 2012, “Advanced Laser & Photon Source,” 実行委員会およびプログラム委員会委員 (2011–).

Laser Damage of SPIE, プログラム委員 (2011–).

(社)レーザー学会学術講演会第32回年次大会プログラム委員 (2011–).

Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics III —ROMOPTO 2012,” 国際会議プログラム委員 (2011–).

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 (2008–2010).

日本学術振興会光エレクトロニクス第130委員会委員 (2007–2010), 幹事 (2008–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2011–).

日本学術振興会生体ひかりイメージング技術と応用第185委員会委員 (2011–).

学会誌編集委員

*Journal of Optical Materials*, ELSEVIER, 編集委員会委員 (2010–).

*Journal of Optical Materials Express*, The Optical Society (OSA), シニア編集委員会委員 (2010–).

その他

愛知県産業労働部愛知県若手奨励賞審査員 (2007–2010).

日本原子力研究開発機構研究系職員採用試験研究業績評価委員会委員 (2008–2010).

日本原子力研究開発機構特定課題推進員(任期付研究員)採用試験研究業績評価委員会委員 (2011).

#### B-8) 大学での講義, 客員

豊橋技術科学大学ナノフォトンクス情報テクノロジーリサーチセンター, 客員教授, 2011年.

仏国ジョゼフ・フーリエ大学, 客員教授, 2011年.

#### 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)「高出力小型固体レーザーによる広帯域赤外光発生に関する研究」平等拓範 (1999年–2001年).

地域連携推進研究費(2),「界面制御による高機能光計測用波長可変クロマチップレーザーの開発研究」平等拓範(2000年-2002年).

科研費基盤研究(A)(2)(一般)「次世代セラミックレーザー」平等拓範(2003年-2005年).

科学技術振興機構福井県地域結集型共同事業,「光ビームによる機能性材料加工創成技術開発」サブグループ研究代表 平等拓範(2000年-2005年).

産学官共同研究の効果的な推進,「輻射制御直接励起マイクロチップレーザー」平等拓範(2002年-2004年).

地域新生コンソーシアム,「ヒートシンク一体型 Yb:YAG マイクロチップデバイスの開発」平等拓範(2004年-2005年).

NEDO,「カラーリライタブルプリンタ用高効率小型可視光光源“Tri Color Laser”の研究開発」再委託(研究代表 リコー)(2004年-2006年).

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

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発事業,「イオン化光源としてのマイクロチップレーザーの開発」再委託(研究代表 東京工業大学)(2007年-2009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ー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-2011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-).

科研費基盤研究(C),「超短パルス発生への適用を目指した傾斜型擬似位相整合デバイスの研究」石月秀貴(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ニクス基礎研究」平等拓範(2011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(2011年).

(株)リコー,「高出力レーザー光源の研究」平等拓範(2011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ニクスは,医療,バイオ,エネルギー,環境,ディスプレイ,光メモリ分野での展開が図られつつある。一方で,コヒーレントX線からテラヘルツ波発生,超高速レーザ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基本波（800 nm）と二倍波（400 nm）を空気またアルゴンガス中に集光し，2  $\mu\text{m}$  から20  $\mu\text{m}$  まで波長帯域の広がった超短光パルスを発生させることに成功した。パルスエネルギーは250 nJ程度であり，一般的な非線形分光に使用するには十分なエネルギーである。
- b) 前述の研究によって発生した広帯域中赤外光パルスのパルス幅を測定する実験を行った。2  $\mu\text{m}$  から20  $\mu\text{m}$  まで波長帯域の広がったコヒーレント光について，すべての波長領域の光について位相関係を求めることは容易ではない。本研究では，発生と同様に空気を非線形媒質として，参照光パルスと中赤外光の相互相関スペクトルを測定する手法をとった。空気を非線形媒質として使用することにより，広帯域な位相整合が可能となり，広帯域中赤外光に対応することができた。この方法によって，測定されたパルス幅は10.8 fsとなった。中赤外光パルスの中心波長は4.4  $\mu\text{m}$  であり，単一サイクルよりも短いパルスとなっていることがわかった。また，中赤外光パルスの位相の安定性を計測し，さらにその位相制御の実験を行った。中赤外光パルスを発生させるために使用しているチタンサファイアレーザーの基本波と二倍波との遅延時間を制御することで，中赤外光パルスの位相を自在に制御できることを示した。
- 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。ベンゼン（ $\text{C}_6\text{H}_6$ ）や二硫化炭素（ $\text{CS}_2$ ）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。この研究は，前職の理化学研究所で行われた研究であり，分子研では，今後，前述の赤外光パルス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

**T. FUJI, Y.-I. SUZUKI, T. HORIO and T. SUZUKI**, “Excited-State Dynamics of CS<sub>2</sub> Studied by Photoelectron Imaging with a Time Resolution of 22 fs,” *Chem. –Asian J.* **6**, 3028–3034 (2011).

**Y.-I. SUZUKI, T. HORIO, T. FUJI and T. SUZUKI**, “Time-Resolved Photoelectron Imaging of S<sub>2</sub> → S<sub>1</sub> Internal Conversion in Benzene and Toluene,” *J. Chem. Phys.* **134**, 184313 (8 pages) (2011).

**Y. NOMURA, Y. ITO, A. OZAWA, X.-Y. WANG, C.-T. CHEN, S. SHIN, S. WATANABE and Y. KOBAYASHI**, “Coherent Quasi-cw 153 nm Light Source at 33 MHz Repetition Rate,” *Opt. Lett.* **36**, 1758–1760 (2011).

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 resolved photoelectron imaging of polyatomic molecules with 15 fs UV pulses,” *PQE-2011* p. 182 (2011).

**T. FUJI and Y. NOMURA**, “Ultrabroadband mid-infrared source based on four-wave mixing in gases,” *LPHYS2011 Seminar* 5.3.4 (2011).

**T. FUJI and Y. NOMURA**, “Ultrabroadband mid-infrared source based on four-wave rectification in gases,” *Ultrafast Optics 2011* We03 (2011).

**Y. NOMURA, Y. ITO, A. OZAWA, X.-Y. WANG, C.-T. CHEN, S. SHIN, S. WATANABE and Y. KOBAYASHI**, “Coherent Quasi-cw 153 nm Light Generated at 33 MHz Repetition Rate,” *CLEO: 2011—Laser Applications to Photonic Applications* CMJ4 (2011).

**N. KUSE, Y. NOMURA, A. OZAWA, M. KUWATA-GONOKAMI and Y. KOBAYASHI**, “Passive synchronization of repetition and offset frequency between two mode-locked Yb-doped fiber lasers,” *CLEO: 2011—Laser Applications to Photonic Applications* JThB121 (2011).

B-4) 招待講演

**T. FUJI**, “Time resolved photoelectron imaging of polyatomic molecules with 15 fs UV pulses,” *PQE-2011, Snowbird (U.S.A.)*, January 2011.

**T. FUJI**, “Ultrabroadband mid-infrared source based on four-wave mixing in gases,” *LPHYS2011, Sarajevo (Bosnia and Herzegovina)*, July 2011.

藤 貴夫, 「単一サイクル中赤外光パルス発生」理研シンポジウム, 和光, 2011年12月.

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).

HILAS 国際会議プログラム委員 (2012).

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-.

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-2011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の極端紫外光源の開発およびその応用」野村雄高 (2010年).

豊秋奨学会海外渡航旅費助成,「153 nmにおけるコヒーレントな高繰り返し準連続光源」野村雄高 (2011年).

C) 研究活動の課題と展望

ファイブレ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。本年度は，当面の目標としていた，3-20  $\mu\text{m}$  にわたる広帯域な赤外光を発生させることに成功した。今後は，この光源の特徴をいかした新しいタイプの分光法を開発し，分子科学の発展や，生物，医療など異分野へ応用していくことを考えている。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 ~ 2011年3月31日)\*)

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：

- 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）
- 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
- 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

2011年の1月から3月までは、メンバーのすべてが転出のための全力の努力を払った。その中で、以下の成果が昨年に引き続き得られた。

- 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 m<sup>2</sup>/gに及ぶMesoporous Carbon Nano-Dendrite (MCND)を発表したが、更にこれを燃料電池電極へ応用し、高い性能発揮に対する検討を行った。また、企業に依頼して白金担持体陽極の評価を行った結果、世界最高の性能が得られた。
- 銅アセチリド化合物を真空中で100~200 °C程度に加熱し、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が、これが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。
- 新規錯体 [CrCyclam(CC-5-methyl-4'5'-ethylene-dithio-TTF)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1<sup>+</sup>) 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)[X]<sub>2</sub>(MeCN)(PhCl)<sub>2</sub> (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) を得ることに成功した。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

**J. NISHIJO, K. JUDAI and N. NISHI**, "Weakferromagnetism and Strong Spin-Spin Interaction Mediated by the Mixed-Valence Ethynyl-TTF Type Ligand," *Inorg. Chem.* **50**, 3464–3470 (2011).

**K. JUDAI, S. NUMAO, J. NISHIJO and N. NISHI**, "In Situ Preparation and Catalytic Activation of Copper Nano-Particles from Acetylide Molecules," *J. Mol. Catal. A: Chem.* **347**, 28–33 (2011).

Y. SUGANUMA, Y. KOWAKA, N. ASHIZAWA, N. NAKAYAMA, H. GOTO, T. ISHIMOTO, U. NAGASHIMA, T. UEDA, T. YAMANAKA, N. NISHI and M. BABA, "Mode-Selective Internal Conversion of Perylene," *Mol. Phys.* **109**, 1831–1840 (2011).

B-4) 招待講演

西 信之, 「大学連携研究設備ネットワークの現状と将来構想」第14回全国国立大学機器分析センター会議, 沖縄県那覇市マリエールオークパイン, 2011年1月.

B-6) 受賞, 表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会學術賞 (1997).

西條純一, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

十代 健, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

沼尾茂悟, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

西條純一, 分子科学会平成21年優秀講演賞 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会化学技術賞等選考委員会委員 (2010–2011).

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(2011年).

共同研究(日産自動車(株))西 信之(2011年).

共同研究(新日鐵化学(株))西 信之(2011年).

#### C) 研究活動の課題と展望

研究室は2011年3月までで解散となったが、それぞれのメンバーがそれぞれの環境で新たな活動を展開している。

特に、西は化学および自動車会社と協力して分子研で開発したグラフェン壁を持つメソ多孔性炭素ナノ樹枝状態(MCND)の連続合成法を2011年8月に開発し、燃料電池メーカーへの供給体制の整備と更なる大型製造設備の設計にあたっている。

\* ) 2011年3月31日退職

2011年4月1日名古屋工業大学プロジェクト教授,東京工業大学特任教授

## 横山利彦(教授)(2002年1月1日着任)

A-1) 専門領域：表面磁性，X線分光学，磁気光学

A-2) 研究課題：

- a) X線磁気円二色性・磁気光学 Kerr 効果などの分光学的手法を用いた磁性薄膜の表面磁性
- b) 一光子・二光子紫外光電子円二色性および光電子顕微鏡法の方法論開発
- c) X線吸収微細構造法を用いた固体の熱的性質

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，NH<sub>3</sub>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しきい値付近に合わせることで紫外磁気円二色性感度が10% [試料は12原子層Ni/Cu(001)垂直磁化膜]にも達するという現象に基づいて，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。
- c) Invar合金は古くから熱膨張のない物質として知られており，さまざまな実用がなされているが，極低温での非熱膨張の起源を，シンクロトロン放射光を用いた広域X線吸収微細構造分光（EXAFS）法と経路積分有効ポテンシャル計算により，格子振動の量子揺らぎに依ることを解明した。プレスリリースを行い，科学新聞1面と日刊工業新聞に掲載された。

B-1) 学術論文

**H. WANG, S. HAMANAKA, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA**, “In-situ XAFS Studies of Mn<sub>12</sub> Molecular-Cluster Batteries: Super-Reduced Mn<sub>12</sub> Clusters in Solid-State Electrochemistry,” *Chem. –Asian J.* **6**, 1074–1079 (2011).

**T. YOKOYAMA and K. EGUCHI**, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy,” *Phys. Rev. Lett.* **107**, 065901 (4 pages) (2011).

**Y. MATSUMOTO, S. SAKAI, S. ENTANI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA, H. NARAMOTO, P. AVRAMOV and T. YOKOYAMA**, “Ferromagnetic Interlayer Coupling in C<sub>60</sub>-Co Compound/Ni Bilayer Structure,” *Chem. Phys. Lett.* **511**, 68–72 (2011).

**N. KAWASAKI, H. WANG, R. NAKANISHI, S. HAMANAKA, R. KITaura, H. SHINOHARA, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA**, “Nanohybridization of Polyoxometalate Clusters and Single-Wall Carbon Nanotubes: Applications in Molecular Cluster Batteries,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 3471–3474 (2011).

A. SAITO, T. TANAKA, Y. TAKAGI, H. HOSOKAWA, H. NOTSU, G. OHZEKI, Y. TANAKA, Y. KOHMURA, M. AKAI-KASAYA, T. ISHIKAWA, Y. KUWAHARA, S. KIKUTA and M. AONO, "Direct Observation of X-Ray Induced Atomic Motion Using Scanning Tunneling Microscope Combined with Synchrotron Radiation," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2873–2881 (2011).

B-3) 総説, 著書

横山利彦, 「放射光 - その磁性研究への展開」まぐね(Magnetics Jpn.)**6**, 240–247 (2011).

B-4) 招待講演

T. NAKAGAWA, "Threshold Photoemission Magnetic Circular Dichroism," Open Seminar, Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle (Germany), August 2011.

T. YOKOYAMA, "Anharmonicity and quantum effects in thermal expansion of an invar alloy studied by EXAFS and path-integral simulations," Photon Factory SAC meeting, Tsukuba (Japan), October 2011.

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 (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

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, 2011–).

日本放射光学会編集幹事 (2005–2006).

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

学会の組織委員等

第14回 XAFS 討論会実行委員長プログラム委員長 (2011).

XAFS 討論会プログラム委員 (1998–2011).

第15回 X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011).

第11回 X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2000).

日本放射光学会年会組織委員 (2005), プログラム委員 (2005, 2011).

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 (2003-2009), 同化学材料分科会主査 (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「分子スピンの総括班事務局」(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 (2007.4-2012.3).

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, 「物性科学概論」2011年7月20日-22日.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員教授, 2011年-.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「レーザー誘起光電子顕微鏡による磁性薄膜のフェムト秒イメージング」中川剛志 (2011年-2012年).

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, 富士フィルム株式会社, 「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦 (2003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-).

受託研究, 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」横山利彦(2011年-).

C) 研究活動の課題と展望

2002年1月着任以降, 磁性薄膜の表面分子科学的制御と新しい磁気光学分光法の開発を主テーマとして研究グループをスタートさせた。磁性薄膜・ナノワイヤ・ナノドットの磁氣的性質, および分子吸着などの表面化学的な処理による新しい現象の発見とその起源の解明などを目指し, 超高真空表面磁気光学 Kerr 効果法, 高磁場(7 T)極低温(5 K)X線磁気円二色性法(UVSOR 利用), 磁氣的第二高調波発生法(フェムト秒 Ti:Sapphire レーザー使用), 極低温超高真空走査トンネル顕微鏡などの手法を展開している。また, 紫外光励起光電子放出による磁気円二色性が仕事関数しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し, 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し, さらにはこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し, 極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示せた。

昨年度から, 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レキュラーインプリンティング表面の設計と触媒反応制御
- c) Ce 系酸化物固溶体を用いたメタンリフォーミング触媒の開発とその特性解明
- d) 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
- e) 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) Ru 単核錯体，Ir ダイマー，Mn<sub>4</sub> 核オキソクラスター，Ru<sub>3</sub> 核カルボニルクラスターなどの金属錯体を酸化物表面の水酸基と選択的に反応させることによって，酸化物固体表面上に新しい固定化金属錯体を創製した。FT-IR，固体 NMR，XPS，TGA，UV/vis，ラマン分光，XAFS 等の手法により，表面に形成される固定化金属錯体の配位構造を明らかにし，またその触媒特性を検討した。
- b) 酸化物表面に固定化した金属錯体の配位子を鋳型分子とした表面モレキュラーインプリンティング触媒の設計・調製を行い，水素移動反応に鋳型分子の形状に応じた形状選択性を示す表面モレキュラーインプリンティング Ru 単核錯体を創製した。
- c) Ce 系酸化物固溶体表面に担持した Ni 触媒を調製し，そのメタンスチームリフォーミング反応特性と触媒活性構造の相関を明らかにした。
- d) Pt 及び PtCo 合金ナノ粒子カソード触媒について，in-situ 時間分解 QXAFS 法を用いて，燃料電池作動条件下での MEA 中の Pt 及び PtCo 合金触媒の酸化状態，局所配位構造の変化を観察し，燃料電池発電過程における触媒構造速度論を解明した。
- e) SPring-8 の X 線マイクロビームを用いた走査型空間分解 XAFS により，メタンスチームリフォーミング反応に活性な Ce 系酸化物固溶体担持 Ni 触媒の 1 粒子の局所配位構造解析に成功した。

B-1) 学術論文

**Z. WENG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA**, "Preparation of Surface Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalysts for Asymmetric Transfer Hydrogenation in Water Media," *Dalton Trans.* **40**, 2338–2347 (2011).

**M. TADA, N. ISHIGURO, T. URUGA, H. TANIDA, Y. TERADA, S. NAGAMATSU, S. OHKOSHI and Y. IWASAWA**, "μ-XAFS of a Single Particle of a Practical NiO<sub>x</sub>/Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Catalyst," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14910–14913 (2011) [Front Cover of Issue 33].

**Y. UEMURA, Y. INADA, K. K. BANDO, T. SASAKI, N. KAMIUCHI, K. EGUCHI, A. YAGISHITA, M. NOMURA, M. TADA and Y. IWASAWA**, "Core-Shell Phase Separation and Structural Transformation of Pt<sub>3</sub>Sn Alloy Nanoparticles Supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Reduction and Oxidation Processes Characterized by in-situ Time-Resolved XAFS," *J. Phys. Chem. C* **115**, 5823–5833 (2011).

Y. UEMURA, Y. INADA, K. K. BANDO, T. SASAKI, N. KAMIUCHI, K. EGUCHI, A. YAGISHITA, M. NOMURA, M. TADA and Y. IWASAWA, "In situ Time-Resolved XAFS Study on the Structural Transformation and Phase Separation of Pt<sub>3</sub>Sn and PtSn Alloy Nanoparticles on Carbon in the Oxidation Process," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 15833–15844 (2011).

S. MURATSUGU, K. SODEYAMA, F. KITAMURA, S. TSUKADA, M. TADA, S. TSUNEYUKI and H. NISHIHARA, "Normal and Inverted Redox Potentials and Structural Changes Tuned by Medium Effects in [M<sub>2</sub>Mo(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] (M: Co, Rh)," *Chem. Sci.* **2**, 1960–1968 (2011).

#### B-3) 総説, 著書

M. TADA and Y. IWASAWA, "Molecular Imprinted Metal Complexes for Design of Catalytic Structures," in *Model Systems in Catalysis: From Single Crystals and Size Selected Clusters to Supported Enzyme Mimics*, Springer, p. 475–493 (2010).

唯美津木, 「安全・環境を支える放射光」 「放射光が解き明かす驚異のナノ世界」 講談社ブルーバックス, 241–243 (2011).

唯美津木, 「表面固定化金属錯体を利用したモレキュラーインプリンティング触媒」 *化学工業* **62-6**, 28–34 (2011).

唯美津木, 岩澤康裕, 「Re/ゼオライトおよびRe-Pt/ゼオライト」 「触媒調製ハンドブック」 NTS 出版, 14–15 (2011).

唯美津木, 「クラスター触媒」 *表面技術* **62-10**, 491–495 (2011).

M. TADA, "Selective Oxidation Catalysis on Rhenium-Oxide Catalysts," *RSC SPR Catalysis Volume 23*, 316–349 (2011).

唯美津木, 「触媒」 一粒の構造を捉える!? —— 極細X線ビームが解き明かす触媒の謎」 *化学* **6**, 33–36 (2011).

唯美津木, 「X線マイクロビームを用いた触媒粒子の顕微XAFS構造解析」 *SPring-8 利用者情報* **16**, 250–254 (2011).

#### B-4) 招待講演

M. TADA, "Design of Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalysts for Shape-Selective Catalysis," The Molecular Materials Meeting (M3), Singapore International Conference on "Big Ideas in Molecular Materials," Singapore (Singapore), January 2011 (Keynote lecture).

唯美津木, 「固定化錯体を基盤とした触媒表面の設計」 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励講演会, 東京, 2011年1月.

唯美津木, 「エックス線吸収微細構造法で探る固体触媒の化学変化」 第5回分子科学シンポジウム, 岡崎, 2011年6月.

M. TADA, "CH<sub>4</sub> Activation and In-situ Space-resolved XAFS Analysis of Ni-supported Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> Solid-Solution Catalysts," Japan-Korea Molecular Science Symposium, Pusang (Korea), July 2011.

M. TADA, "In-situ XAFS Study for Heterogeneous Catalysts," 2011 Gordon Research Conference on X-ray Science, Waterville (U.S.A.), August 2011.

M. TADA, "Design of Molecularly Imprinted Metal-Complex Catalysts for Selective Catalysis," EuropaCat X, Glasgow (U.K.), August 2011 (Keynote lecture).

M. TADA, "Time/Space-Resolved XAFS Characterization of Heterogeneous Catalysts," 15th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Berlin (Germany), September 2011 (Keynote lecture).

M. TADA, "Preparation and Catalysis of Oxide-Supported Metal Complexes," 3rd Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi (India), October 2011.

唯美津木, 「In-situ 時間・空間分解XAFSによる触媒構造解析」 第7回日本表面化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, 大阪, 2011年11月.

M. TADA, “Advanced Design of Heterogeneous Catalyst Surfaces,” Germany-Japan Round Table— From the early universe to the evolution of life —, Heidelberg (Germany), December 2011.

#### B-6) 受賞, 表彰

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

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

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

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

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

M. TADA, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

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

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

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, 2<sup>nd</sup> 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).

石黒 志, 第14回XAFS 討論会学生講演賞 (2011).

#### 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 (2010-2011).

触媒学会代議員 (2011).

日本放射光学会幹事 (2011-2013).

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).
- 第14回XAFS 討論会実行委員会委員 (2011).
- International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference 2012 Program Committee Member (2011–2012).

#### 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–).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Editorial Board Member (2011–).
- Journal of Molecular and Engineering Materials*, Associate Editor (2011–).

#### 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).

先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)「低炭素社会基盤構築に資するイノベティブ物質変換」唯美津木(2011年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

必要な物質を限られた資源から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、金属錯体の酸化物表面固定化、表面空間修飾、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の設計法を用いて、固体表面上に電子的、立体的に制御された新しい金属錯体触媒活性構造とその上の選択的反応空間を同時構築する触媒表面の設計を目指している。同時に、調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMRやXAFSなどの手法によって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、硬X線放射光を用いたin-situ時間分解XAFS、X線マイクロビームを用いたin-situ空間分解顕微XAFS法の開発に取り組んでおり、触媒反応が効率良く進行するその場(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 ~ 2011年3月31日)\*)

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体の研究

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 $\theta$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X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。 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X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 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>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、相関時間が長い事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ローデ応答が観測されない事で裏付けられた。この他、 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>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 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>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

R. SWIETLIK, D. JANKOWSKI, M. FOURMIGUE and K. YAKUSHI, "Infrared and Raman Studies of the Anion Ordering Transitions in Paramagnetic Organometallic Radical Cation Salts [Cp<sub>2</sub>Mo(dmit)]X (X = PF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)," *Vib. Spectrosc.* **55**, 1965–200 (2011).

R. B. MORGUNOV, A. I. DMITRIEV, A. S. CHERNEN'KAYA, K. YAKUSHI, K. YAMAMOTO and Y. TANIMOTO, "Spin Dynamics of Charge Carriers in the Process of Their Localization in  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> Single Crystals," *J. Exp. Theor. Phys.* **111**, 857 (8 pages) (2011).

**T. YAMAMOTO, M. TAMURA, T. FUKUNAGA, A. FUKAYA, R. KATO and K. YAKUSHI**, “Vibrational Spectra of [Pd(dmit)<sub>2</sub>] Dimer [dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate] — Methodology for Examining Charge, Intermolecular Interaction and Orbital —,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 074717 (16 pages) (2011).

**K. YAMAMOTO, A. A. KOWALSKA, Y. YUE and K. YAKUSHI**, “Vibronic Activation of Molecular Vibrational Overtones in the Infrared Spectra of Charge-Ordered Organic Conductors,” *Phys. Rev. B* **84**, 064306 (13 pages) (2011).

B-4) 招待講演

**K. YAMAMOTO**, “Nonlinear optical study of ferroelectric organic conductors,” International School and Workshop on Electronic Crystal (ECRYS 2011), Cargese (France), August 2011.

B-6) 受賞, 表彰

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

山本 薫, 日本物理学会第16回論文賞 (2011).

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

北海道大学理学系研究科, 「振動分光法による電荷秩序状態の研究」2011年1月.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(B), 「 $\pi$ -d および  $\pi$  電子系分子導体の磁性・電気伝導性の研究」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)」 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> 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 $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub>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 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>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 の拡張ハバードモデル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 $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>3</sub>,  $\alpha$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Br と  $\alpha'$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>IBr<sub>2</sub> 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。

\* ) 2011年3月31日退職

2011年4月1日豊田理化学研究所フェロー

## 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に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力下の 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，新規な自己ドープ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, Y. SUGISHIMA, H. FUJIWARA and T. NAKAMURA**, “Photo-Induced Triplet States of Photoconductive TTF-Derivatives Including a Fluorescent Group,” *Chem. Lett.* **40**, 292–294 (2011).

**Y. FUNASAKO, T. MOCHIDA, T. INAGAKI, T. SAKURAI, H. OHTA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA**, “Magnetic Memory Based on Magnetic Alignment of a Paramagnetic Ionic Liquid near Room Temperature,” *Chem. Commun.* **47**, 4475–4477 (2011).

**K. FURUKAWA, K. SUGIURA, F. IWASE and T. NAKAMURA**, “Structural Investigation of the Spin-Singlet Phase in (TMTTF)<sub>2</sub>I,” *Phys. Rev. B* **83**, 184419 (5 pages) (2011).

**F. IWASE, K. SUGIURA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA**, “<sup>13</sup>C NMR Study of the Magnetic Properties of the Quasi-One-Dimensional Conductor (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>,” *Phys. Rev. B* **84**, 115140 (7 pages) (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**M. ITOI, Y. ISHII, H. KITANO, S. TAKEKOSHI, K. MATSUBAYASHI, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA**, “Completely Hydrostatic Pressure Effect of Anisotropic Resistivity in the 1-D Organic Conductor (TMTTF)<sub>2</sub>SbF<sub>6</sub>,” *Phys. C* **470**, S594–S595 (2010).

B-4) 招待講演

中村敏和,「分子科学研究所におけるESR研究」第27回ESR応用計測研究会 2010年度ルミネッセンス年代測定研究会, 海洋研究開発機構横浜研究所三好講堂, 2011年3月.

T. NAKAMURA, “Pulsed ESR Study on Material and Biofunctional Spin Science,” International Workshop “Advanced ESR Studies for New Frontiers in Biofunctional Spin Science and Technology” (AEBST 2011), Takigawa Memorial Hall, Kobe University, Kobe (Japan), November 2011.

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).

東京大学物性研究所物質設計評価施設運営委員会委員 (2011–).

電子スピンスイェンス学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイェンス学会運営理事 (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回電子スピンスイェンス学会年会(名古屋)プログラム委員 (2010).

学会誌編集委員

電子スピンスイェンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスイェンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイェンス学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義, 客員

新潟大学大学院自然科学研究科,「先端科学技術総論」2011年8月4日–5日.

B-9) 学位授与

杉浦晃一,「擬一次元導体TMTTF塩の電子物性研究: 温度-圧力相図の統一的理解」2011年3月, 修士(理学)

#### 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ダイナミクス研究」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)」「シアロバクテリア由来光化学II複合体の高磁場 ESRによる研究」中村敏和 (2008年-2009年).

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。有機導体など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、生体関連試料を含む分子性物質の機能性に関する研究を行っている。多周波(X-, Q-, W-bands)・パルス二重共鳴法(ELDOR, ENDOR)を用いた他に類を見ない磁気共鳴分光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、分子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) 二次元高分子の創出と機能開拓
- b) 多孔性共役高分子による蛍光発光及び蓄電システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 18 電子を有する大環状ポルフィリンを用い，共有結合で二次元高分子骨格に織り込み，紫外から近赤外まで幅広い波長領域にわたって光を吸収し，極めて高い光伝導性を持つ二次元高分子の合成に成功した（イギリス王立化学協会誌 *Chem. Commun.* 2011）。また，フタロシアニン誘導体をモノマーとして用い，縮合反応により二次元高分子を合成した。フタロシアニンはお互いに真上に来るようにスタックしているため，極めて大きなキャリア移動度（ $1.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ）を示した。フタロシアニン二次元高分子は紫外から近赤外まで幅広い波長領域の光を効率よく捕集することができ，新しい光エネルギー変換材料として大いに注目されている（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011）。さらに，二次元骨格のエッジ部位に電子吸引力分子を導入することで，新規な n 型二次元高分子の合成に成功した。スタックによりカラム構造が形成され，高い電子移動度（ $0.6 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ ）を示した。この場合，光を照射すると，高い光伝導性を誘起できる。この成果は，n 型二次元高分子の初めての例として注目されている（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Highlighted by *Chemical and Engineering News*）。さらに，二次元高分子の細孔構造を自由自在に制御してつくる手法を開拓した（*Nature Communications* 2011）。この手法を用いることでポア表面に様々な官能基を導入することができる。また，設計した通りにその量をコントロールことができ，テーラード細孔の構築に新しい道を開いた（科学新聞，化学工業日報，日経産業新聞，日刊工業新聞，日経バイオテク online，Nanotech Japan トピックス，フランス大使館科学技術部メルマガ等に記事報道）。
- b) アザ縮環構造を有する共役多孔性高分子は多くの窒素原子を内包しており，合成条件により，細孔サイズを約 1 ナノメートルにコントロールしてつくることができる。この縮環共役多孔性高分子は電気伝導性を示し，電極材料として適している。実際，スーパーキャパシタの蓄電特性を検討したところ，電気容量がなんと 1 グラム当たり 946 ファラッドという極めて大きな値を示した。従来の炭素材料である活性炭やカーボンナノチューブ，グラフェンなどに比べて，電気容量を 6 倍にも向上することに成功した。これによって，エネルギー密度と出力密度を著しく向上することができた。さらに，アザ縮環共役多孔性高分子は極めて速い充放電特性を持ち，短時間で充放電できる特徴を持ち合わせている。化学的に安定な縮環構造のため，何度も充放電することができる。実際，1 万回充放電を繰り返しても，電気容量の減衰は全く観察されず，極めて安定して長く使うことができることが分かった。本研究成果は，蓄電システムのキー物質である電極材料を提供するものであり，技術革新に貢献することが期待されている（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011, Evaluated as VIP, Highlighted by *Nature Nanotechnology*, *Nano Werk*，日刊工業新聞，科学新聞，DIME 誌）。また，多孔性共役高分子を用いて極めて高い蛍光発光効率を有する新規な高分子を創製した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2011, Highlighted by *ACS Noteworthy Chemistry*）。

B-1) 學術論文

- X. FENG, L. CHEN, Y. DONG and D. JIANG**, “Porphyrin-Based Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks: Synchronized Synthetic Control of Macroscopic Structures and Pore Parameters,” *Chem. Commun.* **47**, 1979–1981 (2011).
- X. DING, J. GUO, X. FENG, Y. HONSHO, J. GUO, S. SEKI, P. MAITARAD, A. SAEKI, S. NAGASE and D. JIANG**, “Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 1289–1293 (2011).
- L. CHEN, Y. YANG, Z. GUO and D. JIANG**, “Highly Efficient Activation of Molecular Oxygen with Nanoporous Metalloporphyrin Frameworks in Heterogeneous Systems,” *Adv. Mater.* **23**, 3149–3154 (2011).
- Y. KOU, Y. XU, Z. GUO and D. JIANG**, “Supercapacitive Energy Storage and Electric Power Supply Using an Aza-Fused Conjugated Microporous Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 8753–8757 (2011). (VIP)
- X. DING, L. CHEN, Y. HONSHO, X. FENG, O. SAENGSAWANG, J. GUO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, S. NAGASE, P. VUDHICHAI and D. JIANG**, “An *n*-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14510–14513 (2011).
- A. NAGAI, Z. GUO, X. FENG, S. JIN, X. CHEN, X. DING and D. JIANG**, “Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” *Nat. Commun.* **2**, 536 (doi: 10.1038/ncomms1542) (2011).
- Y. XU, L. CHEN, Z. GUO, A. NAGAI and D. JIANG**, “Light-Emitting Conjugated Polymers with Microporous Network Architecture: Interweaving Scaffold Promotes Electronic Conjugation, Facilitates Exciton Migration, and Improves Luminescence,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 17622–17625 (2011).

B-3) 総説，著書

- D. JIANG, X. DING and J. GUO**, “Two-Dimensional Semiconductive  $\pi$ -Electronic Frameworks,” in *Supramolecular Soft Matter: Applications in Materials and Organic Electronics*, John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, NJ, U.S.A., Chapter 8 (2011).

B-4) 招待講演

- D. JIANG**, “Design and Functions of Two-Dimensional Porous Macromolecules,” Beijing-Guangzhou-Hongkong Symposium on Polymer, Guangzhou (China), January 2011.
- D. JIANG**, “Design and Functions of Two-dimensional Macromolecules and Organic Frameworks,” FAPS-PC2011, Beijing (China), May 2011.
- D. JIANG**, “Two-dimensional Macromolecules: Design, Precise Synthesis, and Applications,” 2011 National Polymer Symposium of China, Dalian (China), September 2011.
- D. JIANG**, “Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing (China), October 2011.
- D. JIANG**, “Design and Precise Synthesis of  $\pi$ -Electronic Two-Dimensional Macromolecules,” The 10th International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems (F- $\pi$ -10), Beijing (China), October 2011.

#### B-6) 受賞, 表彰

- 江 東林, 2000年度日本化学会年次大会講演賞 (2000).  
江 東林, 2005年度日本化学会若手特別講演賞 (2005).  
江 東林, 2006年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).  
江 東林, 2006年度科学技術分野文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2006).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学会の組織委員等

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

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

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

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

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

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).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Beijing Normal University, Changchun, October 6–9, Organizer (2011).

#### B-10) 競争的資金

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

『ゼロ』から出発しやっとなんか出てきた。二次元高分子及び多孔性共役ポリマーがどのようなサイエンスを秘められているのか、メンバーと日々悩んでそして楽しく。

## 西村 勝之 (准教授) (2006年4月1日着任)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴，構造生物学

A-2) 研究課題：

- a) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- $\delta$ 1 PH ドメインの生化学的解析
- b) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- $\delta$ 1 PH ドメインの NMR による解析
- c) 常磁性固体用  $^2\text{H}$  QCPMG NMR による分子運動解析
- d) 920MHz 超高磁場固体 NMR 用試料温度調節機能付き MAS プロープの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度確立した膜表在性タンパク質 (ヒト由来 PLC- $\delta$ 1 PH ドメイン ;hPH) の機能発現機構を解明するため，野生型および部位特異的変異導入 hPH のゲルシフトアッセイによる基質結合活性解析を行った。その結果，hPH に特徴的に存在する  $\alpha$ 2 ヘリックスの二次構造変調が，基質結合を著しく阻害することが明らかとなり，さらに基質結合部位と  $\alpha$ 2 ヘリックスとの相互作用を媒介する残基の同定に成功した。これは 基質とは直接結合しない  $\alpha$ 2 ヘリックスが，hPH の機能発現に極めて重要であることを示す初めての結果である。
- b) hPH に関して特定のアミノ酸残基の部位特異的同位体標識試料および，その欠損株を用いて信号帰属を行い， $\text{IP}_3$  の結合に伴う PH ドメイン全体構造の変化を溶液 NMR で解析した。PLC- $\delta$ 1 の PH ドメインが特徴的に持つ  $\alpha$ 2 ヘリックスは，PH ドメインの  $\text{PIP}_2$  への結合の際，脂質膜表面に非特異的脂質結合することによって脂質結合を保持する補助的な役割を果たすと考えられていた。本  $\alpha$ 2 ヘリックスは  $\text{IP}_3$  非結合状態では不均一であるが， $\text{IP}_3$  結合に伴い，構造が均一化すること，さらに  $\text{IP}_3$  結合を安定化させる役割を担うことが新たに判明した。その結果，同タンパク質の新たな機能発現機構モデルの構築に成功した。
- c)  $^2\text{H}$  NMR はナノ秒～秒程度のタイムスケールの分子運動を調べるのに有効な手法である。最近我々は常磁性物質において  $^2\text{H}$  NMR を高感度測定する QCPMG 法を開発した。本研究ではこれを分子運動の解析に適用するため，常磁性  $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  結晶を用いて  $^2\text{H}$  QCPMG NMR の温度依存性を測定した。スペクトルシミュレーションの結果，常磁性化合物においても QCPMG 法の適用により解析可能な運動速度領域が広がることが分かった。
- 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 プロープの開発を 2009 年度から行っており，プロープ本体の開発は完了していた。本年度は昨年度から行っていた運用に必要な周辺機器の開発および設置を完了し，外部公開を開始した。

B-1) 学術論文

T. IJIMA and K. NISHIMURA, “ $^2\text{H}$  Quadrupolar Carr-Purcell-Meiboom-Gill NMR for Paramagnetic Solids,” *Chem. Phys. Lett.* **514**, 181–186 (2011).

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統合生命科学教育プログラム, 「Structural analysis of biomolecules by solid-state NMR spectroscopy (生体分子科学)」, 2011年11月29日.

## 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

昨年度の夏から実験棟の耐震改修のため臨時実験室に移転することになり, 研究室所有の分光器の停止を強いられた。今年度は初夏に耐震改修後の部屋へ移転をしたがNMR分光器を移設後, ハード, ソフトの双方において実に多くのトラブルに見舞われ, 機器の修理や再セッティングなどに多くの時間を浪費することになってしまった。一方, ナノセンターからの依頼でこれまで開発してきた 920MHz NMR 用の温度可変 MAS プローブは周辺機器の設置も終わり, ようやく外部公開を開始することができた。今後機器の利用が促進されることを望む。また, 着任以来研究を行っている膜表面タンパク質の研究がようやく実を結び始めた。新たに発見した現象を含め, 今後これらの研究成果をまとめ, 多くの時間を費やした膜表面タンパク質の研究法を確立したいと考えている。

## 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) 有機半導体のドーピングによる pn 制御と高効率有機薄膜太陽電池の開発
- b) 第3分子導入による普遍的な共蒸着膜のナノ構造制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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から，有機半導体のドーピングによる pn 制御を行っている。今回 典型的な有機半導体である  $C_{60}$  とメタルフリーフタロシアニンについて，ドーピングによる pn 制御と pn ホモ接合の形成技術を確立した。n 型化ドーパントとして  $Cs_2CO_3$  および Ca，p 型化ドーパントとして  $MoO_3$  および  $V_2O_5$  を見いだした。今回の結果は，ほぼすべての有機半導体に対して，pn 制御，pn ホモ接合形成が一般的に可能であることを示している。

高抵抗の有機薄膜太陽電池には，アモルファスシリコン太陽電池に用いられる，pin エネルギー構造が適していると考え，pn ホモ接合  $C_{60}$  セルの中間に Intrinsic 層としてふるまう，アクセプター性とドナー性の2種のドーパントを同時にドーブ（クロスドーブ）した中間層を挿入することを試み， $C_{60}$  単独セルで動作確認した。

単独の有機半導体では，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  $C_{60}$  にドナー有機半導体を混合した共蒸着膜に対して，pn 制御，および，pn，pin ホモ接合などの形成を試み，有機薄膜太陽電池に対して，最適な接合構造を探っている。今回，典型的な共蒸着層の組み合わせである，チオフェン誘導体： $C_{60}$  およびフタロシアニン： $C_{60}$  共蒸着膜において pn 制御技術を確立した。その結果，低抵抗 p 型層，n 型層，pn ホモ接合，ハイドーブ  $p^+/n^+$  オーミック接合，p 型，n 型ショットキー接合が自由自在に作製できるようになった。その結果，ドーピングのみでタンデム接合セルを作製することに成功した。

今後，以上の様々な接合を組み合わせ，光を充分吸収できる厚膜共蒸着セルで，pn ホモ接合，pin 接合，タンデム接合などを持つ高効率セルに展開する。

- b) 伝導度 ( $\sigma$ ) はキャリア濃度 ( $n$ ) とキャリア移動度 ( $\mu$ ) の積で表される [ $\sigma = en\mu$ ] セル抵抗を減少させて効率向上につなげるには， $n$  と  $\mu$  の双方を増大する必要がある。上述成果 (a) のドーピング技術は，共蒸着膜のキャリア濃度 ( $n$ ) の増大に対応する。一方，共蒸着のナノ構造制御による，光生成ホールおよび電子のルート形成は，共蒸着膜のキャリア移動度 ( $\mu$ ) の増大に対応する。

今回，共蒸着中の第3分子の導入によって，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た。第3分子として，液体で，基板加熱下で，基板に付着しない有機分子を共蒸着中に3元蒸着によって共蒸発させた。

検討したすべての共蒸着分子の組み合わせにおいて，例外なく光電流の顕著な増大が観測された。共蒸着膜は，通常分子レベル混合となるが，第3分子導入によって各成分の結晶化が促進されて，相分離を起こし，光生成電子とホールのルートが形成されるようになり光電流増大につながったことを確認した。今後，第3分子の蒸着速度，基板温度，

基板への入射角度等のパラメータの精密コントロールによって、セル性能を飛躍的に向上できると考えている。  
本研究は、有機薄膜太陽電池の第一人者である米国ロチェスター大 Ching Tang 教授との共同研究である。

#### B-1) 学術論文

**M. HIRAMOTO, K. KITADA, K. IKETAKI and T. KAJI**, “Near Infrared Light Driven Organic p-i-n Solar Cells Incorporating Phthalocyanine J-Aggregate,” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 023302 (3 pages) (2011).

**K. IKETAKI, T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO**, “Structural Studies of the Codeposited *i*-Layer of ZnPc:C<sub>60</sub> p-i-n Solar Cells,” *Phys. Status Solidi C* **8**, 637–639 (2011).

**M. KUBO, K. IKETAKI, T. KAJI and M. HIRAMOTO**, “Conduction Type Control of Fullerene Films From n- to p-Type by Molybdenum Oxide Doping,” *Appl. Phys. Lett.* **98**, 073311 (3 pages) (2011).

**T. KAJI, M. ZHANG, S. NAKAO, K. IKETAKI, K. YOKOYAMA, C. W. TANG and M. HIRAMOTO**, “Co-Evaporant Induced Crystalline Donor:Acceptor Blends in Organic Solar Cells,” *Adv. Mater.* **23**, 3320–3325 (2011).

**H. YAMANE, T. HATSUI, K. IKETAKI, T. KAJI, M. HIRAMOTO and N. KOSUGI**, “Site-Specific Intermolecular Interaction in  $\alpha$ -Phase Crystalline Films of Phthalocyanines Studied by Soft X-Ray Emission Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **135**, 034704 (6 pages) (2011).

**M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO**, “pn-Homojunction Formation in Single Fullerene Films,” *AIP Advances* **1**, 032177 (2011).

**N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO**, “Doping-Based Control of the Energetic Structure of Photovoltaic Co-Deposited Films,” *Appl. Phys. Lett.* **99**, 133301 (3 pages) (2011).

#### B-3) 総説，著書

平本昌宏, 「炭素物質を共蒸着層に用いる太陽電池の特性」, 「炭素学——基礎物性から応用展開まで」, 田中一義, 東原秀和, 篠原久典, 編集, 化学同人, 第14章5. 2節, pp. 460–470 (2011).

平本昌宏, 「低分子型有機太陽電池の耐久性向上・長寿命化に向けた取り組み」, 「有機デバイス・材料の耐久性向上および長寿命化技術」, 情報機構(株) pp. 142–146 (2011).

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の高効率化に向けた革新的取り組み——J 会合体を用いた近赤外利用技術——」, 特集: 次世代太陽電池開発の最前線, 月刊 ケミカルエンジニアリング, 化学工業社(株) **56**, 34–37 (2011).

平本昌宏, 「有機太陽電池の動作原理」, 実用化に動き出した有機薄膜太陽電池の研究開発最前線, 工業材料, **59**(9), 23–26 (2011).

嘉治寿彦, 平本昌宏, 「Co-evaporant induced crystalline donor:acceptor blends in organic solar cells」, *Interface Newsletter 2011* (界面科学技術機構会誌) 界面科学技術機構 (2011) ( *Advanced Materials*, **23**, 3320–3325 (2011) より転載 )

#### B-4) 招待講演

**M. HIRAMOTO**, “Organic p-i-n Cell Solar Cells Incorporating Seven-nine Purified Fullerene,” UK-Japan Nanoelectronics Workshop (by British Embassy, Tokyo, and National Institute for Material Science (NIMS)), February 2011.

**M. HIRAMOTO**, “Photovoltaic Energy Development—Organic Thin-film Solar Cells—,” Chimie Paristech—IMS 2<sup>nd</sup> Joint Symposium: “Frontier in Molecular Science based on Photo and Material,” Chimie Paristech, Paris (France), November 2011.

T. KAJI, "Co-evaporant induced crystallization of donor:acceptor blends in organic solar cells," BIT's 1st Annual World Congress of Nano-S&T, Dalian (China), October 2011.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池」金沢大学理工研究域「サステナブルエネルギー研究センター」第1回有機薄膜太陽電池部門,金沢大学イノベーション創成センター・セミナー室,2011年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎」さきがけ「太陽光と光電変換機能」研究領域第3回領域会議,八ヶ岳国際ホテル,2011年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と最近の進展」第40回記念フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム,名城大学天白キャンパス,2011年3月.

平本昌宏,「高効率有機薄膜太陽電池の実現に向けて」分子科学研究所 - 豊田中央研究所研究交流会,豊田中央研究所,2011年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池におけるバルク接合界面」第5回分子科学会シンポジウム「埋没界面が分子科学に何をもたらすか」岡崎コンファレンスセンター,2011年6月.

平本昌宏,基礎講座「有機薄膜太陽電池の基礎」日本学術振興会第175委員会,第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム,岐阜じゅうろくプラザ,2011年7月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池における光電変換」ソニー株式会社先端マテリアル研究所(厚木第2テクノロジーセンター)2011年7月.

平本昌宏,「有機太陽電池の最前線——無機の発想を有機に——」先端ナノデバイス・材料テクノロジー第151委員会平成23年度第1回研究会ナノ・ハイスループット分科会,大阪大学先端科学イノベーションセンター,2011年8月.

平本昌宏,嘉治寿彦(代理)「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」2011年秋季第72回応用物理学会シンポジウム「太陽電池技術の最新の動向」29p-M-6,山形大学小白川キャンパス,2011年8月.

平本昌宏,「実用化・市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」2011年秋季第72回応用物理学会,特定テーマ「有機太陽電池」(有機分子・バイオエレクトロニクス分科内総合講演)1p-L-1,山形大学小白川キャンパス,2011年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発」名古屋工業大学 - 分子科学研究所合同講演会,名古屋工業大学23号館,2011年10月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の効率10% 越えのためのシナリオ」有機デバイス研究会第87研究会「有機薄膜太陽電池の進展」北九州工業高等専門学校,2011年10月.

平本昌宏,「有機太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」2011年度後期物性研究所短期研究会「エネルギー変換の物性科学」東京大学物性研究所第一会議室,2011年11月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子により誘起する有機太陽電池のドナー:アクセプター混合層の結晶化」第2回 共役系有機エレクトロニクス材料の開発・応用に関する研究会,名古屋大学,2011年12月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎と応用」PV-Japan 2011 SEMI-Tutorial「太陽光発電技術(有機太陽電池コース)東京,幕張メッセ国際会議場302会議室,2011年12月.

平本昌宏,「実用化ステージに入った有機薄膜太陽電池」第5回有機エレクトロニクス研究会講演会——有機系太陽電池の現状と将来展望——,福岡市,リファレンス駅東ビル7F D会場,2011年12月.

平本昌宏,「有機太陽電池:基礎から応用展望まで」第15回NAIST 科学技術セミナー「グリーン・デバイス・テクノロジー」奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科大講義室,2011年12月.

B-5) 特許出願

特願 2011-088465, 「有機混合膜の共蒸着液体を用いた結晶化法」 嘉治寿彦, 平本昌宏(自然科学研究機構) 2011年.

B-6) 受賞, 表彰

嘉治寿彦, 第31回(2011年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2011).

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).

東京大学物性研究所2011年度後期短期研究会「エネルギー変換の物性科学」オーガナイザーメンバー (2011).

有機薄膜太陽電池研究会代表 (2009-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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

学会誌編集委員

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

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

競争的資金等の領域長等

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

さきがけ「太陽光と光電変換」研究領域 領域アドバイザー (2009-).

B-10) 競争的資金

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(ソニー(株))「有機光電変換に関する研究」平本昌宏 (2011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、CREST 研究員4名(久保,新村,横山,能岡)を雇用している。現在、嘉治助教,石山(博士3年次),中尾研究員,杉原(秘書)と私の5名とあわせ、9名のグループで研究を行っている。有機半導体の電気物性を精密に評価するには、空気からの酸素、水の影響を除くことが非常に重要で、クリーンルーム内にグローブボックス内蔵蒸着装置1台を増強し合計3台とした。他の4蒸着源蒸着装置4台とあわせ、各研究者が1つの蒸着装置を常時使用できる態勢を整え、研究の効率化をはかっている。2週に1度、1日かけて研究報告とディスカッションを密に行っている。今年度、A-3に記した、基礎的に重要な成果をいくつか得ることができ、研究室のactivity が着実に上がっている。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で、研究室のHPをさらに充実させ、積極的な広報を通じて、学生の確保につなげることが重要である。

有機薄膜太陽電池は、2011年6月に、三菱化学より効率10%が報告され、実用化のステージに達した。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。有機半導体の超高純度化とドーピングによる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、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、1V 程度の開放端電圧を示す、新しい有機半導体の開発。なお、項目の達成のためには合成グループとの連携が必要で、産総研と東大との共同研究を行っている。2014年度のCREST 終了までに、低分子系有機太陽電池の効率15%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) 我々は、カーボンナノチューブの短いセクションである芳香族ベルトの合成に取り組んでいる。芳香族ベルトは、ナノチューブ発見以前の1983年に興味深い合成ターゲットとして提案された。それ以来、多くの合成化学者が挑戦し続けているが、未だ完成の報告はない。芳香族ベルトの合成が困難な理由は、非平面による歪みが大きいことと、HOMO-LUMO ギャップが小さいため不安定であることが考えられる。我々はDFT計算により、比較的小さな歪みエネルギーと適切なHOMO-LUMO ギャップをもったベルトを設計した。最近その前駆体の合成が完了し、ベルトの完成に近づきつつある。その過程で、偶然に芳香族サドルと呼ぶべき、鞍型の極端に平面性を失った新ベンゼノイド化合物を得ることができた。これは[8]サーキュレンと呼ばれる化合物の誘導体で、以前にこの分子構造が報告されたことはなかった。1983年に[7]サーキュレンが報告されて以来、いくつかのグループが[8]サーキュレンの合成を目指したが、歪みの大きさのため完成することはなかった。今回合成した[8]サーキュレン誘導体はオレンジ色の固体で、サイクリックボルタンメトリーにより可逆の1電子酸化が観測された。単結晶X線構造解析では、3次元的な相互作用していることが分かった。このため、この化合物はユニークな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

**T. IWAMOTO, Y. WATANABE, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO**, "Selective and Random Syntheses of [n]Cycloparaphenylenes ( $n = 8-13$ ) and Size Dependence of Their Electronic Properties," *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8354-8361 (2011).

B-4) 招待講演

鈴木敏泰,「フッ素系有機n型半導体の開発」第22回有機エレクトロニクス研究センター講演会, 山形大学, 2011年12月.

**T. SUZUKI**, "Perfluorinated Aromatic Compounds as Organic n-Type Semiconductors," *Advances in Organic Materials: A Symposium in Honor of Fred Wudl's 70th Birthday*, Santa Barbara (U.S.A.), January 2011.

#### 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

2010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 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, 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 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) 多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・エネルギー移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでターピリジン・ピピリジンをメチレン鎖で結合した二成分結合型配位子を用いて単核錯体の合成を行ってきたが，これを複核錯体に拡張するため，ターピリジン二単位とフタラジンまたはピリダジンを結合した三成分結合型二核化配位子を開発した。これらの配位子はコバルト(II)，ニッケル(II)塩と反応して期待通りの(等核)二核錯体を形成したが，アニオン性架橋配位子に関して強い選択性があり，コバルトではOH，ニッケルではCl架橋の錯体だけが安定に単離できることがわかった。また，コバルト二核錯体は酸の添加により一方のコバルトが脱離して単核錯体を与えることがわかった。
- b) 金属フタロシアニンを増感剤とするキノンの光還元反応について調べた。反応の初期速度はキノンの還元電位と相関があり，光反応率が光励起電子移動の効率に依存していることを示唆している。また，前年に合成した高溶解性フタロシアニン骨格を利用して，フタロシアニン・キノンプール結合化合物の合成に成功した。
- c) 分子の構造変化に伴う動的な電子・エネルギー移動の制御を目指して，ピンセット型ポルフィリン二量体を合成した。ポルフィリンはピンセットの両端にそれぞれ位置しており，別の金属を挿入(または一方だけに金属挿入)することで，分子の構造変化に伴う電子・エネルギー移動の効率変化を狙ったものである。トリメチレン鎖・ジエチレングリコール鎖で連結した分子を合成し，亜鉛・フリーベース二量体について励起エネルギー移動を調べた結果，定常状態ではスタック型二量体(キサンテン架橋)，完全に伸長した二量体(trans-シクロヘキサンジアミン架橋)の中間の構造をとっており，ジエチレングリコール連結体の方がポルフィリン間の距離が若干近いことがわかった。

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 70<sup>th</sup> 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,「基礎電子化学」2011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

還元反応の触媒とするため第一遷移金属の新規錯体を探索しているが,三成分連結型配位子を用いた錯体で特異な反応性が見られつつあり,今後の発展につながると期待している。成果欄で述べた単核錯体の選択的生成は,異種金属を近傍に配置した複核錯体の合成に活用できるとともに,金属脱離後の空きサイトが残された金属イオンに対して有効な反応場として機能することも期待できる(予備的成果がすでに得られている)ただ,現在用いている三成分連結型配位子は,錯体の構造が堅固であるため,金属・架橋アニオンに対する選り好みが多い。触媒反応を円滑に行わせるためには,錯体上の配位子交換や配位構造の変化も重要な要素となるため,もう少し自由度の高い錯体を設計していくことが今後追求すべき課題である。

課題(c)については,現状ではまだ平衡状態での平均構造を観測しているに過ぎないが,今後外部刺激による非平衡状態での挙動を追求して行く予定である。分子運動を外部刺激によって積極的に制御できれば,新しい光・化学エネルギー変換系への発展が可能であると期待している。

## 櫻井英博(准教授)(2004年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) お椀型共役化合物「バッキーボウル」は、フラレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいはそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々はバッキーボウルの「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度は、昨年度に確立した  $C_3$  対称官能化バッキーボウルの一般的合成に加え、1～3置換の全ての位置異性体の合成に取り組み、その合成、単離に成功した。現在はその基礎的物性測定を行っており、応用を指向した分子設計の指針が得られるものと期待される。また一部のバッキーボウルについては、そのおわん構造に由来するいくつかの興味深い現象を観測しており、例えば、金属内包フラレンへの分子間電子移動反応が、フラレンの曲率と近いおわん構造を有するバッキーボウルにのみ観測されることを見出している。また、含窒素ヘテロバッキーボウルの合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。これは窒素を含むバッキーボウルの初めての合成例になる。またそのボウル反転障壁が計算科学で予測された値と同程度の約 40 kcal/mol 程度であり、室温付近では反転は完全に抑えられていることも明らかにした。
- 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。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。マグネタイト/金コンポジットを水溶性高分子ポリビニルピロリドンで保護した擬均一系触媒が、アルコールの空気酸化反応に対して高い活性を示し、さらに磁石程度の弱い磁場によって容易に回収、再利用が可能であることを明らかにした。ポリビニルピロリドン保護金クラスターが、環状2級アミンの酸素化反応に対する高い触媒活性を示し、室温、空気中などの極めて穏やかな反応条件下、*N*-無保護ラクタムが高収率で得られることを見出した。昨年度から注目して検討している金-パラジウムなどの2原子系合金クラスターに関して、合金系でのみ進行する反応を探索した結果、Au/Pd系において、芳香族塩素化物とアリールボロン酸とのカップリング反応が水中、室温で進行し、さらにその反応メカニズムが、従来の鈴木-宮浦反応とは全く異なるものであり、炭素-ホウ素結合のメタセシス型反応が含まれていることを見出した。同条件ではAuまたはPd単独のクラスターをもちいても反応は全く進行しない。
- c) 当研究室によって既に開発されているパラジウムナノクラスター条件を用いたクロスカップリング反応が、ポリケトンポリマー合成に極めて有効であることを見出した。通常の鈴木-宮浦カップリングで用いられるパラジウムホスフィン錯体では低分子量の高分子しか得られないのに対し、当該条件を用いると、分子量が1万を超えるポリマーを調製できる。

B-1) 学術論文

- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Catalytic Activity of Gold Nanoclusters in Intramolecular Hydroamination of Alkenes and Alkynes with Toluenesulfonamide under Aerobic and Basic Conditions,” *J. Organomet. Chem.* **696**, 442–449 (2011).
- H. W. CHEN, A. MURUGADOSS, T. S. A. HOR and H. SAKURAI**, “Magnetically Recoverable Magnetite/Gold Catalyst Stabilized by Poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *Molecules* **16**, 149–161 (2011).
- D. VIJAY, H. SAKURAI and G. N. SASTRY**, “The Impact of Basis Set Superposition Error on the Structure of  $\pi$ - $\pi$  Dimers,” *Int. J. Quantum Chem.* **111**, 1893–1901 (2011).
- S. YUDHA S., R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Gold- and Gold-Palladium/Poly(1-vinylpyrrolidin-2-one) Nanoclusters as Quasi-Homogeneous Catalysts for Aerobic Oxidation of Glycerol,” *Tetrahedron Lett.* **52**, 2633–2637 (2011).
- P. PREEDASURIYACHAI, W. CHAVASIRI and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Cyclic Amines to Lactams Catalyzed by PVP-stabilized Nanogold,” *Synlett* 1121–1124 (2011).
- A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Chitosan-Stabilized Gold, Gold-Palladium, and Gold-Platinum Nanoclusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation of Alcohols,” *J. Mol. Catal. A: Chem.* **341**, 1–6 (2011).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMOTO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Aromatic Polyketones Bearing 1,1'-Binaphthyl-2,2'-dioxy Units through Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization,” *Chem. Lett.* **40**, 1445–1446 (2011).

B-3) 総説, 著書

- S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. Lett.* **40**, 122–128 (2011).
- T. TSUKUDA, H. TSUNOYAMA and H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” *Chem. –Asian J.* **6**, 736–748 (2011).
- H. TSUNOYAMA, Y. LIU, T. AKITA, N. ICHIKUNI, H. SAKURAI, S. XIE and T. TSUKUDA**, “Size-Controlled Synthesis of Gold Clusters as Efficient Catalysts for Aerobic Oxidation,” *Catal. Surv. Asia* **15**, 230–239 (2011).

B-4) 招待講演

- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” The Science Forum 2011, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Khon Kaen University, Khon Kaen (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, NANOTEC, Bangkok (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Chemistry of Buckybowls: Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Chiang Mai University, Chiang Mai (Thailand), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Colloidal nanogold as a catalyst for intramolecular heterocyclization under aerobic conditions,” 241st ACS National Meeting, Anaheim (U.S.A.), March 2011.
- H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” PERCH-CIC VII, Pattaya (Thailand), May 2011.

東林修平, 櫻井英博, 「バッキーボールにおけるキラリティ」シンポジウム「モレキュラーキラリティ2011」東京, 2011年5月.

**H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Mahidol University, Bangkok (Thailand), July 2011.

**H. SAKURAI**, “Homogeneous Nano-Sized Gold as a Unique Catalyst under Ambient Condition,” Department Seminar, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima (Thailand), September 2011.

**H. SAKURAI**, “Bimetallic Gold/Palladium Nanoclusters Catalyze the Suzuki-Miyaura-Type Reaction of Chloroarene at Room Temperature,” 14th Asian Vhemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

**H. SAKURAI**, “Synthetic Strategy to Construct  $C_3$  Symmetric Buckybowls, Bowl-Shaped Aromatic Compounds,” Department Seminar, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai (China), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, East China University of Science and Technology, Shanghai (China), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Unique Reactivity of Gold/Palladium Bimetallic Nanoclusters toward the Suzuki-Miyaura-Type Coupling Reaction,” 7th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Matrix Effect in the *quasi*-Homogeneous Nanogold Catalyst,” International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Kathmandu (Nepal), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Dongguk University, Seoul (Korea), November 2011.

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon (Korea), November 2011.

**H. SAKURAI**, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Ewha Women’s University, Seoul (Korea), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Pohang University of Science and Technology, Pohang (Korea), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Contribution to Nanoscience from Organic Synthesis: Nano(Bucky)bowls and Metal Nanoclusters,” Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejeon (Korea), October 2011.

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Institute of Materials Research and Engineering, Singapore (Singapore), November 2011.

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta (Indonesia), November 2011.

**H. SAKURAI**, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, University of Malaya, Kuala Lumpur (Malaysia), November 2011.

#### 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 (2008–2011).

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–2011年.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「錯体触媒化学」2011年後期.

## 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).

科研費基盤研究(B)「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」櫻井英博 (2011年–2013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 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<sub>3</sub>対称曲面 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、昨年度までで築いてきた基本的な方法論開発を終了し、ここ数年のうちに、およその成果は発表できると思われる。研究ステージはいよいよ合目的な分子デザインとその実践的合成へ移りつつある。外部研究者を中心とした物性評価に関する共同研究も順調に進み、そのフィードバックを基にした分子デザインが極めて重要である。また計算科学との協同も重要である。もちろん、合成化学は最先端の難しい領域に突入しており、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の現在の我々自身の興味は、多元素系の合金クラスターにシフトしつつある。合金クラスターの最大の魅力は、従来の常識を覆す新反応が見つかることであるが、分子研ならではの切り口として、本質的な反応過程を理解する努力をしていきたい。環境調和型触媒開発、バイオ分野への応用など、国際共同研究を中心としたプロジェクトも同時に進めて行く予定である。

毎年のことではあるが、合成化学は最終的には人材の確保が極めて重要である。今後も積極的に共同研究を進めていくと同時に、研究グループとしても人員の増強に努めていきたい。JENESYS プログラムは今年度で一旦終了となるが、後継プログラムや、JENESYS プログラムを通じてスタートした国際共同研究を充実させ、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) 量子効果素子回路の単一分子内集積化法の開拓
- b) 単一長鎖分子ワイヤの伝導特性の系統的解明
- c) 基板表面に設置した巨大分子系の実空間構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 本研究では、「単一巨大分子骨格内に量子効果素子回路をまるごと集積化」するための逐次精密合成プロセスの開拓を目指している。昨年度までに、単電荷トンネル素子の基本構成モジュール群 [トンネル接合, 静電接合, 量子井戸, 多端子型クーロン島, ワイヤ, アンカーユニット] が一通り揃ったので,今年度は素子構築に取りかかった。手始めは、三端子型の基本量子スイッチング素子である単電荷トンネルトランジスタである。その構成モジュール [トンネル接合 ×2, 静電接合 ×1, 三端子型クーロン島 ×1, ワイヤユニット] を逐次接合し, 単電荷トンネルトランジスタ構造を内蔵した大型分子 (サイズ: 8 nm × 3 nm, 分子量: 5,293) の合成に成功した。ついで、三端子型の単電荷タンススタイル構造を内蔵する分子 [トンネル接合 ×4, 静電接合 ×1, 三端子型クーロン島 ×1, ワイヤユニット] の合成にも成功した。さらに、4端子型の単電荷ポンプ構造を有する分子 [トンネル接合 ×3, 静電接合 ×2, 三端子型クーロン島 ×2, ワイヤユニット] の合成についてもほぼ完了している。
- b) 単一分子鎖レベルの電荷輸送特性の解明と制御法の開拓を 阪大・多田・山田 G と実施している。本年度は 特に「トンネル伝導からポーラロン伝導へと転移する境界鎖長領域 (5–6 nm)」近傍における伝導度の温度依存性を系統的に計測した。その結果を理論予想 (産総研・浅井 G) と比較検討することにより, 単一分子伝導の実態の解明を進めている。さらにその発展系として, 各種機能サイトを導入した長鎖分子ワイヤの伝導特性を評価するため, 発光中心や磁性中心を導入した長鎖分子鎖の合成を京大・田中 (一) G と実施した。
- c) 巨大分子系の「基板に設置した状態での分子形状」や「局所的電子構造 (特にトンネル/静電接合部分)」を個別分子レベルで解析するため, 走査プローブ顕微鏡を用いた研究を横浜・市立大の横山 G と実施している。真空蒸着が不可な大型分子の場合, 「孤立吸着分子の良質な試料」の作成が最初の難関となる。当研究室の分子群の場合, 一般的なパルスジェット法を用いても良質な試料を得るのは困難であったが, エレクトロスプレー法を用いることで良質な試料を再現性よく得られるようになった。現在, 120 nm 級 (被覆型チオフェン 288 量体, 分子量: 86,184) までの分子ワイヤについて, 単一分子の高分解能 STM 観測を達成した。今後, a) 項で合成した多端子系巨大分子について, 各種の局所分光法の適用を行う。

B-1) 学術論文

**SK. LEE, R. YAMADA, H. TADA and S. TANAKA**, "Mechanism of Electrical Conduction through Single Oligothiophene Molecules," *Funct. Mater. Lett.* **3**, 245–248 (2010).

## 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), 「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

二端子タイプの機能集積化巨大分子の合成については、おおそ目処が立ってきた。今後は、多端子系に研究の主眼を移すことになる。ますます、合成、単一分子物性計測、そして実験結果の理論解析は困難となるであろうが、実際には「普通では得られない非典型的なブツ」の合成を達成すると、そいつが「ほんの少しだけ前代未聞の指針」を教示してくれるので、なんとかなるものである。これは、ロールプレイングゲームで「モンスターとの戦闘を介して経験値を取得する」と同じ原理である(違つかも) 但し、リセットは効かないので要注意。はてさて、どこまで行けるか。行けるところまで行ってみよう。

## 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) 分子性伝導体や赤外線吸収色素への応用が期待されるジシアノピラジン環を含むジチオレート金属錯体の分子構造をX線結晶構造解析により決定した。その結果，アニオン分子はほぼ平面で，平面四配位型の配位構造を形成しており，層状にスタックしていることが明らかになった。
- b) 我々は，以前より，1,2,5-チアジアゾール環を含む化合物の結晶構造において，van der Waals半径の和より短い分子間S...N相互作用による二量体や分子テープなど興味ある分子集合体構造を見出してきた。しかしながら，このような分子間相互作用はこれまでにほとんど調べられていない。そこで，モデル化合物として1,2,5-チアジアゾール二量体を用いて量子化学的手法によりこの相互作用を詳細に検討した。その結果，S...N相互作用の引力は主に分散力であることを明らかにした。MP2法によるS...N相互作用の結合エネルギーは約1.7 kcal/molで，二量体の最適構造におけるS...N距離はほぼ実測値を再現した。

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，水素結合のみならず，ヘテロ原子間相互作用・C-H...π相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計，特に，格子状多孔性有機超分子構造体の構築に取り組みたい。また，ハロゲン原子と窒素原子あるいはπ電子系との間のノンコバレントな相互作用(C-X...N, C-X...π)は結晶工学上有用なツールとなり得る可能性を秘めているが，水素結合系と比較してその報告例は少ない。そこでこれを用いた分子集合体設計にも注

目している。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。最後に、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 タンパク質の構造機能相関の解明を目的とし, Aer2 タンパク質の X 線結晶構造解析を行った。アミノ酸配列から推定される Aer2 のドメイン構造は, N 末から HAMP, PAS, HAMP, MCP の各ドメインが連続していると考えられている。本年度の研究では, HAMP-PAS-HAMP ドメイン部分, および PAS-HAMP ドメイン部分の結晶構造解析に成功した。N 末および PAS ドメインの後方に存在する HAMP ドメインはそれぞれ, 三つおよび二つの HAMP ユニットが連結した poly-HAMP 構造を有している。HAMP ドメインと PAS ドメインは直線状に連結されており, 両者の間で直接的なタンパク質間相互作用は存在していないことが分かった。酸素センサーの本体として機能するヘムは, PAS ドメイン中に存在している。本研究において構造決定した Aer2 は, いずれの場合もシアン結合型である。ヘム鉄に配位した CN<sup>-</sup> には Trp283 が相互作用していることが分かった。シアン結合型を酸素結合型のモデルとして考えることができるとすれば, Aer2 に酸素が結合した場合には, ヘムに結合した酸素分子に Trp283 が水素結合しているものと推定される。Trp283L 変異体は, 安定な酸素結合型を形成しないことが分かった。このことから, Trp283 が酸素と水素結合を形成し, 酸素結合型 Aer2 の安定化に寄与しているというモデルは妥当なものであると考えられる。Trp283 は, PAS ドメインの下流に存在する HAMP ドメインとのリンカーに連結している PAS ドメインの最も C 末側の β シート中に存在している。したがって, ヘムに対する酸素分子の結合の有無, すなわち Trp283 と酸素間での水素結合の有無が, Trp283 のコンフォメーション変化を誘起し, そのコンフォメーション変化がダイレクトに C 末側 HAMP ドメインならびに MCP ドメインのコンフォメーション変化へと繋がることにより分子間シグナル伝達反応が進行しているものと考えられる。
- 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は, 乳酸菌中で過剰なヘムを感知し, ヘム排出に関与するタンパク質群の発現制御を行っている転写調節因子 HrtR (以前の名称では YgfC) タンパク質の X 線結晶構造解析を行うとともに, ヘム分子による HrtR の機能制御機構の解明を行った。HrtR はホモダイマーとして存在しており, その全体構造は, 転写調節因子 TetR ファミリーの構造に類似しており, N 末領域には DNA 結合ドメインを, C 末領域にはヘム結合ドメインを有していた。本研究では, ヘムを結合したホロ型, およびヘムを結合していないアポ型, 両方の構造を決定した。ヘムは, His72 および His149 を軸配位子として HrtR に結合し, 6 配位構造

を取ることが分かった。HtrR の標的 DNA 配列の同定にも成功し、アポ型 HtrR のみが標的 DNA に結合可能であることを明らかにした。標的 DNA と複合体を形成した HtrR にヘムを添加すると、HtrR が DNA から解離することが分かった。これらの結果と、X線結晶構造解析により得られた構造情報を総合し、ヘム分子による HtrR の機能制御分子機構の解明を行った。その結果、HtrR にヘムが結合することにより、HtrR ヘム結合ドメインの最も N 末側に存在しているヘリックス・ループ・ヘリック構造部分にコイル・ヘリックス転移が誘起され、さらにこの構造変化により DNA 結合ドメイン全体の相対配置が変化することにより HtrR の DNA 結合能が失われることを明らかにした。

#### B-1) 学術論文

**N. FUJIEDA, T. IKEDA, M. MURATA, S. YANAGISAWA, S. AONO, K. OKUBO, S. NAGANO, T. OGURA, S. HIROTA, S. FUKUZUMI, Y. NAKAMURA, Y. HATA and S. ITO**, “Post-Translational His-Cys Cross-Linkage Formation in Tyrosinase Induced by Copper(II)-Peroxo Species,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1180–1183 (2011).

**E. PINAKOULAKI, C. KOUTSOUPAKIS, H. SAWAI, A. PAVLOU, Y. KATO, Y. ASANO and S. AONO**, “Aldoxime Dehydratase: Probing the Heme Environment Involved in the Synthesis of the Carbon–Nitrogen Triple Bond,” *J. Phys. Chem. B* **115**, 13012–13018 (2011).

#### B-4) 招待講演

**S. AONO**, “Structure and function of oxygen sensor proteins adopting a heme-containing PAS domain as a sensor for aerotaxis control,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Jeju (Korea), March 2011.

**S. AONO**, “Biological Sensing and Signal Transduction Systems with a Heme,” 15th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC-15), Vancouver (Canada), August 2011.

青野重利, 「ヘムをシグナル分子とする生体機能制御の分子機構」第108回触媒学会, 北見, 2011年9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).

ノバルティス科学振興財団研究奨励金,「ガス分子により駆動される生体内シグナル伝達の分子機構解明」青野重利 (2010年).

野田産業科学研究所研究助成,「ヘムをシグナル分子とする*Lactococcus lactis*における遺伝子発現制御」青野重利 (2011年).

科研費挑戦的萌芽研究,「環境汚染物質検出用の高感度蛍光プローブを装備したホーミングセルの創製」青野重利 (2011年-2012年).

科研費基盤研究(B),「ガス分子による生体機能制御に関与するセンサータンパク質の構造と機能」青野重利 (2011年-2013年).

## C) 研究活動の課題と展望

当研究室では、酸素、一酸化炭素などの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。これらの研究に加え、本年度からはヘム分子がエフェクター分子として機能し、細胞内ヘム濃度の恒常性維持に関与している転写調節因子に関する研究にも取り組み始めた。本研究は、細胞中における遷移金属イオン濃度の恒常性維持機構の解明という、大きな研究目標への出発点ともいえる研究である。今後は、構造生物学的、ならびに生化学・分子生物学的な実験手法を活用し、ヘムを含む遷移金属イオンの細胞内濃度恒常性維持に関与するタンパク質群の構造機能相関解明を進めて行きたいと考えている。

## 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) モルテン・グロビュール状態オレイン酸複合体の抗腫瘍活性
- b) OspA のフォールディング機構
- c) ミニシャペロンの分子シャペロン活性とアミロイド形成
- d) GroEL/GroES 複合体の構造揺らぎと生物機能
- e) GroEL/GroES 複合体形成の熱力学的解析

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  $\alpha$  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  $\alpha$  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，安定なモルテン・グロビュール状態を形成する他の蛋白質 (イヌ乳リゾチーム，アポ・ミオグロビン， $\beta_2$  ミクログロブリン) とオレイン酸との複合体を作製し，それらの抗腫瘍細胞活性を調べた。その結果，作製した複合体は  $\alpha$  ラクトアルブミン - オレイン酸複合体と同様な抗腫瘍細胞活性を示した。モルテン・グロビュール状態の蛋白質とオレイン酸との複合体の抗腫瘍活性は，オレイン酸によりもたらされており，蛋白質部分はオレイン酸を選択的に腫瘍細胞に導く担体 (carrier) として働いていると考えられる。
- b) 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  $\beta$  シート領域を持つ特徴的な双ドメイン蛋白質であり， $\beta$  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。昨年蛍光と円二色性ストップフローを用いた解析から，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。これに基づいて N 末端と C 末端ドメインを単独でそれぞれ作製し，それらの巻き戻り過程を調べた。N 末端ドメイン単独ではアンフォールディング速度が加速し，安定性が減少していることが明らかになった。
- c) 大腸菌シャペロニン GroEL の頂上ドメインを遺伝子工学的に単離した蛋白質はミニシャペロンと呼ばれ，それ自身で独立に折り畳まる。ミニシャペロンは，天然条件下では， $\beta_2$  ミクログロブリンのアミロイド形成を抑制するなど，不完全ながらも分子シャペロンとしての働きを有する。しかし，ミニシャペロンの一次配列を Trovato 等が開発した PASTA で解析すると，アミロイド形成能の高い領域の存在することがわかった。そこで，チオフラビン T 結合に伴う蛍光測定，透過型電顕観察等の手法を用いて，さまざまな条件下でアミロイド形成を調べた。その結果，酸性条件下では，ミニシャペロン自身がアミロイド線維を形成することが明らかとなった。また，酸性条件下で  $\beta_2$  ミクログロブリンも共存させると，反応初期には  $\beta_2$  ミクログロブリンのアミロイドを抑制する分子シャペロンとしての働きも有するので，ミニシャペロンはそれ自身アミロイド形成能を持ちながら分子シャペロンとしても働く二面性を持っている。
- d) 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。昨年は，GroES 単独での H/D 交換反応を TROSY-NMR 法を用いて追跡した (20 mM KCl, 25 mM リン酸緩衝液, pH 6.5, 25 °C)。その結果，GroES 複合体のコア領域の交換反応は追跡できたが，モバイルループ領域は交換が速く追跡が不可能であった。交換速度の速いアミド水素の交換反応を解

析するため、天然条件下で水素交換反応を行った後、DMSO 停止 H/D 交換二次元 NMR 法と 920 MHz NMR 装置を用いて、各反応時間における残存アミド・プロトン強度を測定した。また、重水素化 DMSO 中の GroES の約 70 個のアミド水素の帰属を終えており、これらの帰属に基づいて各アミド水素の H/D 交換反応を解析している。

- e) ADP や ATP 等のヌクレオチド存在下では、GroEL は GroES と 1:1 の複合体を形成して分子シャペロンとしての完全な機能を発現する。しかし、GroEL と GroES の結合の熱力学パラメータについては、未だ十分に知られてはいない。<sup>15</sup>N 標識した GroES7 量体の二次元 HSQC NMR スペクトルは、GroES モバイルループにあるアミド水素の明確なクロスピークを示すが、ADP 存在下で GroEL と結合するとクロスピークが消失する。この性質を利用して、GroEL と GroES との結合の熱力学的解析を行っている。また、分子研に設置されている超高感度滴定型熱量計を用いた結合の熱力学的解析も合わせて行い、二次元 NMR を用いた結果と比較する。

#### B-1) 学術論文

**J. CHEN, K. MAKABE, T. NAKAMURA, T. INOBE and K. KUWAJIMA**, “Dissecting a Bimolecular Process of MgATP<sup>2-</sup> Binding to the Chaperonin GroEL,” *J. Mol. Biol.* **410**, 343–356 (2011).

**T. RATHNAYAKA, M. TAWA, T. NAKAMURA, S. SOHYA, K. KUWAJIMA, M. YOYODA and Y. KURODA**, “Solubilization and Folding of a Fully Active Recombinant *Gaussia* Luciferase with Native Disulfide Bonds by Using a SEP-Tag,” *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1814**, 1775–1778 (2011).

#### B-4) 招待講演

**A. MUKAIYAMA, K. MAKI, T. NAKAMURA, K. MAKABE, Y. GOTO and K. KUWAJIMA**, “Folding mechanism of  $\beta_2$ -microglobulin and its relationship to dialysis-related amyloidosis,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February–March 2011.

**T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. AIZAWA, K. KAWANO, M. DEMURA and K. KUWAJIMA**, “NMR and biological studies of anti-tumor complex between oleic acid and protein in the molten globule state,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February–March 2011.

**J. CHEN, K. MAKABE and K. KUWAJIMA**, “Dissecting a bimolecular process of ATP binding to the chaperonin GroEL,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February–March 2011.

**C. KOBAYASHI, T. OROGUCHI, M. IKEGUCHI, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. KUWAJIMA and S. SAITO**, “A theoretical study of unfolding pathway of canine milk lysozyme,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February–March 2011.

**K. MAKABE, S. KOIDE and K. KUWAJIMA**, “Structure and folding of a  $\beta$ -sheet rich model protein,” 3rd Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February–March 2011.

**K. KUWAJIMA**, “Molecular Mechanisms of the *Escherichia coli* Chaperonin Function,” The 3rd Asia Pacific Protein Association (APPA) Conference in conjunction with the 3rd Symposium of the Chinese Protein Society (CPS), Shanghai University, Shanghai (China), May 2011.

**K. KUWAJIMA**, “Molecular Mechanisms of the *Escherichia coli* Chaperonin Function,” The 11th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Korea Institute for Advanced Study (KIAS), Seoul (Korea), October 2011.

M. CHANDAK, "Dynamic structural fluctuation of free heptameric GroES studied by the use of hydrogen-exchange technique and 2D NMR," 総合研究大学院大学第8回生命科学リトリート, ヤマハリゾートつま恋, 掛川市, 2011年12月.

B-5) 特許出願

特願 2011-238611, 「球状蛋白質の準安定状態を用いた抗癌細胞作用のある分子の作成」桑島邦博, 中村敬, 真壁幸樹(大学共同利用機関法人自然科学研究機構) 2011年.

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 (2009-2010).

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 (2004-2011).

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 $\alpha$ 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。昨年の研究からモルテン・グロビュール状態を示す他の蛋白質、イヌ乳リゾチーム、アポミオグロビン、 $\beta_2$ ミクログロブリンなどでも、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の発現されることが明らかとなった。モルテン・グロビュール状態にある蛋白質は、オレイン酸を腫瘍細胞選択的に運ぶ担体として働いていると考えられる。この仮説が正しいならば、オレイン酸のみならず、抗がん剤をモルテン・グロビュール状態の蛋白質に結合させ、腫瘍細胞選択的にこれを導入することが可能と考えられる。今後このような観点からも研究に取り組みたい。既に、TROSY-NMR法とDMSO停止H/D交換二次元NMR法を用いて、遊離7量体GroESのH/D交換プロフィールを得ている。DMSO停止H/D交換二次元NMR法を用いることにより、GroEL/GroES複合体中のGroES部分の水素交換反応を追跡し、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・分子生物学的手法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) コピキチンが Lys48 を介して連結された重合体は、プロテアソームによるタンパク質分解の目印として機能している。これまで、Lys48 連結型のコピキチン 2 量体については、分子表面の疎水性領域がドメイン間相互作用により遮蔽された閉構造が主に形成されているものと報告されてきた。本研究では、試験管内酵素反応を工夫することによって調製した野生型コピキチン 2 量体と、2 つのイソペプチド結合を介して環状構造を形成したコピキチン 2 量体の立体構造解析を行った。コピキチンの単量体と環状 2 量体をそれぞれ開構造と閉構造のモデルとして、野生型 2 量体との NMR 化学シフトを比較した結果、Lys48 を介して連結された野生型コピキチン 2 量体の 75% は、pH7.0 において開構造を形成していることが示された。さらに、溶液 pH を下げるにつれて開構造の占める割合は増大し、pH4.5 では専ら開構造のみとなった。すなわち、Lys48 を介して連結されたコピキチン 2 量体は、従来考えられていたのとは異なり、水溶液中で疎水表面を露出した開構造を専ら呈していることが明らかとなった。
- b) 免疫グロブリン G (IgG) の Fc 領域には N 型糖鎖が結合している。この糖鎖上の  $\alpha$ 1,6 フコース残基を欠損させると、Fc $\gamma$  レセプター IIIa (Fc $\gamma$ RIIIa) に対する IgG-Fc の親和性が有意に増大し、その結果、NK 細胞を介した抗体依存性細胞障害活性 ADCC が劇的に向上することが示されている。我々は細胞外領域のみからなる可溶性 Fc $\gamma$ RIIIa (sFc $\gamma$ RIIIa) と Fc の非フコシル体の複合体の結晶構造を 2.2 Å 分解能で決定することに成功した。これにより、Fc と sFc $\gamma$ RIIIa の複合体は、タンパク質間相互作用のみならず、糖鎖とタンパク質の間の相互作用、さらには糖鎖同士の相互作用により安定化されていることが明らかとなった。しかしながら、Fc の糖鎖がフコシル化されると sFc $\gamma$ RIIIa の Asn162 糖鎖に対して立体障害を生じることが示された。このことが、フコースの除去に伴って IgG の Fc $\gamma$ RIIIa への親和性が増大し、ADCC 活性が向上することの理由の 1 つである。また、これまで我々は NMR 解析により、Fc 非フコシル体の Tyr296 はレセプター非存在下では複数のコンフォメーションをとっていることを示していたが、本研究で明らかにした複合体中では、Tyr296 の側鎖芳香環が sFc $\gamma$ RIIIa の糖鎖と Lys128 に挟まれるかたちで複合体の安定化に寄与していた。これに対して、フコシル化された Fc では、フコースが Tyr296 と分子内で相互作用してその動きを拘束しており、Fc と sFc $\gamma$ RIIIa との相互作用に対して抑制的にはたらくている。このこともフコースの除去に伴って Fc $\gamma$ RIIIa との親和性が向上する要因であると考えられる。本研究により、IgG の Fc 上のフコース残基は、糖鎖間の相互作用およびアミノ酸残基の運動性を制御することによって、ADCC 活性に劇的な影響を与えていることが示された。
- c) タンパク質の 4 次構造の動態を解明することは、その機能発現機構やサブユニット会合機構を理解するうえで重要である。我々は、タンパク質の重水素標識を利用した中性子小角散乱 (SANS) 法により、ホモオリゴマータンパク質のサブユニット交換の速度論解析を行う方法を開発した。具体的には、重水素標識を施したプロテアソーム  $\alpha$ 7 サブユニットのホモ 14 量体を調製し、これを非標識 14 量体と混合した後の SANS プロファイルの経時変化を追跡した。速度論解析の結果、交換可能なサブユニットはホモ 14 量体中で 2 つのみに限られ、それらのサブユニット交換は 2 段階の過程からなっ

ていることが示された。これまではプロテアソームの  $\alpha 7$  サブユニットは、ホモ 14 量体中で等価な構造をしているとみなされていたが、サブユニット交換の速度論解析からその 4 次構造の非対称性が浮かび上がってきた。本方法は今後様々なオリゴマータンパク質に応用可能であり、4 次構造の揺らぎに関する有用な知見をもたらすことが期待される。また、アミロイド  $\beta$  ( $A\beta$ ) がガングリオシド GM1 のクラスター上で  $\alpha$  ヘリックス構造から  $\beta$  構造へと転移する過程に関する構造的知見を得るため、NMR 法と真空紫外円二色法による構造解析を行った。これにより、 $A\beta$  が GM1 ミセル上に高密度に存在している条件下では、C 末端部での分子間相互作用を介した  $\beta$  構造形成が促されることが示された。

#### B-1) 学術論文

**M. YAGI-UTSUMI, K. MATSUO, K. YANAGISAWA, K. GEKKO and K. KATO**, “Spectroscopic Characterization of Intermolecular Interaction of  $A\beta$  Molecules Promoted on GM1 Micelles,” *Int. J. Alzheimer’s Dis.* **2011**, e925073 (8 pages) (2011).

**M. KANAGAWA, T. SATOH, A. IKEDA, Y. NAKANO, H. YAGI, K. KATO, K. KOJIMA-AIKAWA and Y. YAMAGUCHI**, “Crystal Structures of Human Secretory Proteins ZG16p and ZG16b Reveal a Jacalin-Related  $\beta$ -Prism Fold,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **404**, 201–205 (2011).

**N. SRIWILAIJAROEN, S. KONDO, H. YAGI, N. TAKEMAE, T. SAITO, H. HIRAMATSU, K. KATO and Y. SUZUKI**, “N-Glycans from Porcine Trachea and Lung: Predominant NeuAc $\alpha$ 2-6Gal Could Be a Selective Pressure for Influenza Variants in Favor of Human-Type Receptor,” *PLoS ONE* **6**, e16302 (8 pages) (2011).

**K. ASAMITSU, Y. HIBI, K. IMAI, A. F. B. VICTORIANO, E. KURIMOTO, K. KATO and T. OKAMOTO**, “Functional Characterization of Human Cyclin T1 N-Terminal Region for Human Immunodeficiency Virus-1 Tat Transcriptional Activation,” *J. Mol. Biol.* **410**, 887–895 (2011).

**Y. KAMIYA, S. YAMAMOTO, Y. CHIBA, Y. JIGAMI and K. KATO**, “Overexpression of a Homogeneous Oligosaccharide with  $^{13}\text{C}$  Labeling by Genetically Engineered Yeast Strain,” *J. Biomol. NMR* **50**, 397–401 (2011).

**S. YAMAMOTO, T. YAMAGUCHI, M. ERDÉLYI, C. GRIESINGER and K. KATO**, “Paramagnetic Lanthanide Tagging for NMR Conformational Analyses of N-Linked Oligosaccharides,” *Chem. –Eur. J.* **17**, 9280–9282 (2011).

**S. HANASHIMA, K. KATO and Y. YAMAGUCHI**, “ $^{13}\text{C}$ -NMR Quantification of Proton Exchange at LewisX Hydroxyl Groups in Water,” *Chem. Commun.* **47**, 10800–10802 (2011).

**M. SUGIYAMA, E. KURIMOTO, H. YAGI, K. MORI, T. FUKUNAGA, M. HIRAI, G. ZACCAI and K. KATO**, “Kinetic Asymmetry of Subunit Exchange of Homooligomeric Protein as Revealed by Deuteration-Assisted Small-Angle Neutron Scattering,” *Biophys. J.* **101**, 2037–2042 (2011).

**T. HIRANO, O. SERVE, M. YAGI-UTSUMI, E. TAKEMOTO, T. HIROMOTO, T. SATOH, T. MIZUSHIMA and K. KATO**, “Conformational Dynamics of Wild-Type Lys-48-Linked Diubiquitin in Solution,” *J. Biol. Chem.* **286**, 37496–37502 (2011).

**T. MIZUSHIMA, H. YAGI, E. TAKEMOTO, M. SHIBATA-KOYAMA, Y. ISODA, S. IIDA, K. MASUDA, M. SATOH and K. KATO**, “Structural Basis for Improved Efficacy of Therapeutic Antibodies on Defucosylation of Their Fc Glycans,” *Genes Cells* **16**, 1071–1080 (2011).

**H. YAGI, E. OHNO, S. KONDO, A. YOSHIDA and K. KATO**, “Development and Application of Multidimensional HPLC Mapping Method for O-Linked Oligosaccharides,” *Biomolecules* **1**, 48–62 (2011).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**Y. UEKUSA, M. KAMIHARA-ISHIJIMA, O. SUGIMOTO, T. ISHII, S. KUMAZAWA, K. NAKAMURA, K. TANJI, K. KATO, A. NAITO and T. NAKAYAMA**, “The study of catechin-phospholipid membranes interaction by solution and solid-state NMR spectroscopy,” *Proceedings of The 4th International Conference on O-CHA (Tea) Culture and Science (ICOS 2010)*, HB-P-28 (2011).

B-3) 総説, 著書

**K. KATO**, “Systematic structural analyses of glycoconjugates: NMR and sugar library approaches,” *高分子* **60**, 116 (2011).  
**O. SERVE, Y. KAMIYA and K. KATO**, “Redox-dependent chaperoning, following PDI footsteps,” in *Protein Folding*, E. C. Walters, Ed., NOVA Science Publishers, 489–500 (2011).

加藤晃一, 「920MHz超高磁場NMR装置を用いた神経変性疾患関連タンパク質の構造解析」*Nanotech Japan Bulletin*, **Vol. 4**, No. 2 (2011).

**Y. KAMIYA, M. YAGI-UTSUMI, H. YAGI and K. KATO**, “Structural and molecular basis of carbohydrate–protein interaction systems as potential therapeutic targets,” *Curr. Pharm. Des.* **17**, 1672–1684 (2011).

高橋禮子, 近藤幸子, 加藤晃一, 「多次元糖鎖マップ法とウェブアプリケーション“ GALAXY ”」*「生物薬科学実験講座 第4巻 糖質 II」糖タンパク質実験法* 川寄敏祐編, 廣川書店, 64–76 (2011).

矢木宏和, 加藤晃一, 「多次元HPLC マッピングによる糖タンパク質糖鎖の定量的プロファイリング」*「バイオ医薬品開発における糖鎖技術」* 早川堯夫, 掛樋一晃, 平林淳監修, シーエムシー出版, 242–252 (2011).

B-4) 招待講演

**K. KATO**, “Sugar–protein interaction systems as potential therapeutic targets,” 98<sup>th</sup> Indian Science Congress, Chennai (India), January 2011.

**H. YAGI, N. TAKAHASHI and K. KATO**, “Development of multi-dimensional HPLC mapping for N-glycans and its application for functional glycomics,” 98<sup>th</sup> Indian Science Congress, Chennai (India), January 2011.

**T. YAMAGUCHI, S. YAMAMOTO, M. ERDÉLYI, C. GRIESINGER and K. KATO**, “NMR conformational analysis of N-linked oligosaccharides by paramagnetic tagging,” 98<sup>th</sup> Indian Science Congress, Chennai (India), January 2011.

加藤晃一, 「抗体医薬の開発に向けた多次元HPLC法およびNMR法による糖鎖解析技術」*技術情報協会セミナー「バイオ / 抗体医薬品における特性解析技術と免疫原性評価法」* 東京, 2011年1月.

**K. KATO**, “Structural Glycomic Approaches to Molecular Recognition Events on Cell Surfaces,” IX<sup>th</sup> International Symposium on “Biochemical Roles of Eukaryotic Cell Surface Macromolecules,” Trivandrum (India), January 2011.

**K. KATO, H. YAGI, Y. KAMIYA, M. NISHIO, T. YAMAGUCHI, S. YAMAMOTO, M. YAGI-UTSUMI and T. MIZUSHIMA**, “A systematic approach to structural glycobiology,” Third Korea-Japan Seminar on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February 2011.

加藤晃一, 「複合糖質の構造生物学」*岡崎統合バイオサイエンスセンター10周年記念シンポジウム*, 岡崎, 2011年2月.

矢木真穂, 「ガングリオシドクラスターに結合したアミロイドβペプチドのNMR構造解析」*立命館グローバル・イノベーション研究機構「蛋白質のフォールディングおよびフォールディング病発症機構の解明のための統合研究」* セミナー, 草津, 2011年3月.

加藤晃一,「天然及び非天然変性状態にあるタンパク質のNMR 研究の実際」新学術領域研究「天然変性タンパク質の分子認識と機能発現」第二回若手育成講習会,大阪,2011年4月.

加藤晃一,「糖鎖によるタンパク質の運命と機能の制御」第27回日本DDS学会,東京,2011年6月.

加藤晃一,「Molecular mechanisms underlying neurodegenerative disorders as studied by NMR spectroscopy(NMR で探る神経変性疾患の分子メカニズム)」第8回原子・分子・光科学(AMO)討論会,東京,2011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関連の探査」新学術領域「揺らぎと生体機能」平成23年度合同班会議,夕張,2011年6月.

矢木真穂,加藤晃一,「ガングリオシドクラスターを舞台とするアミロイドβの構造転移と分子間相互作用」第11回日本蛋白質科学会年会,大阪,2011年6月.

矢木真穂,「GM1クラスターを舞台とするアミロイドβの重合開始機構」第12回若手NMR研究会,滋賀,2011年6月.

神谷由紀子,「糖タンパク質の細胞内運命決定機構の構造基盤」生化学若い研究者の会第3回名古屋支部セミナー,名古屋,2011年8月.

加藤晃一,「糖鎖が広げるタンパク質の世界」科学技術振興機構研究開発戦略センター俯瞰ワークショップ「構造生命科学」東京,2011年9月.

**K. KATO**, “Structural and molecular basis of carbohydrate-protein interaction systems as potential therapeutic targets,” The 31<sup>st</sup> Naito Conference: Glycan Expression and Regulation [II] Metabolites, Stress Response, Microdomains, and Beyond, Sapporo, September 2011.

**K. KATO**, “Conformational fluctuations of oligomeric proteins involved in the ubiquitin-proteasome system,” The 49<sup>th</sup> Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Himeji, September 2011.

**K. KATO**, “Structural and dynamics views of the ubiquitin-proteasome system,” The 11<sup>th</sup> KIAS Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), October 2011.

**K. KATO**, “A Systematic Approach for Structural Glycoproteomics,” The 23<sup>rd</sup> Annual Meeting of the Korean Society for Molecular and Cellular Biology, Seoul (Korea), October 2011.

**K. KATO, H. YAGI, T. YAMAGUCHI, S. YAMAMOTO, Y. KAMIYA and M. YAGI-UTSUMI**, “NMR analyses of carbohydrate-protein interaction systems as potential therapeutic targets,” Glycobiology Japan-Netherlands Joint Seminar 2011, Nagoya, October 2011.

**K. KATO**, “Structural views of functional and pathological roles of sugar chains,” The 71<sup>st</sup> Okazaki Conference on “New perspectives on molecular science of glycoconjugates,” Okazaki, October 2011.

**K. KATO**, “Structural views of biological functions of sugar chains,” Shenyang Pharmaceutical University Special Seminar, Shenyang (China), October 2011.

**M. YAGI-UTSUMI**, “Conformational transition and intermolecular interaction of amyloid β molecules promoted on GM1 clusters,” Shenyang Pharmaceutical University Special Seminar, Shenyang (China), October 2011.

西尾美穂,神谷由紀子,佐藤匡史,内海真穂,加藤晃一,「レクチンとカルシウム結合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」糖鎖科学名古屋拠点第9回若手のカフォーラム,岐阜,2011年10月.

**Y. KAMIYA**, “Molecular basis of glycoprotein-fate determination through interactions with intracellular lectins,” Global COE Mini-Symposium: Toward Systems Glycobiology “Biosynthesis and catabolism of glycoproteins,” Nagoya, November 2011.

加藤晃一,「多次元HPLC法およびNMR法による糖鎖解析技術」技術情報協会セミナー「抗体/バイオ医薬品における各種分析手法とバリデーション」東京,2011年11月.

加藤晃一,「IgGとFcγレセプターIIIの相互作用における糖鎖の役割」第9回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム,名古屋,2011年11月.

加藤晃一,「第3の生命鎖=糖鎖の分子科学」計算分子科学研究拠点第1回実験化学との交流シンポジウム,京都,2011年11月.

神谷由紀子,「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」2011年度特定領域「タンパク質の社会」全体班会議,大分,2011年11月.

#### B-6) 受賞,表彰

加藤晃一,日本薬学会奨励賞(2000).

神谷由紀子,特定領域研究「タンパク質の社会」全体班会議ポスター優秀賞(2008).

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).

加藤晃一,日本薬学会学術振興賞(2011).

矢木真穂,第11回蛋白質科学会年会若手奨励賞(2011).

山本さよこ,The International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance 2011 (ISNMR 2011) 若手ポスター賞(2011).

加藤晃一,第48回ベルツ賞(2011).

#### B-7) 学会および社会的活動

##### 学協会役員等

日本バイオイメージング学会評議員(1995-).

日本生化学会評議員(2002-).

日本糖質学会評議員(2003-).

日本核磁気共鳴学会評議員(2006-),理事(2008-2009).

NPOバイオものづくり中部理事(2008-).

日本蛋白質科学会理事(2010-).

##### 学会の組織委員等

The 71st Okazaki Conference "New perspectives on molecular science of glycoconjugates" 組織委員(2011).

##### 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-).

生物系特定産業技術研究支援センターイノベーション創出基礎的研究推進事業書類審査専門委員(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–).

*Glycobiology*, Editorial board member (2011–).

#### 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」2011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」2011年.

理化学研究所, 客員研究員, 2009年 4月–.

総合研究大学院大学統合生命科学教育プログラム, 「生体分子科学」2011年.

国立長寿医療研究センター認知症先進医療開発センター, 客員研究員, 2011年 4月–.

#### B-10) 競争的資金

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).

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

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

特定非営利活動法人バイオものづくり中部, 「糖鎖分科会」加藤晃一 (2005年–2006年).

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「揺らぎが機能を決める生命分子の科学」  
「NMRを利用したタンパク質および複合糖質の揺らぎの検出とその機能連関の探査」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(研究活動スタート支援)「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-2010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-).

科研費研究活動スタート支援「アミロイド線維末端の特異構造の解明に基づく線維伸長メカニズムの理解」矢木真穂(2011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受容体IIIaとの結合状態の構造解析」加藤晃一(2011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(2011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(2011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(2011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(2011年).

#### C) 研究活動の課題と展望

生命システムを構成する分子集団の原子レベルでのミクロな振る舞いが、一定の秩序のもとに自己組織化して細胞の活動を制御し、精神活動をはじめとする高次生体機能を発動する仕組みを統合的に理解することを模索する。そのために、生体高分子の局所的なダイナミクスへの摂動が、巨視的な構造・機能の変化へと展開する仕組みを解明するための、適切なモデル系の構築とアプローチ法の開発に力を注ぐ。特に、糖鎖が担う生命情報を解読するために、その分子動態を精密に解析するための分光学的実験手法を理論的アプローチと統合し、より複雑な糖鎖認識システムへと研究対象を拡張することを目指す。一方、生体分子の自己組織化のメカニズムを理解するために、アミロイド形成やプロテアソームの4次構造形成を対象として、新たな実験手法の開発を行いつつ、秩序ある分子集合体の構築原理を理解することを目指した研究を展開する。さらに、神経変性疾患のように、生命システムの秩序の破綻がもたらす病気のメカニズムの解明を目指した研究も一層推進する。

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) 高原子価ヘム酵素反応中間体の機能発現の分子機構の研究
- b) サレン錯体による混合原子価状態の電子構造の研究
- c) 白血球の抗菌に関わる酵素反応中間体の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高原子価鉄オキソ錯体は，さまざまな酸化反応に関わる金属酵素の活性種であると考えられている。例えばオキソ鉄4価ポルフィリン 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。オキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体は，不活性な炭化水素類を酸化できるため高い酸化還元電位を持っていると考えられてきた。しかし錯体の不安定性からその電気化学的特性は明らかになっていなかった。我々は，低温での電気化学測定を可能にするため，セルの開発を行った。その結果，さまざまなオキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体の電気化学測定に成功した。実験の結果，オキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体は，予想外に酸化電位が低いことがわかった。また，酸化還元電位から酸化反応の反応機構を詳細に解明することができた。
- b) サレン錯体は，合成の容易さやその物性の多様性から光学材料，磁性材料，不斉酸化触媒など広く利用されている。我々は，サレン錯体を用いて生体内の金属酵素や Jacobsen 触媒と呼ばれる不斉エポキシ化触媒の反応活性種や反応機構の研究を行ってきた。今回我々は，マンガン3価およびニッケル2価サレン錯体の一電子酸化生成物の研究を行った。その結果，金属イオンは酸化を受けず，配位子のサレンのフェノール基が一電子酸化を受けたマンガン3価およびニッケル2価サレンラジカル錯体を生成していることが見いだした。サレンは分子内に2つのフェノール基を有しているため，そこから生成したサレンラジカル錯体は混合原子価状態となる。混合原子価状態に由来する吸収を正しく帰属するため，非対称なサレン錯体を合成した。非対称サレン錯体を一電子酸化すると，先に記した対称サレン錯体と同様にサレンラジカル錯体を生成した。対象なサレンラジカル錯体の分光学的データと比較することにより混合原子価由来のピークを正確に帰属することができた。
- c) 生体内の白血球は，外部から細菌などが体内に侵入すると細菌を取り囲み，白血球中のミエロペルオキシダーゼという酵素が塩素イオンから次亜塩素酸を作り出し細菌を撃退している。ミエロペルオキシダーゼがどのようにして次亜塩素酸を作り出しているかは未解明である。これまでの研究で，酵素が過酸化水素と反応して，高原子価オキソヘム錯体を形成することが知られていて，これが塩素イオンを酸化して次亜塩素酸を合成していると考えられている。我々は，高原子価オキソヘム錯体のモデルとなるオキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体を合成し，塩素イオンとの反応を研究した。電子供与性の強いオキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体は塩素イオンを添加しても反応はまったく起こらないが，電子吸引性の強いオキソ鉄4価ポルフィリン カチオンラジカル錯体では塩素イオンと迅速に反応することを見いだした。反応生成物を解析した結果，オキソ鉄4価ポルフィリン錯体を生成していることがわかった。さらに反応過程を速度論的手法により研究を行った結果，反応中間体として鉄3価次亜塩素酸錯体を經由し，それがラジカル的に分解してオキソ鉄4価ポルフィリン錯体を生成していることを提案することができた。

B-1) 学術論文

**T. KURAHASHI and H. FUJII**, “One-Electron Oxidation of Electronically-Diverse Manganese(III) and Nickel(II) Salen Complexes: Transition from Localized to Delocalized Mixed-Valence Ligand Radicals,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8307–8316 (2011).

**A. TAKAHASHI, T. KURAHASHI and H. FUJII**, “Redox Potentials of Oxoiron(IV) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical Complexes: Participation of Electron Transfer Process in Oxygenation Reactions,” *Inorg. Chem.* **50**, 6922–6928 (2011).

**Z. CONG, T. KURAHASHI and H. FUJII**, “Oxidation of Chloride Ion and Subsequent Chlorination of Organic Compounds by Oxoiron(IV) Porphyrin  $\pi$ -Cation Radical Complexes,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 9935–9939 (2011).

B-4) 招待講演

**H. FUJII**, “ $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy of Heme-Bound Cyanide ( $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ ) in Ferric Heme Proteins,” 241<sup>st</sup> ACS National Meeting, Anaheim (U.S.A.), March 2011.

**H. FUJII**, “Functional Role of Unique Heme  $d_1$  in Nitrite Reduction by Heme-Containing Nitrite Reductase,” Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Jeju (Korea), February–March 2011.

藤井 浩, 「金属酵素による酸素活性化機構と酵素機能の関わり」山形大学, 山形, 2011年9月.

藤井 浩, 「金属酵素による酸素活性化機構と酵素機能の関わり」山手イブニングセミナー, 岡崎統合バイオサイエンスセンター, 岡崎, 2011年12月.

B-6) 受賞, 表彰

高橋昭博, 日本化学会学生講演賞 (2007).

高橋昭博, 第41回酸化反応討論会ポスター賞 (2008).

王 春蘭, 第44回酸化反応討論会ポスター賞 (2011).

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–.

山形大学大学院理学専攻化学研究科, 集中講義「物質生命化学特別講義」2011年9月8日–9日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「合成ヘムとミオグロビン変異体による亜硝酸還元酵素モデルの構築と反応機構の研究」藤井 浩 (2000年–2002年).

科研費基盤研究(B), 「単核非ヘム酵素反応中間体としての高酸化オキソ錯体の合成と反応性の研究」藤井 浩 (2002年–2004年).

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).

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).

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).

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(C),「高原子価マンガノキソ錯体の精密反応制御」倉橋拓也 (2011年-2015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～2011年3月31日)\* )

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<sub>2</sub>/Si 表面上および単原子ステップ TiO<sub>2</sub> 単結晶表面上に形成した脂質二重膜中での斜入射照明法による1分子追跡を行った。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<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub>(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を示された。
- b) 培養型プレーナーパッチクランプ法による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ばって素子開発を進める方針とした。プレーナーパッチクランプによる神経細胞ネットワークでの電流計測は世界的にも興味を集めているが成功例はまだない。成功させるためには，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。安定電極の開発と，両面エンボスによる細胞位置固定のマイクロパタン構造の形成により，安定動作のできる素子開発に成功した。レーザー刺激電流計測とカプサイシン刺激による TRPV1 チャンネル電流計測において，ホールセルモードでは，ピペットパッチクランプに匹敵する性能であることを確認した。

B-1) 学術論文

A. ANDO, H. UNO, T. ASANO, T. URISU and S. HAMAGUCHI, "Arrangement of PC12 Cells on a Silicon Chip via Extracellular Matrix (ECM) Layer Patterning by Atmospheric Pressure Plasmas," *Plasma Fusion Res.* **6**, 1306155 (4 pages) (2011).

A. ANDO, T. ASANO, T. URISU and S. HAMAGUCHI, "Micro-Pattern Formation of Extracellular Matrix (ECM) Layers by Atmospheric-Pressure Plasmas and Cell Culture on the Patterned ECMs," *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 482002 (5 pages) (2011).

R. TERO, G. SAZAKI, T. UJIHARA and T. URISU, "Anomalous Diffusion in Supported Lipid Bilayers Induced by Oxide Surface Nanostructures," *Langmuir* **27**, 9662–9665 (2011).

A. SUMINO, T. DEWA, T. TAKEUCHI, R. SUGIURA, N. SASAKI, N. MISAWA, R. TERO, T. URISU, A. T. GARDINER, R. J. COGDELL, H. HASHIMOTO and M. NANGO, "Construction and Structural Analysis of Tethered Lipid Bulayer Containg Photosynthetic Antenna Proteins for Functional Analysis," *Biomacromolecules* **12**, 2850–2858 (2011).

M. TAKEUCHI, Y. NAGAOKA, T. YAMADA, H. TAKAKURA and T. OZAWA, "Ratiometric Bioluminescence Indicators for Monitoring Cyclic Adenosine 3',5'-Monophosphate in Live Cells Based on Luciferase-Fragment Complementation," *Anal. Chem.* **82**, 9306–9313 (2010).

#### B-4) 招待講演

宇理須恒雄,「ナノメーシシ ナノテクの医療応用」S- 匠ナノメーシシプロジェクト終了報告会, くにびきメッセ国際会議場, 島根, 2011年 3月.

宇理須恒雄,「神経細胞ネットワーク素子の開発——ナノメーシシからの発想——」第60回高分子討論会, 岡山大学津島キャンパス, 岡山, 2011年 9月.

#### B-5) 特許出願

特願 2011-278445,「プレーナーパッチクランプ装置, 該装置用電極部及び細胞イオンチャンネル電流計測方法」宇理須恒雄, Wang Zhihong, 宇野秀隆, Obuliraju Senthil Kumar (独立行政法人科学技術振興機構) 2011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・自由電子レーザープロセス技術調査専門委員会委員 (1997–1999).

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

日本原子力研究所, 研究囑託 (1998.4–2002.3).

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

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

日本原子力研究所, 博士研究員研究業績評価委員 (1998–1999).  
佐賀県シンクロト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 23<sup>rd</sup>, 24<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup> Annual International Symposium on Microlithography, 論文委員 (1997, 1998, 1999).  
レーザー学会第19回年次大会プログラム委員 (1998–1999).  
レーザー学会第23回年次大会プログラム委員 (2002–2003).  
UK-JAPAN International Seminar, 組織委員長 (1999, 2000).  
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)コスモロジー研究振興財団第16回研究助成,「二酸化チタン上に形成した脂質二重膜への表面特性の影響およびUV  
照射効果」手老龍吾(2005年-2006年).
- (財)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

手老は2010年9月に豊橋技術科学大学に異動し,宇理須は定年後4月より名古屋大学に特任教授として異動した。異動後  
も分子科学研究所で進めていたテーマ,[A-2(a)(手老),A-2(b)宇理須]を引き続き研究をさせていただいております。分子  
研在籍中に発案し暖かくご支援いただいた研究テーマをより大きくたくましく育て,社会に還元することをめざします。

\* ) 2011年3月31日退職

2011年4月1日名古屋大学特任教授

## 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) 時間分解赤外分光法による古細菌型ロドプシンの光誘起構造変化の解明
- b) 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
- c) 全反射赤外分光法による  $Mg^{2+}$  輸送体 MgtE のイオン選択機構の解明
- d) 低収量生体試料の効率的な時間分解計測を可能にするマイクロ流体ミキサーの開発
- e) 体内時計の調節に関わる光受容タンパク質メラノプシンの機能発現機構の解明
- f) 各種イオンチャネルタンパク質の解析に向けた大量発現系の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 古細菌型ロドプシンは光駆動プロトンポンプとして機能するバクテリオロドプシンや塩化物イオンポンプであるハロロドプシンなどがあり, 最近ではオプトジェネティクス分野で利用が進んでいる光開閉チャネルであるチャンネルロドプシンなど, 細胞膜のイオン透過に重要な役割を果たすものが知られている。一方, これらのイオン輸送過程の分子機構はバクテリオロドプシン以外ではあまりよく分かっていないのが現状である。時間分解赤外分光計測を適用することでタンパク質の構造変化を解明することを目指した研究を進めている。今年度は, ハロロドプシンについて解析が進んでおり, 光反応中間体での構造変化をタンパク質骨格の amide A (N-H 伸縮) から明らかにした研究について論文執筆中である。
- b) 金ナノ粒子や金薄膜などを利用した表面増強分光法が近年着目を集めている。全反射赤外分光計測用のシリコンブリズム表面に ~10 nm 程度の厚みで金薄膜を形成させ, 膜タンパク質であるハロロドプシンの表面増強赤外分光計測を試みている。これまでに測定に最適な厚みが ~10 nm 程度であることを確認し, 金薄膜上へのハロロドプシンの固定を His タグと Ni-NTA との錯体形成を利用することで実現している。N 末および C 末に His タグを導入したハロロドプシンや  $\beta$  シート構造を欠落した変異体などを用いて増強赤外吸収バンドの帰属を進めている。
- c) MgtE は, 細胞内  $Mg^{2+}$  イオン濃度の恒常性維持に関わる膜輸送蛋白質であり,  $Mg^{2+}$  濃度依存的なゲート開閉により輸送活性調節を行っている。  $Mg^{2+}$  に対する MgtE の高いイオン選択性の分子機構を明らかにすることを目的として, 脂質二重膜に再構成した MgtE に対して,  $Mg^{2+}$  もしくは  $Ca^{2+}$  を含んだ緩衝液を交換することでイオン交換誘起赤外差スペクトルを全反射赤外分光法 (ATR-FTIR) を用いて測定を行っている。また, 変異体についても同様の測定を行うことで  $Mg^{2+}$  結合サイトの同定も行い, 加えて野生型に滴定実験を行うことで, 膜貫通ドメインに存在する  $Mg^{2+}$  結合サイトにおいては  $Mg^{2+}$  の方が  $Ca^{2+}$  よりも約 30 倍高い親和性を持っていることを明らかにした。
- d) 生体分子の分子機構を明らかにするためには, 刻一刻と変化するコンフォメーションを実時間観察することが重要である。しかし, 溶液の混合によって反応を開始する既存の方法では大量の試料を必要とするために対象にできる生体試料が限定されてしまう。そこで新規のマイクロ流体連続フローミキサーを装置開発室と共に開発し, 顕微分光法と組み合わせることによって, 試料の消費量を抑制した新規の計測系を構築している。現在, 蛍光分子が高效率で混合されていることを蛍光顕微鏡で確認しており, 蛍光標識した低収量生体試料 (特に膜蛋白質) の機能発現に伴うダイナミクスあるいは自己組織化の実時間観察へと展開していく予定である。
- e) 動物は外界の光情報を, 視覚のみならず体内時計の調節にも用いている。近年, メラノプシンという光受容タンパク質が, ヒトやマウスにおける体内時計の光による調節に関わることが明らかになった。しかし試料調製の困難さから

これまでメラノプシンがどのように光情報を受容し・伝達するのかは不明であった。今年度は比較的試料調製が容易な頭索類ナメクジウオのメラノプシンに対して、さらに試料調製を容易にするため、様々な変異を導入して発現量を上げる試みを行った。その結果、野生型と比べて10倍近くにまで発現量を上げることに成功した。現在、その変異体を用いて赤外分光解析に取り組むと共に、同じ変異をヒトやマウスのメラノプシンにも導入することを試みている。

- f) イオンチャネルは、様々な細胞特に神経細胞が機能するために重要な役割を果たす膜タンパク質である。近年様々なイオンチャネルの構造解析が爆発的に進展しているが、解析が進んでいないチャネルや詳細がわかっていないメカニズムが残されている。今年度は、各種哺乳培養細胞を用いて様々なイオンチャネルタンパク質の大量発現系を構築する試みを行った。その結果、光を受容してチャネルが開閉するチャネルロドプシンの各種変異体の中で、よく発現するものを見出すことに成功した。また、その機能不全が不整脈などにかかわるイオンチャネル KCNQ の発現系の構築にも現在取り組んでいる。

#### B-1) 学術論文

**Y. FURUTANI, T. MURATA and H. KANDORI**, “Sodium or Lithium Ion-Binding-Induced Structural Changes in the K-Ring of V-ATPase from *Enterococcus hirae* Revealed by ATR-FTIR Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2860–2863 (2011).

**A. NAKATSUMA, T. YAMASHITA, K. SASAKI, A. KAWANABE, K. INOUE, Y. FURUTANI, Y. SHICHIDA and H. KANDORI**, “Chimeric Microbial Rhodopsins Containing the Third Cytoplasmic Loop of Bovine Rhodopsin,” *Biophys. J.* **100**, 1874–1882 (2011).

**J. SASAKI, H. TAKAHASHI, Y. FURUTANI, H. KANDORI and J. L. SPUDICH**, “Sensory Rhodopsin-I as a Bidirectional Switch: Opposite Conformational Changes from the Same Photoisomerization,” *Biophys. J.* **100**, 2178–2183 (2011).

**T. KONUMA, T. KIMURA, S. MATSUMOTO, Y. GOTO, T. FUJISAWA, A. R. FERSHT and S. TAKAHASHI**, “Time-Resolved Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Folding Dynamics of Barnase,” *J. Mol. Biol.* **405**, 1284–1294 (2011).

**X. ZHANG, V. Q. LAM, Y. MOU, T. KIMURA, J. CHUNG, S. CHANDRASEKAR, J. R. WINKLER, S. L. MAYO and S. O. SHAN**, “Direct Visualization Reveals Dynamics of a Transient Intermediate during Protein Assembly,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **108**, 6450–6455 (2011).

#### B-3) 総説, 著書

**A. KAWANABE, Y. FURUTANI, K.-H. JUNG and H. KANDORI**, “An inward proton transport using Anabaena sensory rhodopsin,” *J. Microbiol.* **49**, 1–6 (2011).

古谷祐詞, 「全反射赤外分光法による膜タンパク質の構造機能相関研究の現状と展望」*化学と工業* **64**, 694–695 (2011).

**S. TAKAHASHI and T. KIMURA**, “Watching Dynamics of Events in Protein Folding in the Time Domain from Submilliseconds to Seconds: Continuous-Flow Rapid-Mixing Infrared Spectroscopy,” in *Protein Folding and Misfolding: Shining Light by Infrared Spectroscopy*, 91–116 (2011).

#### B-4) 招待講演

**Y. FURUTANI**, “FTIR Studies of Membrane Proteins,” The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program “Frontiers of Molecular Science—Life, Material, Energy, and Space,” Okazaki Conference Center, Okazaki, August 2011.

**Y. FURUTANI**, “Ion-binding-induced Structural Changes in Membrane Proteins Studied by ATR-FTIR Spectroscopy,” Third Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: —Experiments and Simulations, Lotte Hotel Jeju, Jeju (Korea), February 2011.

古谷祐詞,「イオン輸送タンパク質の分子科学」分子科学研究所 - 豊田中央研究所研究交流会, 豊田中央研究所, 長久手, 2011年6月.

古谷祐詞,「膜タンパク質のエネルギー変換および情報変換の分子機構」自然科学研究機構教育研究評議会(第28回)自然科学研究機構, 東京, 2011年6月.

**Y. FURUTANI**, “Ion-protein interactions studied by ATR-FTIR spectroscopy,” 14th Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), August 2011.

**Y. FURUTANI and T. KIMURA**, “Development of stopped-flow attenuated total reflection FTIR spectroscopy for detecting dynamic structural changes in ion transporters,” The 49th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan (Symposium), University of HYOGO, Himeji (Japan), September 2011.

**Y. FURUTANI**, “Stimulus-induced difference infrared spectroscopy for receptor and transporter proteins in cell membrane,” Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), October 2011.

**Y. FURUTANI**, “Stimulus-induced difference infrared spectroscopy for receptor and transporter proteins in cell membrane,” Henan University, Kaifeng (China), October 2011.

**Y. FURUTANI**, “Stimulus-induced difference infrared spectroscopy for receptor and transporter proteins in cell membrane,” 河南省物理学会第9次会員代表大会, Kaifeng (China), October 2011.

**Y. FURUTANI**, “Stimulus-induced difference infrared spectroscopy for receptor and transporter proteins in cell membrane,” College of Life Sciences Henan Normal University, Xinxiang (China), October 2011.

古谷祐詞,「偏光時間分解赤外分光法による高次分子システムではたらく水分子の構造変化解析への挑戦」特定領域研究「高次系分子科学」第12回ミニ公開シンポジウム, 松風園三谷温泉, 蒲郡, 2011年10月.

古谷祐詞,「赤外線でタンパク質内部の水素結合構造を語る」平成23年度生物構造学研究会「蛋白質中の水素・水分子の役割 - 中性子構造生物学の展望 -」テクノ交流館リコティ, 東海村, 2011年12月.

古谷祐詞,「赤外分光計測によるタンパク質研究の現状と未来」生物物理化学研究会シンポジウム「光といのち」名古屋工業大学, 名古屋, 2011年12月.

塚本寿夫,「光受容タンパク質ロドプシンの機能調節メカニズム」生化学若い研究者の会名古屋支部セミナー, 名古屋大学, 2011年8月.

#### 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

##### 学協会役員等

日本生物物理学会委員 (2010-2011).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2011).

日本物理学会領域12運営委員 生物物理 (2011-2012).

日本化学会東海支部代議員 (2011).

##### 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).

自然科学研究機構平成22年度「若手研究者による分野間連携研究プロジェクト」膜輸送蛋白質によるイオン選択・透過・輸送の分子科学」古谷祐詞(2010年).

自然科学研究機構平成23年度「若手研究者による分野間連携研究プロジェクト」イオンチャネル蛋白質のイオン認識および開閉制御の分子機構解明」古谷祐詞(2011年).

科学技術振興機構さきがけ研究「様々な光エネルギー変換系における水分子の構造・機能相関解明」古谷祐詞(2011年-2014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).

科研費若手研究(A)「低収量生体分子の時間分解計測を目指したマイクロ流体ミキサーの開発」木村哲就(2011年-2013年).

## C) 研究活動の課題と展望

イオン輸送タンパク質や受容体などの膜タンパク質の機能発現の分子機構解明を赤外分光法などの各種分光法によって解明することを目的に研究を進めている。本年度から特任助教の塚本博士が加わり、培養細胞を用いることでGタンパク質共役型受容体(GPCR)の一種であるメラノプシンの機能的発現系の構築に成功しつつある。また、イオンチャネルについても生理研の久保義弘教授らとの共同研究を進めている。助教の木村博士も若手研究(A)の支援を受けて、低収量生体試料の効率的な時間分解計測を可能にするマイクロ流体ミキサーの開発を本格化させている。来年度は、バクテリオロドプシンやハロロドプシンの時間分解赤外分光計測やMg輸送タンパク質MgtEのイオン結合部位の赤外分光解析などの結果を原著論文にまとめる。大学院生の郭浩が博士論文研究として進めている金薄膜による表面増強効果によるハロロドプシンの赤外分光解析についても研究結果をまとめる予定である。今後の課題としては、ストップフロー法による時間分解赤外分光計測系の最適化、顕微赤外イメージングによる生細胞の動態観察などがある。

## 錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 ( 教 授 ) ( 2000 年 4 月 1 日 着 任 )

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 完全水系メディア中での触媒反応
- b) 高機能ハイブリッド金属錯体触媒・金属ナノ触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒，ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさきがけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒（有機高分子 - 金属粒子のハイブリッド），メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体（無機担体 - 有機金属のハイブリッド），金属架橋高分子の自己集積触媒（架橋構造と触媒機能のハイブリッド）を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり，その物性，反応性を明らかとしつつある。なかでもピンサー錯体分子が自発的に集積することで形成する分子集合体の三次元高次構造に立脚した新しい触媒機能システムの開拓に注力しつつある。すなわち単一の錯体分子としては触媒活性を示さない（あるいは極めて低活性な）モノマー分子がベシクル等の高次構造を化学結合を介さない自己集積によって形成し，その高次構造アーキテクチャーによって初めて高度な触媒機能が駆動されるシステムの開発を進めている。

B-1) 学術論文

**Y. OE and Y. UOZUMI**, "Tandem Olefin Migration-Aldol Condensation in Water with an Amphiphilic Resin-Supported Ruthenium Complex," *Synlett* 787–790 (2011).

**G. HAMASAKA, T. MUTO and Y. UOZUMI**, "Molecular-Architecture-Based Administration of Catalysis in Water: Self-Assembly of an Amphiphilic Palladium Pincer Complex," *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 4876–4878 (2011).

**A. OHTAKA, R. KUROKI, T. TERATANI, T. SHINAGAWA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, O. SHIMOMURA and R. NOMURA**, "Recovery of In Situ-Generated Pd Nanoparticles with Linear Polystyrene," *Green Sus. Chem.* **1**, 19–25 (2011).

**Y. HIRAI and Y. UOZUMI**, "C–N and C–S Bond Forming Cross Coupling in Water with Amphiphilic Resin-Supported Palladium Complexes," *Chem. Lett.* **40**, 934–935 (2011).

**H. OHTA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, "Highly Active Copper-Network Catalyst for the Direct Aldol Reaction," *Chem. –Asian J.* **6**, 2545–2549 (2011).

**G. HAMASAKA, T. MUTO and Y. UOZUMI**, "A Novel Amphiphilic Pincer Palladium Complex: Design, Preparation and Self-Assembling Behavior," *Dalton Trans.* **40**, 8859–8868 (2011).

**H. OHTA, Y. YUYAMA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, “In-Water Dehydrative Alkylation of Ammonia and Amines with Alcohols by a Polymeric Bimetallic Catalyst,” *Org. Lett.* **13**, 3892–3895 (2011).

**S. M. SARKER, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA**, “A Highly Active and Reusable Self-Assembled Poly (Imidazole/Palladium) Catalyst: Allylic Arylation/Alkenylation,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **50**, 9437–9441 (2011).

#### B-4) 招待講演

魚住泰広, 「水中での触媒の有機化学合成」水科学ワークショップ「水を知る, 水を活かす, 水を創る」埼玉, 2010年12月.

**Y. UOZUMI**, “Asymmetric Suzuki-Miyaura coupling,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “Instantaneous cross-coupling using catalytic membrane-installed microchannel devices,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “Heterogeneous catalytic asymmetric synthesis in water with polymeric palladium complexes,” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U.S.A.), December 2010.

**Y. UOZUMI**, “New Aspects of Polymeric Palladium Catalysts,” A Mini Symposium of Homogenous Catalysis in Wuhan University, Wuhan (China), January 2011.

**Y. UOZUMI**, “Organic Reactions in Water with Polymeric Palladium Complexes,” Seminar to the Centre for Sustainable Chemical Processes, Durham (U.K.), March 2011.

**Y. UOZUMI**, “Water: As a Medium of Organic Transformations,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

**Y. UOZUMI**, “Efficient Organic Transformations in Water with Polymer-Supported Transition Metal Catalysts,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

**Y. UOZUMI**, “Catalytic Organic Transformation in Water,” The 14<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Bangkok (Thailand), September 2011.

魚住泰広, 「水中での有機分子変換を実現する高分子担持遷移金属触媒」第8回触媒相模セミナー, 神奈川, 2011年11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・サステイナブル・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).

コンピナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).

有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

#### 学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).

International Conference on Organic Synthesis 実行委員 (2002–2004).

IUPAC meeting “Polymer in Organic Chemistry 2006” 実行委員 (2004–2006).

OMCOS 14 組織委員 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007–).

#### 文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998–).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員 (2002–2006).

科学振興調整費審査委員 (2003–2004).

振興調整費「新機能材料開発に資する強磁場固体NMR」研究運営委員 (2004–2007).

#### 学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001–2002).

SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002–).

Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザー - 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ーボード (2010–).

The Chemical Record 編集委員 (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-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).

科学技術振興機構CREST研究,「反応媒体駆動原理の確立と革新的触媒プロセスの開発」魚住泰広(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の不斉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の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リガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

現時点では競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。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、2012年2月に終了予定である。一方、環境調和型触媒反応開発からの発展としてCRETS研究「元素戦略」に採択され課題研究が2011年10月から開始されている。独自に開発してきた触媒の固定化手法を利用する「元素循環戦略」、および水中触媒機能発現において確立しつつある不均一系による触媒の高活性システムを適用した「元素減量戦略」が柱となる課題研究となる。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-CREST, 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すべく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) 炭素 - 水素結合から CO<sub>2</sub> へのヒドリド供給によるギ酸生成。初めての再生可能有機ヒドリド試薬。
- b) Ru- アンミン錯体からのプロトン解離と共役した電子移動反応による Ru- アミノラジカル錯体生成と、その酸化体を活性種とする触媒的なアルコール酸化反応。
- c) NAD/NADH 型の酸化還元能を有する配位子を持つ単核 Ru 錯体の光誘起 2, 4, 6 電子還元反応。
- d) 水の 4 電子酸化反応による酸素発生の前段階としての酸素 - 酸素生成過程の検出に初めて成功。

B-1) 学術論文

**T. TERATANI, T. KOIZUMI, T. YAMAMOTO, K. TANAKA and T. KANBARA**, “Deprotonation/Protonation of Coordinated Secondary Thioamide Units of Pincer Ruthenium Complexes: Modulation of Voltammetric and Spectroscopic Characterization of the Pincer Complexes,” *Dalton Trans.* **40**, 1–8 (2011).

**T. WADA, J. T. MUCKERMAN, E. FUJITA and K. TANAKA**, “Substituents Dependent Capability of Bis(ruthenium-dioxolene-terpyridine) Complexes toward Water Oxidation,” *Dalton Trans.* **40**, 2225–2233 (2011).

**H. OZAWA, T. HINI, H. OHTSU, T. WADA and K. TANAKA**, “A New Type of Electrochemical Oxidation of Alcohols Mediated with a Ruthenium-Dioxolene-Amine Complex in Neutral Water,” *Inorg. Chim. Acta* **366**, 298–302 (2011).

**S. K. PADHI and K. TANAKA**, “Proton-Induced Dynamic Equilibrium between Cyclometalated Ruthenium rNHC (Remote N-Heterocyclic Carbene) Tautomers with an NAD<sup>+</sup>/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **50**, 5321–5323 (2011).

**S. K. PADHI and K. TANAKA**, “Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Cyclometalated Ru(II) Complexes Having a 3-Phenylbenzo[*b*][1,6]naphthyridine Ligand,” *Inorg. Chem.* **50**, 10718–10723 (2011).

B-4) 招待講演

**K. TANAKA**, “Currents Status and Future Prospects of Coordination Chemistry, Water Oxidation by Dinuclear Ru Complexes,” Okazaki, January 2011.

**K. TANAKA**, “Catalytic Evolution of O<sub>2</sub> through Coupling of Two Oxo Group Generated by Activation of Water Molecules on Ru Dimers,” The 3<sup>rd</sup> Japan-Korea Joint Symposium on Transition Metal Complexes, Okinawa, February 2011.

**K. TANAKA**, “Ruthenium-Polypyridyl Complexes Aimed at Light-to-Chemical Energy Converter,” The 18<sup>th</sup> Annual Meeting for Korean Society of Photoscience & International Symposium on Artificial Photosynthesis, Sogang University, Seoul (Korea), June 2011.

**K. TANAKA**, “Photo-Induced Multi-Electron Transfer and Water Oxidation Aimed to Build a Sustainable Society,” France-Japan Coordination Chemistry Symposium, Rennes (France), June–July 2011.

**K. TANAKA**, “Metal Complexes Aimed at Energy Conversion from Solar to Chemical one, and from Chemical to Electrical one,” The 3<sup>rd</sup> Asian Conference on Coordination Chemistry, New Delhi (India), October 2011.

#### 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–).

日本化学会錯体・有機金属ディビジョン主査 (2006–2010).

##### 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

自然エネルギーの固定・貯蔵・輸送に引き続いた他のエネルギー形態へのエネルギー変換反応の開発は持続性社会の形成にとって、最も合理的なアプローチだと思われる。その実現にとって二酸化炭素の多電子還元による触媒的な有機物生成は、第一のステップである。二酸化炭素は金属と $\eta^1$ -CO<sub>2</sub>付加体を形成すると、プロトン源存在下では速やかに金属-CO錯体を与える。一方、二酸化炭素還元条件下では金属-CO結合の還元的開裂が起こり、COが発生する。したがって、CO<sub>2</sub>由来の金属-CO結合を開裂させることなくC1源として有機合成を行うためには、再生可能な求核試薬の開発が必要不可欠である。我々は、その観点からNAD/NADH型の酸化還元能を有する金属錯体の開発を行い、再生可能な有機ヒドリド試薬合成を行っている。

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。

## 正岡重行(准教授)(2011年2月1日着任)

### A-1) 専門領域：錯体化学

### A-2) 研究課題：

- 金属錯体を触媒とする水の四電子酸化反応
- 安価な金属イオンを利用した水からの水素発生反応
- 金属錯体の界面集積化と機能開発

### A-3) 研究活動の概略と主な成果

- ルテニウム単核錯体を触媒とする水の四電子酸化反応の触媒反応機構を、紫外可視吸収スペクトルの経時変化の特異値分解および DFT/TDDFT 計算を駆使して解明した。その結果、触媒の3電子酸化体を經由した機構で反応が進行していることが判明し、さらにその3電子酸化体が酸素-酸素結合生成に重要な役割を果たしていることが分かった。
- 有機配位子上にプロトン授受サイトを有する金属錯体触媒を合成し、水溶液中におけるプロトン授受プロセスを制御することにより、水溶液中、高い水素発生触媒能を有する鉄錯体を作りだすことに成功した。これまでに、水素発生触媒として有意な活性が認められている金属錯体は、白金、ロジウムなどの貴金属を用いたものが主であったため、将来の実用化を考えると、安価でクラーク数の高い元素を用いた本研究成果は大きな進歩であるといえる。
- 生体膜などの自然界のナノ構造体にならい、本来相互作用を示さないルテニウム二核錯体に、対イオンとして水にも油にもなじむ性質をもつ脂質陰イオンを導入した。その結果、世界で初めて、本来並ぶことのない2種のルテニウム錯体が脂質陰イオンによって規則的に配列させられた超分子ナノ構造体が構築できた。

### B-1) 学術論文

**K. YAMAUCHI, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Stability of Pt(II)-Based H<sub>2</sub>-Evolving Catalysts against H<sub>2</sub> in Aqueous Solution," *Dalton Trans.* **40**, 12447–12449 (2011).

**K. KOBAYASHI, M. ISHIKUBO, K. KANAIZUKA, K. KOSUGE, S. MASAOKA, K. SAKAI, K. NOZAKI and M. HAGA**, "Proton-Induced Tuning of Metal–Metal Communication in Rack-Type Dinuclear Ru Complexes Containing Benzimidazolyl Moieties," *Chem. –Eur. J.* **17**, 6954–6963 (2011).

**M. HIRAHARA, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Syntheses, Characterization, and Photochemical Properties of Amidate-Bridged Pt(bpy) Dimers Tethered to Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Derivatives," *Dalton Trans.* **40**, 3967–3978 (2011).

**G. AJAYAKUMAR, M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI**, "Light-Induced Charge Separation and Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water using Ru<sup>II</sup>Pt<sup>II</sup>-Based Molecular Devices: Effects of Introducing Additional Donor and/or Acceptor Sites," *Dalton Trans.* **40**, 3955–3966 (2011).

**M. OGAWA, G. AJAYAKUMAR, S. MASAOKA, H.-B. KRAATZ and K. SAKAI**, "Platinum(II)-Based Hydrogen-Evolving Catalysts Linked to Multipendant Viologen Acceptors: Experimental and DFT Indications for Bimolecular Pathways," *Chem. –Eur. J.* **17**, 1148–1162 (2011).

### B-3) 総説, 著書

正岡重行,「水の四電子酸化とパラダイムシフト」*化学と工業* **64(11)**, 890 (2011).

正岡重行,「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」*化学経済* **9**, 65 (2011).

正岡重行,「高効率水酸化のための金属錯体触媒」*光触媒* **34**, 24–27 (2011).

吉田将己, 正岡重行, 酒井 健,「ルテニウム単核錯体を触媒とする水からの酸素発生反応」*有機合成化学協会誌* **69**, 370–378 (2011).

正岡重行,「“いいとこ取り”で酸素発生」*月刊「化学」* **66(1)**, 61–62 (2011).

### B-4) 招待講演

正岡重行,「人工光合成を志向した金属錯体化学」錯体化学若手の会中部東海地区勉強会, 名古屋工業大学, 2011年11月.

正岡重行,「金属錯体を触媒とする水の分解反応」第5回名古屋大学物質科学フロンティアセミナー, 名古屋大学, 2011年10月.

S. MASAOKA, “Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Aquaruthenium Complexes,” 3rd Asian Conference of Coordination Chemistry (ACCC-3), New Delhi (India), October 2011.

正岡重行,「高効率水酸化のための金属錯体触媒」光機能材料研究会第32回講演会, 東京大学駒場キャンパス, 2011年5月.

正岡重行,「金属錯体を触媒とする水の分解反応」日本化学会第91春季年会若い世代の特別講演会, 神奈川大学横浜キャンパス, 2011年3月.(震災のため講演会は中止)

正岡重行,「金属錯体を触媒とする水の分解反応」九州錯体化学懇談会第239回例会, 九州大学箱崎キャンパス, 2011年3月.

正岡重行,「金属錯体触媒を用いた人工光合成への挑戦」第10回化学・材料研究セミナー, 九州大学箱崎キャンパス, 2011年1月.

### B-6) 受賞, 表彰

正岡重行, 若い世代の特別講演会講演賞 (2011).

正岡重行, 第53回錯体化学討論会ポスター賞 (2003).

正岡重行, 日本化学会第83回春季年会学生講演賞 (2003).

### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会若手部会事務局 (2006).

錯体化学会若手部会九州支部世話人 (2006–2010).

学会の組織委員等

錯体化学若手の会夏の学校2008主催 (2008).

分子情報科学若手セミナー主催 (2006).

### B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究「光エネルギーと物質変換」領域,「水の可視光完全分解を可能にする高活性酸素発生触媒の創製」正岡重行 (2009年–2012年).

科研費若手研究(B),「水の分解反応に対する非貴金属系高活性金属錯体触媒の創製」正岡重行 (2009年–2010年).

科学技術振興機構重点地域研究開発推進プログラム「シーズ発掘試験 A(発掘型)」,「有機・無機複合型超高活性酸素発生錯体触媒の創製」, 正岡重行 (2009年).

九州大学教育研究プログラム・研究拠点形成プロジェクト,「混合原子価2核錯体を用いた量子セルオートマトン材料の開発」, 正岡重行 (2009年).

(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金第29回環境助成研究,「鉄-硫黄系金属錯体を用いた安価高活性水素発生触媒の創成」, 正岡重行 (2008年-2009年).

(財)日産科学振興財団環境研究助成,「水の完全光分解を実現可能とする高活性酸素発生触媒の創成」, 正岡重行 (2008年).  
科研費若手研究(B),「高度に組織化された球状水素発生触媒の創製」, 正岡重行 (2006年-2007年).

科研費特別研究員奨励費,「ナノスケールのd- $\pi$  複合共役電子システムの構築と分子デバイスへの応用」, 正岡重行 (2002年-2003年).

### C) 研究活動の課題と展望

エネルギー問題の解決は、人類が直面している最重要課題の一つである。本研究グループの目的は、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する次世代の科学技術「人工光合成」の達成に向けて、金属錯体化学の立場から貢献することである。具体的には、水を四電子酸化して電子を取り出す反応系の構築、可視光のエネルギーを用いて水などの小分子を効率良く活性化する手法の開拓、水中プロトンの活性化と反応性制御、水中ラジカル形成と反応性制御、水の光化学的活性化を促進するための特異反応場の構築、を主題として研究を進めている。以上の研究により構築された触媒システムの反応機構を詳細に解明し、新たな触媒設計へとフィードバックさせることを繰り返し、高機能触媒の創製を目指す。将来、人類がエネルギー問題から解放される社会の到来を夢見て、人工光合成研究の発展に専心している。