

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
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
2011.9. ~ 2012.8.	2012	266	59

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 ~ 2012 年 3 月 31 日)*)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 高周期元素の特性を利用した分子設計と反応
- b) 分子のサイズと形状を利用した分子設計と反応

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。
- b) 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，ナノグラフェン等のナノカーボン系を取り上げて，化学修飾あるいはドーピングによる機能化と伝導性を理論と計算あるいは実験と共同して明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "X-Ray Structures of $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2n}$ ($n = 40, 41, 42$): In-Depth Understanding of the Core-Shell Interplay in Carbide Cluster Metallofullerenes," *Inorg. Chem.* **51**, 746–750 (2012).

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, " $\text{Sc}_2@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$ vs. $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{3v}(8)\text{-C}_{82}$: Drastic Effect of C_2 Capture on the Redox Properties of Scandium Metallofullerenes," *Chem. Commun.* **48**, 1290–1292 (2012).

S. SATO, H. NIKAWA, S. SEKI, L. WANG, G. LUO, J. LU, M. HARANAKA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "A Co-Crystal Composed of the Paramagnetic Endohedral Metallofullerene $\text{La}@C_{82}$ and a Nickel Porphyrin with High Electronic Mobility," *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 1589–1591 (2012).

H. KURIHARA, X. LU, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA, "Chemical Understanding of Carbide Cluster Metallofullerenes: A Case Study on $\text{Sc}_2\text{C}_2@C_{2v}(5)\text{-C}_{80}$ with Complete X-Ray Crystallographic Characterizations," *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3139–3144 (2012).

X. ZHAO, W. -Y. GAO, T. YANG, J. -J. ZHENG, L. -S. LI, L. HE, R. -J. GAO and S. NAGASE, "Violating the Isolated Pentagon Rule (IPR): Endohedral Non-IPR C_{98} Cages of $\text{Gd}_2@C_{98}$," *Inorg. Chem.* **51**, 2039–2045 (2012).

H. -X. YEONG, S. -H. ZHANG, H. -W. XI, J. -D. GUO, K. H. LIM, S. NAGASE and C. -W. SO, "An Amidinate-Stabilized Germatrisilacyclobutadiene Ylide," *Chem. -Eur. J.* **18**, 2685–2691 (2012).

- S. KARTHIKEYAN and S. NAGASE**, “Origins of the Stability of Imidazole–Imidazole, Benzene–Imidazole, and Benzene–Indole Dimers: CCSDS(T)/CBS and SAPT Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 1694–1700 (2012).
- M. SAITO, Y. HASHIMOTO, T. TAJIMA, K. ISHIMURA, S. NAGASE and M. MINOURA**, “Molecular Structure of Dibenzo[*a,e*]pentalenen Anion Radical and its Electronic State,” *Chem. –Asian. J.* **7**, 480–483 (2012).
- Y. MAEDA, M. YAMADA, T. HASEGAWA, T. AKASAKA, J. LUO and S. NAGASE**, “Interaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with Amine,” *NANO* **7**, 1130001 (10 pages) (2012).
- H. KURIHARA, Y. IIDUKA, Y. RUBIN, M. WAELCHLI, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Unexpected Formation of a $\text{Sc}_3\text{C}_2@\text{C}_{80}$ Bisfulleroid Derivative,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4092–4095 (2012).
- T. AGOU, Y. SUGIYAMA, T. SASAMORI, H. SAKAI, Y. FURUKAWA, N. TAKAGI, J. -D. GUO, S. NAGASE, D. HASHIZUME and N. TOKITOH**, “Synthesis of Kinetically Stabilized 1,2-Dihydorodisilenes,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4120–4123 (2012).
- X. LU, T. AKASAKA and S. NAGASE**, “Soluble and Tubular Higher Fullerenes that Encapsulate Metals,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 2812–2814 (2012).
- R. QUHE, J. ZHENG, G. LUO, Q. LIU, R. QIN, J. ZHOU, D. YU, S. NAGASE, W. -N. MEI, Z. GAO and J. LU**, “Tunable and Sizable Band Gap of Single Layer Graphene Sandwiched between Hexagonal Boron Nitride,” *NPG Asia Materials* **4**, e6 (10 pages) (2012).
- N. KANO, A. FURUTA, T. KANBE, J. YOSHINO, Y. SHIBATA, T. KAWASHIMA, N. MIZOROGI and S. NAGASE**, “2,2’-Diborylazobenzenes with Double N–B Coordination: Control of Fluorescent Properties by Substituents and Redox Reactions,” *Eur. J. Inorg. Chem.* 1584–1587 (2012).
- C. A. CAPUTO, J. -D. GUO, S. NAGASE, J. C. FETTINGER and P. P. POWER**, “Reversible and Irreversible Higher-Order Cycloaddition Reactions of Polyolefins with a Multiple-Bonded Heavier Group 13 Alkene Analogue: Contrasting the Behavior of Systems with π – π , π – π^* and π – π^+ Frontier Molecular Orbital Symmetry,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7155–7164 (2012).
- M. SUZUKI, X. LU, S. SATO, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, T. TSUCHIYA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “Where Does the Metal Cation Stay in $\text{Gd}@C_{2v}(9)\text{-C}_{82}$? A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study,” *Inorg. Chem.* **51**, 5270–5273 (2012).
- C. XU, G. LUO, Q. LIU, J. ZHENG, Z. ZHANG, S. NAGASE, Z. GAO and J. LU**, “Giant Magnetoresistance in Silicene Nanoribbons,” *Nanoscale* **4**, 3111–3117 (2012).
- Z. D. BROWN, J. -D. GUO, S. NAGASE and P. P. POWER**, “Experimental and Computational Study of Auxiliary Molecular Effects on the Mechanism of the Addition of Hydrazines to a Low-Valent Germanium Complex,” *Organometallics* **31**, 3768–3772 (2012).
- X. LU, K. NAKAJIMA, Y. IIDUKA, H. NIKAWA, T. TSUCHIYA, N. MIZOROGI, Z. SLANINA, S. NAGASE and T. AKASAKA**, “The Long-Believed $\text{Sc}_2@\text{C}_{2v}(17)\text{-C}_{84}$ is Actually $\text{Sc}_2\text{C}_2@\text{C}_{2v}(9)\text{-C}_{82}$: Unambiguous Structure Assignment and Chemical Functionalization,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 5889–5892 (2012).
- Q. ZHENG, G. LUO, Q. LIU, R. QUHE, J. ZHENG, K. TANG, Z. GAO, S. NAGASE and J. LU**, “Structural and Electronic Properties of Bilayer and Trilayer Graphdiyne,” *Nanoscale* **4**, 3990–3996 (2012).

B-3) 総説, 著書

永瀬 茂, 「大きい分子の量子化学計算——多重結合分子と金属内包フラーレンを例として」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」日本化学会篇, 化学同人, 100–105 (2012).

Z. SLANINA, F. UHLIK, S. -L. LEE, T. AKASAKA and S. NAGASE, “Stability Computation for Fullerenes and Metallofullenes,” in *Handbook of Carbon Nano Materials*, F. D’Souza and K. M. Kadish, Eds., World Scientific, **Vol. 4**, pp. 381–429 (2012).

Y. MAEDA, T. AKASAK and S. NAGASE, “Endohedral Metallofullerene Functionalization,” in *Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications*, N. Tagmatarchis Ed., Pan Stanford Publishing, pp. 269–298 (2012).

B-4) 招待講演

永瀬 茂, 「実験とのインタープレイ」第22回神奈川大学シンポジウム(計算化学最前線)平塚, 2012年3月.

*) 2012 年 3 月 31 日退職

2012 年 4 月 1 日京都大学福井謙一記念研究センターシニアリサーチフェロー

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) 金属クラスターにおけるプラズモン励起の解明
- 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) 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，その一方で依然として個々の物性の理解と機能性量子デバイス開発の間には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を解明するためのナノ光応答理論の開発とその理論に基づく第一原理計算手法の開発を行い，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。本年度は，実在系ナノ構造体の電子・電磁場ダイナミクスを扱うための超並列計算プログラムの開発を中心に進め，京コンピュータ（神戸理研）において約 20 万コアの計算にも成功した。引き続き，ナトリウムクラスターや C_{60} 分子から構成されるナノ構造体の電子・電磁場ダイナミクスの計算を行った。
- 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）理論を開発してきた。本年度は，OCM 理論と有限温度密度汎関数理論を融合し，電極反応の解明を行った。
- c) プラズモンと呼ばれる電子の集団運動に対応する電子励起を持つプラズモニック物質が注目を浴びている。電子運動の集団性に起因してプラズモニック物質は極めて鋭敏な光応答特性を持ち，様々な光学過程の増感剤として働くことが期待されている。本研究課題では，ナトリウムクラスターにおける電子の集団ダイナミクスを時間依存密度汎関数理論に基づく電子ダイナミクス法によって追跡し，遷移密度に基づく集団性指標を用いて集団性の発現機構を定量的に明らかにした。また，ピラジン分子をナトリウムクラスターに吸着させると，クラスターのプラズモン励起によってピラジン分子のラマン散乱が著しく増強されることを見出した。従来のナノ粒子に対するプラズモン増強機構の議論では，増強度の振動モード依存性を説明できなかったが，分子振動とプラズモンに対応する電子ダイナミクスの相関の観点から明かな説明を与えることにも成功した。
- d) 金ナノクラスターや金・銅複合ナノクラスターの電子物性の研究を，国内外の実験グループと共同で行った。より具体的には，金クラスターへの銅原子ドーピングやリガンドの変化に対するクラスターの安定性に関する詳細な研究を行った。

B-1) 学術論文

A. DAS, T. LI, K. NOBUSADA, Q. ZENG, N. L. ROSI and R. JIN, “Total Structure and Optical Properties of a Phosphine/Thiolate-Protected Au₂₄ Nanocluster,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20286–20289 (2012).

W. KURASHIGE, M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI, “Ligand-Induced Stability of Gold Nanoclusters: Thiolate versus Selenolate,” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2649–2652 (2012).

M. NODA, T. YASUIKE, K. NOBUSADA and M. HAYASHI, “Enhanced Raman Spectrum of Pyrazine with the Aid of Resonant Electron Dynamics in a Nearby Cluster,” *Chem. Phys. Lett.* **550**, 52–57 (2012).

Y. NEGISHI, K. MUNAKATA, W. OHGAKE and K. NOBUSADA, “Effect of Copper Doping on Electronic Structure, Geometric Structure, and Stability of Thiolate-Protected Au₂₅ Nanoclusters,” *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 2209–2214 (2012).

Y. NEGISHI, K. IGARASHI, K. MUNAKATA, W. OHGAKE and K. NOBUSADA, “Palladium Doping of Magic Gold Cluster Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄: Formation of Pd₂Au₃₆(SC₂H₄Ph)₂₄ with Higher Stability than Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄,” *Chem. Commun.* **48**, 660–662 (2012).

B-3) 総説，著書

安池智一, 「開放系電子状態理論の開発と応用：界面分子の光励起過程研究に向けて」分子シミュレーション研究会誌アンサンブル **14**, 6 (2012).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Near-Field Excitation in Nanostructure Arrays: Electron and Electromagnetic Field Fully-Coupled Dynamics,” The 2nd Sweden-Japan Workshop on Nanophotonics and Related Technologies, Kista (Sweden), June 2012.

K. NOBUSADA, “Near-Field Excitation Dynamics in Nanostructures: Nonuniform and Self-Consistent Light Matter Interaction,” Material Simulation in Petaflops era 2012, ISSP, Kashiwa (Japan), July 2012.

信定克幸, 野田真史, 「超並列計算に向けた電子・電磁場ダイナミクス法のプログラム開発」先駆的計算科学に関するフォーラム2012(京コンピュータ利用に向けた分子科学分野での取り組み)九州大学情報基盤研究開発センター, 2012年2月.

信定克幸, 「近接場光ナノ空間反応場形成と光エネルギー変換」TCCI第2回実験化学との交流シンポジウム, 京都大学福井謙一記念研究センター, 2012年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域1(原子・分子分野)世話人(2003–2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員(2005–2006).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員(2006–2008).

理論化学討論会第3期世話人(2009–).

次世代スーパーコンピュータ戦略プログラム 運営委員会委員, 戦略課題小委員会(第2部会)委員, 人材育成・教育小委員会委員(2011–).

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).

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–.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「構造分子基礎理論」2012年7月23日–25日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット，拠点准教授，2012年9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–).

第1回理学未来潮流グラント，「有限少数多体系における特異な現象の発見とその解釈」信定克幸 (2001年–2002年).

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

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

科研費若手研究(B)，「表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用」安池智一 (2007年–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

半導体シリコンに代表される電子デバイスではなく，光と電子のダイナミクスに起因する光・電子機能性を持ったデバイスは，次世代量子デバイス候補の一つになると期待できる。我々のグループでは，ナノ分子構造体を持つ合成柔軟性と高機能多様性発現の可能性に注目し，理論的・計算科学的な観点から光・電子機能性量子デバイスの開発を行うことを目標としている。そのためには，双極子近似に基づく従前の光応答理論を超えたナノ光応答理論の構築と，実在系ナノ分子構造体を扱う為の大規模計算プログラムの開発が必須である。これらの理論と計算科学的手法を用いて，ナノ分子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，広帯域・高効率太陽光エネルギー変換，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す。また，より実在系に近い物質系を対象とするためには，スーパーコンピュータを積極的に利用した超並列数値計算的研究への展開も極めて重要な研究課題である。一方，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きている。実在系ナノ構造体の量子散逸の理論は，現状ではほとんど開発されていない。この現状を踏まえ，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・電磁場・核ダイナミクスの研究も進めている。

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 光合成系 II 酸素発生中心への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは「電子と電子との複雑な多体相互作用の複雑な量子効果」を根源とする化学現象や化学反応をターゲットに，その高精度な分子モデリングを可能とするような量子化学的な手法開発を目指している。特に着目するのは，多重化学結合と解離，ナノグラフェン，有機磁性体，生体反応中心などの共役分子の光化学・スピン物性，金属化合物の凝縮重電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その解明は大変興味を持たれている一方で，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題（多参照問題）である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は，原子間スケールで凝縮退した電子状態に由来する強い電子相関効果であり，この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し，既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。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，Cr₂ 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) 光合成系 II 酸素発生中心における水分解反応は Kok サイクルと呼ばれる光照射に合わせた反応サイクル「S₀ → S₁ → S₂ → S₃ → S₄ (→ S₀)」に沿って起こるとされており，反応中心の Mn₄Ca クラスターは各ステップで Mn 酸化数を変化させ，最終的に水を分解するのに必要な電位を蓄えると予測される。ゆえに各ステップにおける Mn イオンの酸化状態の同定は反応機構を推測する上で重要な要素であり，XANES，XES や EPR，ENDOR などの分光実験と他の実験事実との相補的解析により様々な考察がなされてきたが，複数の同種金属が存在する事によりスペクトルが複雑になりその同定には曖昧さが残る。よって多配置理論を用いた量子化学計算により任意の構造における Mn イオンの個々の酸化状態の決定を行う。また，2011 年に光合成系 II の X 線結晶解析が 1.9 Å の高分解能で達成されたことにより，酸素発生中心における水分解反応機構の解明は急速な進展を見せている。しかし，X 線回折により得られた構造（XRD 構造）は EXAFS から予測された構造とは結合長など大きく異なる部分があり，密度汎関数理論から予測された構造（QM/MM 構造）が後者を支持した事や，以前から Mn₄Ca クラスターの X 線回折測定では X 線照射ダメージにより Mn が 2 価へと還元され構造歪みを伴う可能性が指摘されていたことから，その構造の妥当性は未だ議論となっている。以上の背景から，本研究ではマンガンの 3d 軌道と架橋酸素の 2p 軌道の計 35 軌道からなる活性軌道空間内の多配置効果を考慮した DMRG-CASSCF 法により Mn₄Ca クラスターの高精度な波動関数を計算し個々の Mn の酸化状態の解析を

行った。また分光実験により同定され、現時点で正しいとされる S1 中間状態の酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現するか否かを指標とした構造の妥当性の検討を行った。解析の結果、QM/MM 構造における基底状態は妥当な酸化状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) を再現したのに対し、XRD 構造においては O9,10 から Mn_{4,5} への電荷移動状態 (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4III} Mn^{5II}) が基底状態となった。励起状態計算をあわせて行った結果、この電荷移動状態は QM/MM 構造において基底状態より約 30 kcal/mol 高いエネルギーを持つ励起状態として存在することが確認され、参照となる (Mn^{2III} Mn^{3IV} Mn^{4IV} Mn^{5III}) とは明らかに異なる電子状態である事が示された。

B-1) 学術論文

T. YANAI and T. SHIOZAKI, “Canonical Transcorrelated Theory with Projected Slater-Type Geminals,” *J. Chem. Phys.* **136**, 084107 (9 pages) (2012).

T. YANAI, Y. KURASHIGE, E. NEUSCAMMAN and G. K.-L. CHAN, “Extended Implementation of Canonical Transformation Theory: Parallelization and a New Level-Shifted Condition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 7809–7820 (2012).

W. MIZUKAMI, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “More π Electrons Make a Difference: Emergence of Many Radicals on Graphene Nanoribbons Studied by Ab Initio DMRG Theory,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 401–407 (2012).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Density Matrix Renormalization Group and Associated Dynamic Correlation Methods: Theory and Applications,” The XIVth International Congress of Quantum Chemistry, Boulder (U.S.A.), June 2012.

柳井 毅, 「密度行列繰り込み群法を用いた量子化学計算」研究室セミナー, 日本原子力研究開発機構町田研究室, 2012 年 1 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」2012 年 7 月 23 日–25 日.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「実在系の分子理論」柳井 毅 (2008 年度–2010 年度).

科学技術振興機構CREST 研究,「マルチスケール・マルチフィジックス現象の統合シミュレーション」柳井 毅, 研究分担 (2008年度-2009年度).

科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 π 共役系の強相関的な多電子励起状態の解析法と応用」柳井 毅 (2009年度-2011年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は,多参照な電子状態(電子が強く相関する状態)であり,理論的な取り扱いにはチャレンジな問題(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,いまだ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 ~ 2012 年 3 月 31 日)^{*}

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および揺らぎに関する研究
- 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きた。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) ATP 加水分解反応から出てくるエネルギーの物理的起源：ATP 加水分解反応によって作り出されるエネルギーが生命体の活動の源泉になっていることは良く知られているが，ATP がどのようにしてエネルギーを作り出すかということについては，40 年以上にもわたって生物物理あるいは生化学の分野で大きな論争が繰り広げられてきた。その論争の一方の側の主張は「ATP は自分自身の化学結合の中に大きなエネルギーを蓄えている」という考え，すなわち「ATP 高エネルギー」説である。この主張の主役は量子化学者達であった。一方，多くの実験科学者達は，その物理的起源として，水和自由エネルギーが大きく関わっていることを主張してきた。そのうちの一人，P. George 教授は ATP のモデル物質として量子化学計算でも使われるピロリン酸（二リン酸）を対象にその加水分解反応前後の水和自由エネルギーを実験的に決定し，その4つの解離状態（リン酸からプロトンがとれて負の電荷を持った状態）のどの状態についても，反応前の物質の方が反応後の物質よりも 7~8 キロカロリー高い自由エネルギー状態にあることを証明した。そして，その結果から，ATP が作り出すエネルギーは「反応前後の分子の水和自由エネルギーの差」に起因するという主張を行ったのである。不幸なことに，George 教授の主張は量子化学の「権威」の前に否定され，現在にいたるまで，「ATP 高エネルギー」物質説が定説として生物や生化学の教科書で紹介されてきた。

我々は本研究において，これまで平田グループで開発してきた 3D-RISM/SCF 理論を用いて，この問題に挑戦した。すなわち，ピロリン酸の加水分解反応前後の結合エネルギー（電子状態変化に伴うエネルギー変化）および水和自由エネルギー変化を 3D-RISM/SCF 理論を用いて計算し，下記の結果および結論を得た。

3D-RISM/SCF による計算結果は，ピロリン酸の4つの解離状態に関して，ほぼ，定量的に George 教授の実験結果と一致し，ATP が作り出すエネルギーは「反応前後の分子の水和自由エネルギーの差に起因する」という George 教授の

結論を支持している。

真空中での量子化学計算の結果は、4つの解離状態で全く異なっており、中には、エネルギーを作り出すどころか、反応が起きるためには大量のエネルギーを必要（吸熱反応）とする場合もある。この結果は「ATP 高エネルギー物質」説を完全に否定している。[*J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2239 (2012) に既報]

- b) GPU を使った 3D-RISM/RISM プログラムの高速化：我々が開発した 3D-RISM/RISM 理論は、現在、AMBER や GAMESS などのスタンダードな分子科学計算パッケージに組み込まれ、分子科学分野に大きな影響を与えているだけでなく、MOE という医療、創薬関係のパッケージに組み込まれ、実際の創薬の現場における応用の期待が高まりつつある。しかし、現在の 3D-RISM/RISM の計算速度は大量（10 万規模）の薬剤候補化合物を短時間にスクリーニングするほど高くない。（K-computer を全ノード使えば、1 万の化合物のスクリーニングをおそらく 1 時間以内に終了することができると思われる。）従来のワークステーションのように誰でもアクセスできる高性能マシンで性能を発揮する 3D-RISM/RISM プログラムを開発する必要がある。「誰でもアクセスできる高性能マシン」として、現在、最も大きな期待を集めているのが、GPU（Graphics Processing Unit）というマシン（正確には、ワークステーションなどに組み込んで使う「加速演算素子」のようなもの）であり、我々は本研究において、3D-RISM/RISM プログラムの GPU 版を開発した。[*J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3015 (2012) に既報]

B-1) 学術論文

D. SINDHIARA, N. YOSHIDA and F. HIRATA, “Placevent: An Algorithm for Predicting of Explicit Solvent Atom Distribution—Application to HIV-1 Protease and F-ATP Synthase,” *J. Comput. Chem.* **33**, 1536–1543 (2012).

Y. MARUYAMA and F. HIRATA, “Modified Anderson Method for Accelerating 3D-RISM Calculations Using Graphics Processing Unit,” *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3015–3021 (2012).

J. HONG, N. YOSHIDA, S.-H. CHONG, C. LEE, S. HAM and F. HIRATA, “Elucidating the Molecular Origin of Hydrolysis Energy of Pyrophosphate in Water,” *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 2239–2246 (2012).

B-3) 総説，著書

平田文男, 「新しい分子統計力学・統計的動力学記述法」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」第 7 章, 化学同人 (2012).

吉田紀生, 丸山 豊, 清田泰臣, 今井隆志, 平田文男, 「水と生体分子のハーモニー」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」第 15 章, 化学同人 (2012).

B-4) 招待講演

F. HIRATA, “From Statistical Mechanics of Liquids to Biomolecular Science,” Lecture in “Sokendai Asian Winter-School,” Okazaki Conference Center, January 2012.

F. HIRATA, “From Statistical Mechanics of Liquids to Biomolecular Science,” Lecture in “Protein Folding Winterschool,” High1 Resort, Jeongseon-gun (Korea), February 2012.

F. HIRATA, “Exploring life phenomena with a statistical mechanics of molecular liquids,” The International Conference on Statistical Mechanics of Molecular Liquids: From Water to Biomolecules, Okazaki Conference Center, February 2012.

平田文男, 「溶液化学で解き明かす生命現象の不思議」電気化学会第 79 回大会シンポジウム「溶液化学の新しい展開」アクトシティ浜松, 2012 年 3 月.

B-6) 受賞, 表彰

平田文男, 日本化学会学術賞 (2001).
佐藤啓文, 日本化学会進歩賞 (2002).
鄭 誠虎, 日本物理学会若手奨励賞 (2008).
清田泰臣, 溶液化学シンポジウムポスター賞 (2010).
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).

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).
Journal of Molecular Liquids, Editor-in-Chief (2012–).

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 (2006–2012).

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–2012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–2013年).

*) 2012 年 3 月 31 日退職

2012 年 4 月 1 日立命館大学生命科学部客員教授

米 満 賢 治 (准教授) (1996 年 2 月 1 日 ~ 2012 年 3 月 31 日)^{*}

A-1) 専門領域：物性理論

A-2) 研究課題：

- a) 集積型金属錯体の電荷分離相と電荷均一相の振動状態に対する分子内電子励起効果

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光誘起相転移の前駆となる過渡状態は平衡状態から大きく離れている。したがって、過渡的な分子の価数を予測するときに、分子の価数に敏感な電子励起を観測するのと、分子振動の振動数を測定するのでは、平衡状態で得られた経験則を使う限り、異なる結果を導いてしまう。超高速変化の初期過程では断熱ポテンシャルに沿って運動は起こらず、電子状態と振動状態の個別の情報と相関の解析が重要である。この観点から $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ の電荷分離相とモット・ハバード相における、振動状態とその光誘起時間変化を調べた。電子相を説明するには、二量体を単位とすれば十分である。しかし、電子相によって異なる分子振動の振動数を説明するには、分子内の軌道自由度に由来した電子励起による分子振動のソフト化を考える必要がある。二量体内の様々な分子振動がそれぞれ異なる電子励起と結合することが示された。また、光励起後における分子振動の振動数の時間変化から、非断熱的挙動が明らかになった。

B-1) 学術論文

K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Phase Transitions in Molecular Conductors: Interplay between Correlated Electrons, Lattice Phonons and Molecular Vibrations,” *Crystals* **2**, 56–77 (2012).

H. UEMURA, N. MAESHIMA, K. YONEMITSU and H. OKAMOTO, “Dimerization-Induced Spin-Charge Coupling in One-Dimensional Mott Insulators Revealed by Femtosecond Reflection Spectroscopy of Rb-Tetracyanoquinodimethane Salts,” *Phys. Rev. B* **85**, 125112 (7 pages) (2012).

K. YONEMITSU, “Roles of Molecular Vibrations in Photoinduced Insulator-to-Metal and Neutral-to-Ionic Transitions,” *Phys. Status Solidi B* **249**, 975–978 (2012).

K. NISHIOKA, K. NASU and K. YONEMITSU, “Two-Pulse Excitation for Efficient Formation of an sp^3 Nanodomain with Frozen Shear in a Graphite Crystal,” *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 205402 (6 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. YONEMITSU, N. MAESHIMA and Y. TANAKA, “Interplay between Correlated Electrons and Quantum Phonons in Charge-Ordered and Mott-Insulating Organic Compounds,” *Acta Physica Polonica A* **121**, 372–374 (2012).

Y. TANAKA and K. YONEMITSU, “Theory of Nonlinear Conduction for Charge-Ordered States in Quasi-Two-Dimensional Organic Conductors,” *Phys. Status Solidi C* **9**, 1186–1188 (2012).

K. NISHIOKA and K. YONEMITSU, “Theory of Photoinduced Melting of Charge Order in $\text{Et}_2\text{Me}_2\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$,” *Phys. Status Solidi C* **9**, 1213–1215 (2012).

M. MIYAZAKI, K. YAMAJI, T. YANAGISAWA and K. YONEMITSU, “Renormalization of Hopping Integrals in Coexistence Phase of Stripe and *d*-Wave Superconductivity in Two-Dimensional Hubbard Model,” *Physics Procedia* **27**, 64–67 (2012).

N. HIRAYAMA, A. ENDO, K. FUJITA, Y. HASEGAWA, N. HATANO, H. NAKAMURA, R. SHIRASAKI and K. YONEMITSU, “Transport-Coefficient Dependence of Current-Induced Cooling Effect in a Two-Dimensional Electron Gas,” *J. Electron. Mater.* **41**, 1535–1539 (2012).

B-4) 招待講演

K. YONEMITSU, “Out-of-Equilibrium Electron–Phonon Correlations during Photoinduced Melting of Charge Order in Molecular Conductors,” International Conference on Electronic States and Phases Induced by Electric or Optical Impacts, Orsay (France), September 2012.

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

日本学術振興会研究開発専門委員会「ナノ物質量子相の科学」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, 2011–2012).

学会誌編集委員

日本物理学会誌, 編集委員 (1998–1999).

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

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「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

電荷・スピン・フォノン・軌道の自由度，分子内・分子間の自由度などが絡み合っ多様な電子相を生み出す強相関電子系では，フェルミ準位から遠い軌道の電子群を励起することで，新たな物質状態を発現する可能性がある。これらを時間軸極限パルスにより限界光駆動したときの物質変換ダイナミクスを理論的に研究する。限界的状況では既存模型に含まれない自由度が主な役割を演じるので，その挙動を説明できる多電子模型がまだ存在しない。既存の理論によらないものを新たに構築する必要がある。平衡状態でのみ意味をもつ既存模型を使った計算の枠組みを越え，繰り込まれる前の複雑多電子系からの解析を提案するとともに，そこで期待される新奇な現象を予測しようと思う。

*) 2012 年 4 月 1 日中央大学理工学部教授

計算分子科学研究部門

斉 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) 溶液中の振動エネルギー緩和，生体分子における励起状態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) 光合成系では，発色団で吸収された光エネルギーが励起エネルギー移動により効率よく活性中心へと伝達される。しかし，高効率エネルギー移動はどのように達成されているのか，すなわち，各色素のエネルギーレベルがどのように決まり，それらは振動・構造揺らぎの影響をどの程度受けているのかは明らかにされていない。その解明に向けて，Fenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質に含まれるバクテリオクロフィルの溶液中の電子励起状態の解析を行った。
- 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，エネルギー緩和機構などの新たな知見を明らかにした。
- 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た解析を進め，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。また，高次非線形分光法のアイディアを展開し，多時間相関関数を利用した動的不均一性の解析を進めている。その結果，Fragile 液体では，中性子散乱で決定される α -緩和時間よりも遅い時間スケールの不均一ダイナミックスを見出した。さらに，Fragile 液体から Strong 液体まで数種類の過冷却液体の不均一ダイナミックスを系統的に解析し，Fragile の性質の強い液体では α -緩和時間と不均一ダイナミックスの寿命の分離がより大きいことを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. YAMAMOTO, O. KAMBARA, K. YAMAMOTO, A. TAMURA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Temperature and Hydration Dependence of Low-Frequency Spectra of Poly-L-Glutamic Acid with Different Secondary Structures Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy,” *Soft Matter* **8**, 1997–2006 (2012).

K. OHTA, J. TAYAMA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Vibrational Frequency Fluctuation of Ions in Aqueous Solutions Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method,” *Acc. Chem. Res.* **45**, 1982–1991 (2012).

B-3) 総説, 著書

斉藤真司, 「凝縮系の揺らぎ, 緩和と分光法」CSJ カレントレビュー 08 「巨大分子系の計算化学——超大型計算機時代の理論化学の新展開」76–81 (2012).

斉藤真司, 「二次元赤外分光法の理論および水の分子間ダイナミクスの解析」日本赤外線学会誌 **80**, 22–30 (2012).

K. OHTA, J. TAYAMA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Solvation Dynamics of Vibrational State in Hydrogen-Bonding Solvents Vibrational Frequency Fluctuation Studied by Three-Pulse Infrared Photon Echo Method,” in *Ultrafast Infrared Vibrational Spectroscopy*, M. D. Fayer, Ed., CRC Press (2012).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Dynamics of liquid water: Energy relaxation and fluctuation,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations,” Nara, January 2012.

S. SAITO, “Chemical Reaction, Fluctuation, and Relaxation in Liquids,” Marie Curie IRSES meeting on 1st International Workshop on Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles, Nagoya, March 2012.

斉藤真司, 「凝縮系ダイナミクス」日本化学会春季年会, 慶應義塾大学, 横浜, 2012年3月.

S. SAITO, “Dynamics of liquid water: Energy relaxations and fluctuations,” Recent advances in studies of molecular processes at liquid interfaces, 244th ACS National Meeting & Exposition, Philadelphia (U.S.A.), August 2012.

S. SAITO, “Dynamics of Liquid and Supercooled Water,” Indo-Japan Bilateral Collaborative Seminar on Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology, Hyderabad (India), November 2012.

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, 「生体分子シミュレーション入門」2012年10月31日.

神戸大学大学院理学研究科, 「量子化学特論」2012年10月11日–12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ックスの解析手法の開発とその応用」 斉藤真司 (2011年度).

科研費若手研究(A),「ガラス形成液体における動的不均一性とその時空間構造の理論解析」 金 鋼 (2011年度-2014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ックスの解明」 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ックスの解析」 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ックスの解析」 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ックス理論の構築」 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ッ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ッ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ックスの理論研究に関しては,水の分子内・分子間ダイナミックスの解析を行い,水の中でどのようにエネルギー緩和ダイナミッ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ックス,とくにFragile-Strong 遷移の起源を解析する。さらに,これまで我々が高速および不均一ダイナミックスを解析するために展開してきた方法論を生体分子系等に発展させ,それらの系における構造変化・遍歴ダイナミックスと生体分子の機能の関係を明らかにしていきたい。

江 原 正 博 (教 授) (2008 年 6 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：量子化学，光物性科学，理論精密分光，理論触媒化学

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) 電子束縛状態の電子状態理論は様々な方法が開発されているが，共鳴状態を記述する方法は未だ発展段階にあり，有用な理論の開発が期待される。我々は，その一つの可能性である複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential, CAP) を用いた SAC-CI 法—CAP/SAC-CI 法を開発した。CAP を用いた方法はこれまで大規模系には適用が困難であったが，project スキームによって大規模系への応用を可能とし，生体分子など様々な π 共役系の共鳴状態に適用した。この理論ではハミルトニアンに複素部を導入し，その強さを変化させることにより共鳴状態を求める。まず方法論の詳細と，ホルムアルデヒドの電子付加状態の π 共鳴状態に応用し，電子透過スペクトルに観測された振動構造を解析した結果を報告した。
- b) フラーレン C_{60} の励起状態はこれまで半経験的方法や基礎的な汎関数に基づく TDDFT 法などによる研究が行われているが，十分に電子相関を考慮した研究はなされていない。我々は，Coupled Cluster 法に基づく励起状態の高精度理論によって，フラーレン C_{60} の励起状態の精密な理論計算を行い，新しい帰属を提案した。また，光異性化や水の四電子酸化の触媒活性を示すルテニウム化合物の電子スペクトルについて研究し，ルテニウムの酸化状態に応じて吸収スペクトルが変化するメカニズムを明らかにした。その他，アルカンの遠紫外領域の光吸収，青色発光を示す有機 EL 分子の光物性，シンナメート分子の水素結合による励起緩和の変化などについて研究を行った。
- c) X線自由電子レーザーや同時計測法の進展により，これまで観測ができなかった 2 サイトの内殻二電子イオン化状態 (tsDCH) や内殻二電子イオン化サテライトの観測が可能となった。実験との協力研究によって，これらの状態の解析を行った。さらに，tsDCH 状態に付随する原子間緩和エネルギー (Interatomic Relaxation Energy) の意味について検討し，2 つのコアホール間の相互作用について鎖状の分子や分極するユニットを有する分子について緩和エネルギーの性質を明らかにした。また，窒素分子やアセチレンにおける tsDCH 状態からのオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた一次元および二次元のオージェスペクトルの結果の解析を行った。
- d) 微粒子触媒は特異的な反応性を示し，新しい有用な化成品合成反応として期待される。しかし，その反応場は電子的にも複雑であり，理論モデルが鍵となる。本年度は，金・パラジウム合金クラスターにおける Ullmann カップリング反応について研究した。反応性を制御する酸化的付加のステップを検討し，金やパラジウムのみクラスターでは反応が進行しないのに対し，合金クラスターでは反応性が進行するメカニズムを理論的に明らかにした。

B-1) 学術論文

- M. EHARA, P. PIECUCH, J. J. LUTZ and J. R. GOUR**, “Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction and Equation-of-Motion Coupled Cluster Studies of Electronically Excited States of Copper Tetrachloride and Copper Tetrabromide Dianions,” *Chem. Phys.* **399**, 94–110 (2012).
- S. SURAMITR, S. PHALINYOT, P. WOLSCHANN, S. HANNONGBUA, R. FUKUDA and M. EHARA**, “Photophysical Properties and Photochemistry of *EE*-, *ZE*-, and *ZZ*-1,4-diethoxy-2,5-bis [2-(thien-2-yl)ethynyl] benzene in Solution: Theory and Experiment,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 924–937 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₂₀[−] Cluster: Theoretical Study on Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- M. TASHIRO, K. UEDA and M. EHARA**, “Double Core-Hole Shake-up Satellite Spectra of N₂ and CO Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **521**, 45–51 (2012).
- Y. MAKITA, K. IKEDA, K. SUGIMOTO, T. FUJITA, T. DANNO, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. FUJIWARA and A. OGAWA**, “Enhancement of Catalytic Reactivity of Zinc(II) Complex by a Cyclotrimeratrylene-Capped Structure,” *J. Organomet. Chem.* **706-707**, 26–29 (2012).
- S. YAMANAKA, K. KANDA, T. SAITO, Y. KITAGAWA, T. KAWAKAMI, M. EHARA, M. OKUMURA, H. NAKAMURA and K. YAMAGUCHI**, “Does B3LYP Correctly Describe Magnetism of Manganese Complexes with Various Oxidation Numbers and Various Structural Motifs?” *Chem. Phys. Lett.* **519-520**, 134–140 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Excited States and Electronic Spectra of Annulated Dinuclear Free-Base Phthalocyanines,” *J. Chem. Phys.* **136**, 114304 (15 pages) (2012).
- D. SHIMADA, R. KUSAKA, Y. INOKUCHI, M. EHARA and T. EBATA**, “Nonradiative Decay Dynamics of Methyl 4-Hydroxycinnamate and Its Hydrated Complex Revealed by Picosecond Pump–Probe Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 8999–9005 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “Photo-Isomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts,” *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).
- S. K. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA**, “A Comparative Study of C[^]N and N[^]C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD⁺/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **51**, 8091–8102 (2012).
- M. EHARA and T. SOMMERFELD**, “CAP/SAC-CI Method for Calculating Resonance States of Metastable Anions,” *Chem. Phys. Lett.* **537**, 107–112 (2012).
- R. FUKUDA and M. EHARA**, “Electronic Excitations of C₆₀ Fullerene Calculated Using the Ab Initio Cluster Expansion Method,” *J. Chem. Phys.* **137**, 134304 (7 pages) (2012).
- R. FUKUDA, R. CHIDTHONG, R. CAMMI and M. EHARA**, “Optical Absorption and Fluorescence of PRODAN in Solution: Quantum Chemical Study Based on the SAC-CI Method,” *Chem. Phys. Lett.* **552**, 53–57 (2012).
- N. V. KRYZHEVOI, M. TASHIRO, M. EHARA and L. S. CEDERBAUM**, “Interatomic Relaxation Effects in Double Core Ionization of Chain Molecules,” *J. Chem. Phys.* **137**, 154316 (10 pages) (2012).
- Y. MORISAWA, S. TACHIBANA, M. EHARA and Y. OZAKI**, “Elucidating Electronic Transitions from σ Orbitals of Liquid *n*- and Branched Alkanes by Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 11957–11964 (2012).

M. TASHIRO, M. NAKANO, M. EHARA, F. PENENT, L. ANDIC, J. PALAUDOUX, K. ITO, Y. HIKOSAKA, N. KOUCHI and P. LABLANQUIE, “Auger Decay of Molecular Double-Core Hole and Its Satellite States—Comparison of Experiment and Calculation,” *J. Chem. Phys.* **137**, 224306 (8 pages) (2012).

S. NAMUANGRUK, R. FUKUDA, M. EHARA, J. MEEPRASERT, T. KHANASA, S. MORADA, T. KAEWIN, S. JUNGSTTIWONG, T. SUDYODSUK and V. PROMARAK, “D–D– π –A-Type Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells with a Potential of Direct Electron Injection and High Extinction Coefficient: Synthesis, Characterization, and Theoretical Investigation,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 25653–25663 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA, S. KARANJIT and H. SAKURAI, “Low Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

B-3) 総説，著書

江原正博 福田 良一, 「高精度電子状態理論による光機能分子の物性化学」*未来材料*, エヌ・ティー・エス, 2月号, 15–22 (2012).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI”, The 1st International Workshop on “Computer Simulations of Thermally Excited Molecules and Materials by First Principles,” Nagoya (Japan), March 2012.

M. EHARA, “Recent Developments of SAC-CI and Its Applications to Molecular Spectroscopy,” The 31st European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Cluj-Napoca (Romania), August 2012. (Plenary Talk)

江原正博, 「理論・計算科学による元素戦略」*分子科学シンポジウム*, 東京, 2012年6月.

江原正博, 「Au および Au/Pd クラスターによる多彩な触媒反応の反応経路」*シンポジウム化学反応経路探索のニューフロンティア2012*, 東京, 2012年9月.

M. TASHIRO, “Theoretical Study on Auger Decay of Molecular Double Core-Hole State,” The 12th International Conference on Electron Spectroscopy and Structure (ICES-12), Saint-Malo (France), September 2012.

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–).

日本化学会東海支部常任幹事 (2011–2012).

学会の組織委員等

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

The VIIth Congress of International Society for Theoretical Chemical Physics, Organization Committee (2008–2011).

第3回分子科学討論会実行委員 (2009).

The Vth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Nara, Japan, Organization Committee (2012–2013).
学会誌編集委員

J. Comput. Chem., Editor (2012–).

その他

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」電子論グループ・リーダー (2012–).

HPCI 戦略プログラム分野2「新物質・エネルギー創成」CMSI 計算物質科学イニシアティブ 企画室委員 (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 (2008–2011).

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」2012年5月10日–11日.

総合研究大学院大学物理学研究科，「構造分子基礎理論」2012年7月23日–25日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット，拠点教授，2012年10月15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(計画研究)，「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」江原正博，研究分担 (2008年–2012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).

科研費基盤研究(B)，「強相関電子状態と電子共鳴状態の基礎理論の開発と複雑な量子状態への応用」江原正博 (2012年–2014年).

元素戦略プロジェクト「実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点」江原正博 (2012年–).

科研費若手研究(B)，「内殻軌道から2つの電子が電離した分子に関する理論的研究」田代基慶 (2011年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

高精度電子状態理論を基盤とし，光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を研究し，新しい化学概念を構築することを目的としている。近年，電子状態理論の大規模化が進捗し，ナノ材料やバイオ系への応用研究が展開している。しかし，複雑な電子状態や固体表面などに対して信頼性のある情報を提供できる理論は必ずしも確立しておらず，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。理論的には，高機能化と大規模化の観点から我々の方法を発展させるとともに，固体表面の反応を高精度に記述する理論を開発する。理論分光では，内殻励起状態の研究を進め，多電子イオン化状態を研究する方法を開発し，新しい分子分光の解釈や提案を行う。また，光機能性分子の電子過程の研究では，励起状態における構造緩和や電子移動過程について検討する。表面-分子系の電子状態を適切に表現できる方法を確立し，微粒子触媒，バルク触媒，表面光化学を理論的に解析する。元素戦略プロジェクトで重要課題である自動車触媒や化成品合成触媒に関する研究を実施する。

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) レプリカ置換法の提案
- b) 新しい自由エネルギー計算手法の開発
- c) 能勢・ポアンカレ熱浴，能勢・フーバー熱浴におけるポテンシャルカットオフの効果
- d) 生体分子の分子動力学シミュレーションプログラム GEMB の高速化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 新しい拡張アンサンブル分子シミュレーション手法であるレプリカ置換法を提案した。この手法では2つのレプリカ間だけで温度を交換するのではなく，2つ以上のレプリカ間で温度を置換する。さらに効率よくレプリカの置換を行うために従来のメトロポリス判定法ではなく最近提案された諏訪・藤堂法を用いる。この手法を2重井戸型ポテンシャル中の粒子，メチオニンエンケファリン，Cペプチドに応用した。その結果，レプリカ置換法はレプリカ交換法よりも温度をより効率よく入れ替えるだけでなく，構造空間もより効率よくサンプルできることが分かった。
- b) 自由エネルギーは系の熱力学的安定性の評価に重要な量である。熱力学的積分法は自由エネルギーの計算によく用いられているが，シミュレーションの後に数値積分が必要であり，またエルゴード性の破れが問題になることもある。そこで最近，反応座標を自由エネルギー面上の力学変数として扱う手法 [mean force dynamics (MFD)] が導入され，より効率の高い自由エネルギー計算が試みられている。最近，我々は自由エネルギープロファイルの対数をとることにより，より効率の良い新しい MFD 法を提案した。この手法を真空中のグリシンジペプチド分子に適用したところ，熱力学的積分法と同精度の結果が約 13% の計算量で得られた。
- c) 能勢・ポアンカレ熱浴を用いるとカノニカルアンサンブルにおけるシンプレクティック分子動力学シミュレーションを実行できる。シンプレクティック解法においてはポテンシャルエネルギーの連続性が必要なので能勢・ポアンカレ熱浴におけるカットオフの影響を調べた。カットオフ2階微分可能なスイッチング関数を用いた場合にはハミルトニアンはよく保存するのに対し，1階微分可能かそれ以下ではハミルトニアンは保存しなく，瞬間温度が時間とともに増大してしまうことを示した。これはハミルトニアンが増えると実質的に設定温度の値を大きく設定したことに相当してしまうからである。一方，能勢・フーバー熱浴ではハミルトニアンが保存しなくても温度は正しく制御できることを示した。
- d) これまで独自の高速分子動力学シミュレーションプログラム Generalized-Ensemble Molecular Biophysics (GEMB) プログラムを開発してきた。このプログラムには以下のような特徴がある。
 - (1) 拡張アンサンブル分子動力学法により多くの構造を効率よく探索できる。
 - (2) シンプレクティック解法を用いているのでシミュレーションを安定に実行できる。
 - (3) 多時間ステップ法を使って高速にシミュレーションを行う。
 - (4) OPEN MP と MPI の両方を用いたハイブリッド並列化により高速に計算できる。今年はパーティクルメッシュエバルト法を導入してこのプログラムをさらに高速化した。

B-1) 学術論文

H. NOMURA, T. KODA and H. OKUMURA, “Probing a Non-Biaxial Behavior of Infinitely Thin Hard Platelets,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 114003 (6 pages) (2012).

H. OKUMURA, “Temperature and Pressure Denaturation of Chignolin: Folding and Unfolding Simulation by Multibaric-Multithermal Molecular Dynamics Method,” *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **80**, 2397–2416 (2012).

T. MORISHITA, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. MIKAMI, “Free-Energy Calculation via Mean-Force Dynamics Using a Logarithmic Energy Landscape,” *Phys. Rev. E* **85**, 066702 (5 pages) (2012).

B-3) 総説，著書

H. OKUMURA, S. G. ITOH and Y. OKAMOTO, “Generalized-Ensemble Algorithms for Simulations of Complex Molecular Systems,” in *Practical Aspects of Computational Chemistry II An Overview of the Last Two Decades and Current Trends*, J. Leszczynski and M. K. Shukla, Eds. Springer; Dordrecht, pp. 69–101 (2012).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Helix-strand replica-exchange molecular dynamics method and its application,” 2012 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2012.

S. G. ITOH, “Coulomb replica-exchange method and its applications,” 2012 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), November 2012.

H. OKUMURA, “Generalized-ensemble Molecular Dynamics Simulations for Temperature and Pressure Denaturation of a Protein,” Indo-Japan Workshop on Recent Advances in Spectroscopy and Microscopy: Fundamentals and Applications to Materials and Biology, Hyderabad (India), November 2012.

H. OKUMURA, “All-Atom Generalized-Ensemble Molecular Dynamics Simulations of Proteins,” 5th Japan-Russia International Workshop: Molecular Simulation Studies in Material and Biological Research, Moscow (Russia), September 2012.

H. OKUMURA, “Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations for temperature and pressure denaturation of a protein,” The 17th Biophysics Conference of Biophysical Society of Republic of China, Taipei (Taiwan), May 2012.

H. OKUMURA, “New type of the Hamiltonian replica-exchange molecular dynamics method,” 2012 NCTS Spring Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), April 2012.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations with generalized-ensemble algorithms,” Winter School of Asian Core Program, Beijing (China), February 2012.

H. OKUMURA, “New generalized-ensemble molecular dynamics simulations for proteins and peptides,” Seminar at Computer Chemistry Unit Cell of Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), January 2012.

H. OKUMURA, “Temperature and pressure denaturation of a protein and peptide by multibaric-multithermal molecular dynamics simulations,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Nara (Japan), January 2012.

奥村久士,「各種統計アンサンブルの生成法,拡張アンサンブル法」第6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,2012年12月.

奥村久士,「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によるタンパク質の温度・圧力変性」アジア連携分子研研究会「溶液・ソフトマターの新局面:実験及び理論研究手法の開拓と新規物性探索への展開」分子科学研究所,2012年6月.

伊藤 暁,「クーロンレプリカ交換法のA β (29-42)への応用」アジア連携分子研研究会「溶液・ソフトマターの新局面:実験及び理論研究手法の開拓と新規物性探索への展開」分子科学研究所,2012年6月.

奥村久士,「タンパク質シミュレーションのための新しい拡張アンサンブル分子動力学法」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(非平衡を制御する科学)第二回研究会,鳥取大学,2012年3月.

奥村久士,「拡張アンサンブル分子動力学法によるタンパク質の温度・圧力変性」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,2012年2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誌「アンサンブル」編集委員(2004-2006).

B-10) 競争的資金

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,「天文学と連携した分子動力学シミュレーションのための新しい数値積分法の開発」奥村久士(2012年度).

科研費若手研究(B),「計算機シミュレーションで探るアミロイドベータペプチドの多量体形成過程」伊藤 暁(2012年度-2014年度).

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年度-2014年度).

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年度-2007年度).

C) 研究活動の課題と展望

生体分子のシミュレーションではレプリカ交換法とともにハミルトニアンレプリカ交換法もよく使われる。通常のレプリカ交換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,ハミルトニアンレプリカ交換法ではタンパク質内の相互作用に関わるパラメータだけを交換することで,レプリカの増大を抑えることができる。今年度レプリカ交換法に代わりうるレプリカ置換法を提案したので,現在ハミルトニアンレプリカ交換法のレプリカ置換版,すなわちハミルトニアンレプリカ置換法の開発に取り組んでいる。

アルツハイマー病はアミロイドベータペプチド(A β)と呼ばれるペプチドが凝集して不溶性のアミロイド線維を形成することで引き起こされると考えられている。このアミロイド線維はA β の多量体が多数あつまって構成されており,アミロイド線維形成の初期段階としてA β の多量体形成がおこる。我々が開発したレプリカ置換法あるいはハミルトニアンレプリカ置換法を用いて,A β の多量体形成過程を今後原子レベルで明らかにしたい。

石 田 干 城 (助教) (2004 年 11 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内光励起反応過程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) これまでに提案，改良・発展をさせてきた時間依存形式の 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などの研究に応用し，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てきた。その結果から，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生体分子や遷移金属錯体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理論化学的，及び物理化学的側面より研究を進めてきている。分子レベルでのイオン間相互作用の理解に重点を置き，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ている。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を始めて示し，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した。さらに，イオン液体が示す特有の挙動の一つである室温付近でのガラス性挙動に関連して，動的不均一性などの研究を長時間シミュレーションの結果をもとにした解析により進めているところである。これらの研究成果と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研究を進めているところである。

B-3) 総説，著書

T. ISHIDA, "The Unique Physical and Chemical Properties of Ionic Liquids through Interionic Interactions: Theoretical Investigation with Molecular Dynamics Simulations," in *Handbook of Ionic Liquids: Properties, Applications and Hazards*, Mun, J. and Sim, H., Eds., Nova Science Publishers Inc.; Hauppauge, NY, pp. 395–417 (2012).

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とダイナミクス」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とイオン液体中でのイオン間エネルギー相関に関する研究への応用,及び,ダイナミクスの分子動力学法による解析など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,生体分子や遷移金属錯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を可能にし,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・精密化とイオン液体中でのイオン間エネルギー相関を含めて,さらに展開をしていきたい。またイオン液体の動的挙動の研究に関しては,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て,イオン液体の本質的な理解に向けて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統一した視点から物性などを理解できることを目指し研究を進めていきたい。

理論・計算分子科学研究部門

鹿 野 豊（若手独立フェロー（特任准教授））（2012年2月16日着任）

A-1) 専門領域：光物性物理学，量子光学

A-2) 研究課題：

- a) 非平衡凝縮体の生成および検出
- b) ハイブリッド量子系における制御理論
- c) 光信号増幅の技術開発
- d) 平衡状態の情報科学的見地からの再定義

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 半導体中のマイクロ共振器系における共振器ポラリトンはそのフォトルミネッセンスを検出することから凝縮体を形成することが知られている。これが平衡状態に近い系で知られているボーズ・アインシュタイン凝縮体として捉えられるかどうか問題であった。低密度励起領域では、近似的にボーズ・アインシュタイン凝縮体として解釈しても問題でないということを明らかにし、高密度励起領域では、従来のレーザー発振とは違う領域が存在することを理論的に予言し、実験でもその理論予言がサポートされる結果を得た。
- b) 近年、量子情報処理を中心に注目されている異なる物理系に実現された有限次元の量子力学系をハイブリッド量子系と呼ぶ。近年、実験に成功されたダイヤモンド中の窒素・格子欠陥中心と超伝導量子ビットとの結合系において、そのマグノン制御のための条件を明らかにした。
- c) 1分子光検出などで必須の技術である微弱信号の増幅技術を量子力学の干渉効果をうまく用いることにより明らかにすることが出来た。具体的には、ビームプロファイルをガウスモードではなく非ガウスモードを用いることにより、より大きな効果の信号増幅が出来ることを示した。
- d) 熱力学と統計力学はどちらもマクロな物理を取り扱う理論であるがその対応関係は明確になっていなかった。そこで、平衡状態において情報科学的見地を用いて操作論的に統計力学を定義し直し、もともと操作論的に定義されてきた熱力学との対応関係を情報理論的エントロピーを用いて明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. SUSA, Y. SHIKANO and A. HOSOYA, “Optimal Probe Wavefunction of Weak-Value Amplification,” *Phy. Rev. A* **85**, 052110 (7 pages) (2012).

H. KOBAYASHI, G. PUENTES and Y. SHIKANO, “Extracting Joint Weak Values from Two-Dimensional Spatial Displacements,” *Phys. Rev. A* **86**, 053805 (4 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SHIKANO, “The counterfactual process in weak values,” *Phys. Scr.* **T151**, 014015 (2012).

Y. SHIKANO, J. HORIKAWA and T. WADA, “The discrete-time quantum walk as a stochastic process in quantum mechanics,” *Phys. Scr.* **T151**, 014016 (2012).

B-3) 総説，著書

Y. SHIKANO, *Time in Weak Value and Discrete Time Quantum Walk*, LAP Lambert Academic Publishing, Germany (2012).

Y. SHIKANO, “Theory of “Weak Value” and Quantum Mechanical Measurements,” in *Measurements in Quantum Mechanics*, M. R. Pahlavani, Ed., InTech, Croatia, pp. 75–100 (2012).

Y. SHIKANO, “Special issue on quantum walks,” *Quant. Inf. Proc.* **11**, 1013–1014 (2012).

B-4) 招待講演

鹿野 豊, “On the usefulness of Weak-Value amplification,” AMO 討論会, 和光, 2012年6月.

B-8) 大学での講義，客員

チャップマン大学, 客員助教, 2011年11月–.

C) 研究活動の課題と展望

これまではそれぞれの物理スケールを固定した解析を行ってきた。しかし，今後の課題としては，これらを有機的に組み合わせるような手法を構築しなければならない。例えば，平衡熱力学は理想気体の分子運動論にもととは立脚していたはずであるが，そのミクロスケールの物理現象を捨象することにより，抽象的理論が展開されてきた。マクロな機能の発現を狙う理論の構築やミクロの素過程の理解のためには，これらの物理スケールを超えた解析が必須になるであろう。そのための現象論的結果を半導体レーザーと共振器パラリトン凝縮体との対応関係を調べることにより手がかりを得たと思われる。

石 崎 章 仁 (若手独立フェロー (特任准教授))(2012年3月1日着任)

A-1) 専門領域: 理論物理化学

A-2) 研究課題:

- a) 凝縮相化学反応過程の量子動力学理論
- b) 分子システムの環境適応性に関する理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成色素タンパク質複合体のような凝縮系における電子移動/電子励起移動ダイナミクスの実験研究は、巨視的な分子アンサンブルにレーザーを照射することでなされ、その理論解析には統計力学に基づく古典および量子マスター方程式が用いられ一定の成功を収めてきた。そこでは電子励起を取り巻く環境としてのタンパク質は揺動・散逸を引き起こすだけの化学的には無個性な熱浴として扱われ、その分子個性や機能的側面が議論されることは皆無であった。本プロジェクトでは「光合成光捕獲系における電子/電子励起を好ましい方向に効率よく移動させるには電子/電子励起とそのダイナミクスそしてそれを取り巻く局所的なタンパク質環境・アミノ酸残基はどうあるべきか?」という物理化学原理の模索に取り組むべく新規量子動力学理論開発の取り組みを開始した。
- b) 光合成光捕獲系における色素の電子励起エネルギー移動を議論する上で、色素分子とタンパク質環境との相互作用によって形成される色素分子の励起エネルギー「地形」は重要な枠割を果たし、電子励起がエネルギー地形の勾配に従って拡散するという描像で議論されてきた。このエネルギー地形は *in vitro* のサンプルを用いた分光実験とX線結晶構造の情報により決定され、また色素の電子状態の揺らぎとタンパク質の局所的な歪みの間には線形応答論が成り立つことが前提とされてきた。しかし、そのような議論では環境変動に応じた「高い効率で起こるエネルギー移動」と「過剰摂取したエネルギーを熱放出させる制御機構」という一見相反する2つの機構の自律的スイッチング・環境適応性を説明できない。本プロジェクトでは、光合成エネルギー移動過程の環境適応性を生み出す因果関係のループを明らかにすべく、色素タンパク質複合体の局所的な歪みが誘起するコンフォメーション変化、それに伴う色素の再配置・エネルギー地形変化の可能性の検討を統計力学的モデルに基づいて開始した。

B-1) 学術論文

- G. S. SCHLAU-COHEN, A. ISHIZAKI, T. R. CALHOUN, N. S. GINSBERG, M. BALLOTTARI, R. BASSI and G. R. FLEMING, "Elucidations of Timescales and Origins of Quantum Electronic Coherence in LHCI," *Nat. Chem.* **4**, 389–395 (2012).
- S. HOYER, A. ISHIZAKI and K. B. WHALEY, "Spatial Propagation of Excitonic Coherence Enables a Quantum Ratchet for Electronic Energy Transfer," *Phys. Rev. E* **86**, 041911 (14 pages) (2012).
- K. MARUYAMA, D. BURGARTH, A. ISHIZAKI, K. B. WHALEY and T. TAKUI, "Application of Indirect Hamiltonian Tomography to Complex Systems with Short Coherence Times," *Quantum Infor. Comput.* **12**, 0763–0774 (2012).
- J. M. DAWLATY, A. ISHIZAKI, A. D. KUMAR and G. R. FLEMING, "Microscopic Quantum Coherence in Photosynthetic Light Harvesting Antenna," *Phil. Trans. R. Soc. A* **370**, 3672–3691 (2012).

B-3) 総説, 著書

A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING, “Quantum coherence in photosynthetic light harvesting,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 333–361 (2012).

B-4) 招待講演

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence in photosynthetic light harvesting,” Workshop on Coherent Energy Transport and Optimization in Photosynthesis, Nanyang Technological University, Singapore (Singapore), December 2012. (スケジュール不具合のため取消)

石崎章仁, 「What do we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived electronic coherence?」第 841 回分子研コロキウム, 分子科学研究所, 岡崎, 2012 年 9 月.

A. ISHIZAKI, “On the generalized/multichromophoric Förster theories,” Institute for Scientific Interchange, Turin (Italy) July 2012.

石崎章仁, 「What can we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived quantum coherence in electronic energy transfer?」第 9 回 AMO 討論会, 理化学研究所, 和光, 2012 年 6 月.

A. ISHIZAKI, “What do we learn about photosynthetic light harvesting from long-lived electronic quantum coherence?” School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore (Singapore), May 2012.

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthetic electronic energy transfer,” Special Seminar of a candidate for Assistant Professor, Department of Chemistry, University of California Berkeley, Berkeley (U.S.A.), January 2012. (分子研着任のため辞退)

A. ISHIZAKI, “Quantum coherence and its interplay with protein environments in photosynthesis,” Department of Chemistry, Stanford University, Stanford (U.S.A.), January 2012.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ベルギー王国 the 22th Solvay Conference on Chemistry, Scientific Secretary (2010).

B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援, 「光合成エネルギー移動ダイナミクスを制御するタンパク質構造の揺らぎと変化について」石崎章仁 (2012 年–2014 年).

ドイツ連邦共和国 Short-term Fellowship at Wissenschaftskolleg zu Berlin, “Bridging Quanta, Molecules, and Life: Theoretical investigation of responsive and autonomous behaviors of molecular systems,” Akihito Ishizaki (2012 年–2013 年).

日本学術振興会海外特別研究員事業, 「光合成複合体における超高速エネルギー移動の量子力学的機構の解明」石崎章仁 (2008 年–2010 年).

科研費特別研究員奨励費, 「超高速非線形分光による凝縮相中分子および分子集合体の量子動力学的理論的解析」石崎章仁 (2006 年–2008 年).

C) 研究活動の課題と展望

帰国し1年が経過しようとしている。当面の大きな課題は、光合成光捕獲系の色素電子状態・電子励起エネルギー移動だけに注視してきた従来の理論物理化学を越えて、その環境適応性というダイナミックで自律的な分子機構を理解することである。多重の階層を跨ぐかもしれない問題の複雑さと現在の研究グループの規模を鑑みて、この数年は将来の定量的で詳細な大規模研究への展開に備えた理論の枠組み構築に重心を置くことになる。また、研究の広がりを実現させるためにはグループの拡充も重要な課題となる。高性能コンピュータに基づく種々の計算技術が発達した現在においても、理論研究を新しい方向に向かわせる原動力はやはり何気ない談話や遠慮ない議論、人であろう。

6-3 光分子科学研究領域

光分子科学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授) (2000 年 11 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子分光学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 先端的な近接場分光法の開発
- b) メソスコピックな構造を持つ有機分子集合体の近接場計測
- c) 金属ナノ構造におけるプラズモン波，増強電場のイメージングと近接場相互作用

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。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。現在この手法を洗練させ，貴金属ナノ構造その他の試料の励起ダイナミクス研究に適用する方向で研究を継続している。また，近接場円二色性イメージングの装置開発を進めており，基本的な測定が可能となった。2次元のキラルな構造を持つ金属ナノ構造体を電子線描画法で作成して近接場円二色性イメージを測定し，局所的に大きな円二色性信号が得られる等，興味深い結果が得られつつある。この手法についても更に精度を向上させ，様々な系に適用する予定である。
- 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近接場光重合について検討している。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一昨年度から開始したが，震災の影響で中断している。
- c) 各種形状金属ナノ構造体の分光及びダイナミクスの測定を，単一ナノ構造内で空間を分解して行っている。貴金属微粒子の近接場分光測定により，プラズモンモードの波動関数の二乗振幅に対応するイメージが得られることを以前に見だし，所外との共同研究も積極的に行いその展開を図った。最近では例えば，金薄膜上に開けた幅の狭い長方形の空孔（ナノロッドの反転した構造に対応する）中に，ナノロッドにおけるプラズモン波と同様，プラズモンに起因する定在波が立つことを，近接場光学像により示した。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，多くの所外との共同研究も含め進めている。我々は以前に，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を実証したが，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。最近では例えば，球状微粒子の有限直鎖状配列構造において，粒子数が増えると増強電場が配列の両端近傍に集中することなどを近接場光学像で示し，微粒子プラズモン間の相互作用の結果としてそれを解釈した。また，ナノロッドと球状微粒子の相互作用による特徴的な増強電場の可視化を行った。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、フェムト秒で可視～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た。

B-1) 学術論文

H. J. WU, Y. NISHIYAMA, T. NARUSHIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Sub-20-fs Time-Resolved Measurements in an Apertured Near-Field Optical Microscope Combined with a Pulse-Shaping Technique,” *Appl. Phys. Express* 5, 062002 (3 pages) (2012).

B-3) 総説，著書

岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡」大学院講義物理化学(第2版) III. 固体の化学と物性, 小谷, 幸田, 染田, 阿波賀 編, 東京科学同人, pp. 272–278 (2012).

井村考平, 岡本裕巳, 「金属ナノ構造における局在プラズモンモードの動的近接場イメージング」*レーザー研究* 40, 571–578 (2012).

B-4) 招待講演

岡本裕巳, 「金属ナノ構造における光反応場のナノ光学イメージング」日本化学会第92春季年会, 日吉, 2012年3月.

岡本裕巳, 「ナノ光学の手法による貴金属ナノ構造の物理化学的特性の研究」日本化学会第92春季年会, 日吉, 2012年3月.

岡本裕巳, 「動的近接場分光法とプラズモン」電気化学会第79回大会, 浜松, 2012年3月.

岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡とプラズモン物質の光子場イメージング」日本顕微鏡学会第68回学術講演会, つくば, 2012年5月.

B-6) 受賞，表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

井村考平, ナノオプティクス賞 (2005).

井村考平, 分子構造総合討論会奨励賞 (2005).

井村考平, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (2007).

井村考平, 日本化学会進歩賞 (2007).

井村考平, 日本分光学会賞(奨励賞)(2007).

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).

成島哲也, Yamada Conference LXVI Best poster award (Young Scientist) (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 (2001–2012).

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).

Yamada Conference LXVI: International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion, Programming Committee (2012).

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).

文部科学省研究振興局科学研究費補助金における評価に関する委員会(理工系委員会)委員(評価者)(2010–2012).

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 (2010–2012).

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2012–).

B-8) 大学での講義，客員

埼玉大学大学院理工学研究科,「化学特論I」2012年11月12日–13日.

B-9) 学位授与

WU, Huijun, “Excited-State Dynamics of Metal Nanostructures Studied by Ultrafast Near-Field Spectroscopy,” 2012年9月，博士(理学)

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,「プラズモン物質の波動関数の光制御とその応用」井村考平(2008年).

科研費挑戦的萌芽研究,「ナノ円二色性イメージングの開発と分子集合体キラリティ」岡本裕巳(2009年–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。金属ナノ構造体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,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,これらを次のフェーズに発展させつつある。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,10 fsに迫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に向け,努力を続けている。今一つの方法論開発として,近接場円二色性イメージングの開発を行っている。最近貴金属ナノ構造の局所的な円二色性の分布を観測することに成功し,ナノ構造体の光学活性の起源について興味深い実験的情報を得ることができた。キラルなプラズモンに対するユニークで強力な実験手法を提供する他,今後様々なナノ構造光学活性物質や,スピンと光の相互作用に関しても有力な実験手法になることを期待している。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
- g) 高強度パルスによるテラヘルツ分光

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た。理論的研究は、イスラエルのグループとの共同研究である。
- 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。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。H₂ とのクラスターでは、H₂ がほぼ自由に回転していることを明らかにし、内部回転に対するポテンシャル障壁の値を推定した。また、励起状態における緩和速度をスペクトル線幅から定量的に見積もった。
- 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た。さらに、当分光法を実現しうる新奇なコヒーレント光源として、単一縦モード半導体レーザーからの出力を位相変調し、ファイバーアンプにて適当な強度まで前置増幅した後、パラメトリック増幅にて周波数チャープした高強度ナノ秒パルス光を出力するシステムを製作した。8 ns のパルス幅の間に 500 MHz 周波数が変化し、出力は 1 パルスあたり 20 mJ 以上という性能が実現された。
- 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。装置の組み上げは完了し、イオンイメージの取得が可能な状況となっている。現在、データ取得ならびに画像解析のためのプログラム整備を進めている。

- g) 原子力研究機構関西研究所と共同として、高強度のテラヘルツパルスを利用した時間分解分光ならびに定常状態分光を行っている。シリコン固体中でのキャリアダイナミクスや電解質溶液中でのイオン周辺の液体構造について新規な知見が得られた。

B-1) 学術論文

M. TSUBOUCHI, M. NAGAI and Y. OHSHIMA, “Terahertz Tomography of Photo-Induced Carrier Based on Pump-Probe Spectroscopy in Counter-Propagation Geometry,” *Opt. Lett.* **37**, 3528–3530 (2012).

H. AKAGI, T. KASAJIMA, T. KUMADA, R. ITAKURA, A. YOKOYAMA, H. HASEGAWA and Y. OHSHIMA, “Isotope-Selective Ionization Utilizing Molecular Alignment and Non-Resonant Multiphoton Ionization,” *Appl. Phys. B* **109**, 75–80 (2012).

K. MIZUSE and A. FUJII, “Tuning of the Internal Energy and Isomer Distribution in Small Protonated Water Clusters $H^+(H_2O)_{4-8}$: An Application of the Inert Gas Messenger Technique,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 4868–4877 (2012).

B-3) 総説，著書

水瀬賢太, 「複雑な分子系の理解に向けた気相クラスターイオンの分光研究」*分光研究* **61**, 148–158 (2012).

B-4) 招待講演

Y. OHSHIMA, “Coherent excitation of molecular motion by intense ultrafast laser pulses,” IMS Japan—WIS Workshop, Rehovot (Israel), February 2012.

Y. OHSHIMA, “Coherent excitation of molecular motion by intense ultrafast laser pulses,” Seminar at Department of Chemistry, Vancouver (Canada), April 2012.

Y. OHSHIMA, “Coherent rotational/vibrational excitation by intense ultrafast laser pulses,” Seminar at Physikalisch-Chemisches Institut, Heidelberg (Germany), June 2012.

Y. OHSHIMA, “Coherent rotational/vibrational excitation by intense ultrafast laser pulses,” Seminar at Department of Molecular Physics, FHI-MPG, Berlin (Germany), June 2012.

Y. OHSHIMA, “Time- and frequency-domain investigation of intermolecular vibration in gas-phase molecular clusters,” Gas phase spectroscopy symposium, Deajeon (Korea), August 2012.

大島康裕, 「高強度レーザー場によって誘起される分子振動・回転のコヒーレント光ダイナミクス」九重分光関連セミナー 2012, ホテルやまなみ荘, 大分県玖珠郡九重町, 2012年7月.

大島康裕, 「高強度レーザー場によって誘起される分子振動・回転のコヒーレント光ダイナミクス」第6回分子科学討論会, 東京大学, 東京都文京区, 2012年9月.

水瀬賢太, 「複雑な分子系の理解に向けた気相クラスターの分光研究」第2回光科学異分野横断萌芽研究会, 岡崎, 2012年8月.

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, 2012–).

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-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「分子分光学」2012年7月11日–13日.

B-10) 競争的資金

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,「水和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,より複雑なクラスターへと研究対象を拡大していく。既に, π 水素結合の典型であるベンゼン-水について高分解能電子スペクトルの測定に着手したところである。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,ついにナノ秒チャープ光源が完成したので,新規な断熱分布移動の実現に速やかに着手する。これによって,クラスターの内部運動に関する振動準位構造を詳細に特定することが可能となる。

光分子科学第二研究部門

大 森 賢 治 (教授)(2003 年 9 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：超高速コヒーレント光科学

A-2) 研究課題：

- a) アト秒精度のコヒーレント制御法の開発
- b) 量子論の検証実験
- c) コヒーレント分子メモリーの開発
- d) 分子ベースの量子情報科学
- e) 強レーザー場非線形過程の制御
- f) 超高速量子シミュレーターの開発

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。
- f) 極低温リユードベリ原子集団の多体相互作用を、超短パルスレーザーで実時間観測し制御するための新しい実験手法を開発した。

B-4) 招待講演

大森賢治,「アト秒時空量子エンジニアリング;物質がもつ波の性質を光で完璧に制御する」第3回豊田理研懇話会,(公財)豊田理化学研究所オープンコミュニティ,2012年12月.

K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” Physics Colloquium, University of Freiburg, Freiburg (Germany), December 2012.

K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” ESF Research Conference in Partnership with LFUI on “Cold and Ultracold Molecules,” Universitätszentrum Obergurgl, Obergurgl (Austria), November 2012.

K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” Workshop on “Molecular Functional Dynamics: Fundamental to Life Activity,” IMS, Okazaki (Japan), October 2012.

K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” International Workshop: “Horizons of Quantum Physics: From Foundations to Quantum-Enabled Technologies,” American Club Taipei, Taipei (Taiwan), October 2012.

K. OHMORI, “Quantum simulator of quantum/classical boundary,” The ‘240’ Conference, The University of Chicago, Chicago (U.S.A.), September 2012.

K. OHMORI, “Exploring quantum/classical boundary,” The ‘240’ Conference, The University of Chicago, Chicago (U.S.A.), September 2012.

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” Batsheva de Rothschild Seminar on “Laser Control of Chemical Reactions: Toward Deciphering Mechanisms and Understanding the Theoretical and Experimental Limits,” Ruth-Rimmonim Hotel, Safed (Israel), September 2012.

K. OHMORI, “Spatiotemporal quantum engineering with picometer and attosecond precision,” Special Seminar on “Theoretical Chemistry,” Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin, Berlin (Germany), June 2012.

K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,” International Conference on Superconductivity and Magnetism: ICSM 2012, Artemis Marin Princess Hotel, Kumburgaz-Istanbul (Turkey), May 2012.

N. TAKEI, “Ultrafast coherent control of an ultracold Rydberg gas,” International Workshop on Quantum Dynamics and Quantum Walks, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), November 2012.

N. TAKEI, “Ultrafast coherent control of an ultracold Rydberg gas,” International Workshop on Cooperative Quantum Dynamics and Its Control (CQDC’12), Jülich Supercomputing Center, Jülich (Germany), October 2012.

B-6) 受賞,表彰

大森賢治,独フンボルト賞(2012).

大森賢治,アメリカ物理学会フェロー表彰(2009).

大森賢治,日本学士院学術奨励賞(2007).

大森賢治, 日本学術振興会賞 (2007).
大森賢治, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1998).
大森賢治, 東北大学教育研究総合奨励金 (1995).
香月浩之, 英国王立化学会 PCCP 賞 (2009).
香月浩之, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学研究会委員 (2002–2006).
分子科学会設立検討委員 (2005–2006).
分子科学会運営委員 (2006–2007, 2010–).
原子衝突研究協会運営委員 (2006–2007).

学会の組織委員等

International Conference on Spectral Line Shapes 国際プログラム委員 (1998–).
21st International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions 準備委員, 組織委員 (1999).
The 5th East Asian Workshop on Chemical Reactions 組織委員長 (2001).
分子構造総合討論会実行委員 (1995).
第19回化学反応討論会実行委員 (2003).
原子・分子・光科学(AMO) 討論会プログラム委員 (2003–).
APS March meeting; Focus Topic Symposium “Ultrafast and ultrahighfield chemistry” 組織委員 (2006).
APS March meeting satellite “Ultrafast chemistry and physics 2006” 組織委員 (2006).
第22回化学反応討論会実行委員 (2006).
8th Symposium on Extreme Photonics “Ultrafast Meets Ultracold” 組織委員長 (2009).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

European Research Council (ERC), Invited Panel Evaluator.
European Research Council (ERC), Invited Expert Referee.

その他

平成16年度安城市シルバーカレッジ「原子のさざ波と不思議な量子の世界」
岡崎市立小豆坂小学校 第17回・親子おもしろ科学教室「波と粒の話」
立花隆+自然科学研究機構シンポジウム 爆発する光科学の世界——量子から生命体まで——「量子のさざ波を光で制御する」

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「量子動力学」2012年12月17日–19日.
University of Freiburg, Physics Colloquium “Optically Engineered Quantum States in Ultrafast and Ultracold Systems,”
December 3, 2012.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構 CREST 研究,「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).

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) 電子分光法の精密化と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) 内殻励起の理論アプローチの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子分光法の精密化と分子間相互作用の研究：本グループでは内殻電子や価電子の励起・イオン化分光法の精密化によって固体中の不純物状態や二成分気相クラスターの研究を進めてきた。最近では、実験技術的に難しかった液相、固液界面、有機分子やグラフェン等の積層表面等にも研究対象を拡大している。例えば、溶液（二成分液体）の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。電極反応や触媒反応のその場観測やこれまでバンド形成が見つからなかったような弱い分子間相互作用によるバンド分散の観測等にも成功している。
- b) 内殻共鳴分光による未知の価電子状態の研究：内殻励起・イオン化過程を使うことで通常の価電子分光では暗状態の観測を実現した。1光子イオン化で4重項状態、1光子励起で3重項励起状態を作り出した。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、非断熱遷移に複雑に絡み合って理解することが難しい価電子の高励起状態領域を分離して解明することにも成功した。このような内殻励起の特徴を生かした国際共同を推進している。
- c) 内殻励起の理論アプローチの開発：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 , カナダ CLS , 仏 SOLEIL , 伊 ELETTRA など）の実験研究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いる。最近、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も理論解析が要求されるようになった。そのため、新たに内殻励起計算用量子化学 CI コード GSCF4 の開発・整備を進めている。

B-1) 学術論文

M. NAGASAKA, N. KOSUGI and E. RÜHL, “Structures of Small Mixed Krypton-Xenon Clusters,” *J. Chem. Phys.* **136**, 234312 (7 pages) (2012).

M. NAGASAKA, E. SERDAROGLU, R. FLESCHE, E. RÜHL and N. KOSUGI, “Structures of Mixed Argon-Nitrogen Clusters,” *J. Chem. Phys.* **137**, 214305 (7 pages) (2012).

R. FLESCHE, E. SERDAROGLU, F. BLOBNER, P. FEULNER, X. O. BRYKALOVA, A. A. PAVLYCHEV, N. KOSUGI and E. RÜHL, “Gas-to-Solid Shift of C 1s-Excited Benzene,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9397–9402 (2012).

- V. KIMBERG, T. GEJO, M. OURA, T. TOKUSHIMA, Y. HORIKAWA, H. ARAI, S. SHIN and N. KOSUGI**, “Rydberg-Valence Mixing and Interchannel Coupling in Resonant Oxygen 1s Inelastic X-Ray Scattering of O₂,” *Phys. Rev. A* **85**, 032503 (5 pages) (2012).
- C. MIRON, C. NICOLAS, O. TRAVNIKOVA, P. MORIN, Y.-P. SUN, F. GEL’MUKHANOV, N. KOSUGI and V. KIMBERG**, “Imaging Molecular Potentials Using Ultrahigh-Resolution Resonant Photoemission,” *Nat. Phys.* **8**, 135–138 (2012).
- A. LINDBLAD, V. KIMBERG, J. SODERSTROM, C. NICOLAS, O. TRAVNIKOVA, N. KOSUGI, F. GEL’MUKHANOV and C. MIRON**, “Vibrational Scattering Anisotropy in O₂. Dynamics beyond the Born-Oppenheimer Approximation,” *New J. Phys.* **14**, 113018 (2012).
- K. ATAK, N. ENGEL, K. M. LANGE, R. GOLNAK, M. GOTZ, M. SOLDATOV, J. E. RUBENSSON, N. KOSUGI and E. F. AZIZ**, “The Chemical Bond in Carbonyl and Sulfinyl Groups Studied by Soft X-Ray Spectroscopy and Ab Initio Calculations,” *ChemPhysChem* **13**, 3106–3111 (2012).
- T. MARUYAMA, S. SAKAKIBARA, S. NARITSUKA, W. NORIMATSU, M. KUSUNOKI, H. YAMANE and N. KOSUGI**, “Band Alignment of a Carbon Nanotube/N-Type 6H-SiC Heterojunction Formed by Surface Decomposition of SiC Using Photoelectron Spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **101**, 092106 (4 pages) (2012).
- J. W. CHIOU, S. C. RAY, S. I. PENG, C. H. CHUANG, B. Y. WANG, H. M. TSAI, C. W. PAO, H.-J. LN, Y. C. SHAO, Y. F. WANG, S. C. CHEN, W. F. PONG, Y. C. YEH, C. W. CHEN, L.-C. CHEN, K.-H. CHEN, M.-H. TSAI, A. KUMAR, A. GANGULY, P. PAKONSTANTINO, H. YAMANE, N. KOSUGI, T. REIGIER, L. LIU and T. K. SHAM**, “Nitrogen-Functionalized Graphene Nanoflakes (GNFs:N): Tunable Photoluminescence and Electronic Structures,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 16251–16258 (2012).
- H. YAMANE and N. KOSUGI**, “Hybridized Electronic States in Potassium-Doped Picene Probed by Soft X-Ray Spectroscopies,” *AIP Adv.* **2**, 042114 (6 pages) (2012).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Core-Level Shifts of Free and Interacting Molecules,” 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure XAFS15, Beijing (China), July 2012.

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, 2006–2007, 2009–2010, 2012–2013), 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

SRI シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994–2009).
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–).
ICISS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問委員 (2006–).
VUV-12, VUV-14 真空紫外光物理国際会議プログラム委員 (1998, 2004).
ICISS-11 電子分光及び電子構造国際会議・共同議長, 国際プログラム委員長 (2009).
ICISS-8,9,10,12 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委員・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, 2012), 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, 2011–2014).
高エネルギー加速器研究機構運営協議員会委員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営協議員会委員 (2001–2003), 加速器・共通研究施設協議会委員 (2001–2003).
東京大学物性研究所軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (1994–2012).
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-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(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).

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), 「分子間バンド分散の精密観測による有機半導体の電気伝導特性の定量的解明」山根宏之 (2012年–2014年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「動作環境における有機デバイス電子状態の「その場」観測」山根宏之 (2012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・確立を主目的にしており、測定対象の現象として、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、試料として、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、より複雑な系や外場・環境効果に重点をシフトしている。その場観測手法や顕微分光法も駆使する必要がある。このような多様な分子システムへの応用研究は、以前のUVSOR-I光源の性能では全く不可能であり、UVSOR-IIをさらに高輝度化したUVSOR-III光源の性能が必須である。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きた。これらは放射光分子科学分野において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大きく貢献している。

見 附 孝一郎 (准教授) (1991 年 4 月 1 日 ~ 2012 年 3 月 31 日)*)

A-1) 専門領域：化学反応素過程，軌道放射分子科学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 軌道放射光施設に，気相光励起素過程の研究を目的とした高分解能高フラックスの斜入射分光器を建設した。25 から 160 eV の光子エネルギーの範囲で，フラックス 10^{10} 光子 / 秒と分解能 3000 が同時に達成された。「フラーレンの極端紫外分光専用ライン」に特化させてフラーレン類の質量分析と光電子分光を展開している（装置に関し特許取得）。第1に，気相及び凝縮相の C_{60} や C_{70} の絶対光吸収断面積を測定し，巨大共鳴ピーク（ ~ 20 eV）に付随する形状共鳴遷移を初めて観測した。第2に，遷移金属原子の 4d 電子励起軟巨大共鳴が，金属内包フラーレンの炭素ケージの中でどのような影響を受けるかを検討した。第3に，多価イオンやフラグメントの収量曲線を精密に測定し，求めたしきい値や極大値を検討した結果，通常の分子では前例のない特異な単分子解離現象を見出した。第4に，解離遷移状態のポテンシャルエネルギー曲面の情報を得るための画像観測装置を製作し，フラーレン分子線の3次元速度分布画像を直接測定し解析・評価した（特許取得）。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. MITSUKE, H. KATAYANAGI, B. P. KAFLE and MD. S. I. PRODHAN, “Design of Velocity Map Imaging Spectrometer Equipped with a Mass Gate Discriminating Particular Photofragments,” *ISRN Phys. Chem.* **2012**, 959074 (9 pages) (2012).

N. NIITSU, M. KIKUCHI, H. IKEDA, K. YAMAZAKI, M. KANNO, H. KONO, K. MITSUKE, M. TODA and K. NAKAI, “Nanosecond Simulations of the Dynamics of C₆₀ Excited by Intense Nearinfrared Laser Pulses: Impulsive Raman Excitation, Rearrangement, and Fragmentation,” *J. Chem. Phys.* **136**, 164304 (12 pages) (2012).

B-3) 総説，著書

N. NIITSU, M. KIKUCHI, H. IKEDA, K. YAMAZAKI, M. KANNO, H. KONO, K. MITSUKE, M. TODA, K. NAKAI and S. IRLE, “Simulation of Nuclear Dynamics of C₆₀: From Vibrational Excitation by Near-IR Femtosecond Laser Pulses to Subsequent Nanosecond Rearrangement and Fragmentation,” in *Quantum Systems in Chemistry and Physics: Progress in Methods and Applications*, K. Nishikawa, J. Maruani, E. J. Brändas, G. Delgado-Barrio and P. Piecuch, Eds., Springer, pp. 149–177 (2012).

B-4) 招待講演

見附孝一郎, 「色素増感太陽電池の原理, 特徴及び課題」第274回化学科コロキウム, 城西大学, 坂戸, 2012年3月.

K. MITSUKE, “Morphology, Catalytic Activities, and Electronic Structures of the Nanosystems Constituting Dye-Sensitized Solar Cells,” The 27th Philippine Chemistry Congress (PCC), Manila (Philippine), April 2012.

見附孝一郎, 「導電性ポリマーを作る」子ども大学にしているま, 城西大学, 坂戸, 2012年11月.

B-5) 特許出願

特許 5156468号, 「原子 / 分子ビームの3次元速度分布測定方法及び装置」見附孝一郎, 片柳英樹(自然科学研究機構) 2012年.

B-6) 受賞，表彰

見附孝一郎, 日本化学会欧文誌BCSJ賞(2001).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

原子衝突研究協会委員 (1987, 1998–2003).

原子衝突研究協会企画委員 (1996–2003).

原子分子データベース協会設立準備委員 (2004–2008).

学会の組織委員等

質量分析連合討論会実行委員 (1993).

第9回日本放射光学会年会実行委員 (1995–1996).

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

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

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

原子衝突協会第25回研究会実行委員 (1999–2000).

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

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

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

第19回日本放射光学会年会組織委員, 実行委員およびプログラム委員長 (2005–2006).

第22回化学反応討論会プログラム委員および実行委員 (2005–2006).

原子衝突研究協会第31回研究会実行委員 (2005–2006).

第3回分子科学討論会実行委員 (2008–2009).

第6回分子科学討論会優秀講演賞選考委員 (2012).

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

The Winter School of Asian-Core Program, “Morphology, Catalytic Activities, and Electronic Structures of the Nanosystems Constituting Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC),” Beijing (China), February 21.

城西大学理学部化学科, 「自然科学概論」, 「化学統計力学Ⅰ」, 2012年4月–7月.

城西大学理学部化学科, 「物理化学Ⅰ」, 「無機分析化学実験」, 「生活と化学物質Ⅱ」, 2012年9月–12月.

城西大学大学院理学研究科物質科学専攻, 「有機物理化学特論」, 2012年9月–12月.

B-10) 競争的資金

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

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

科研費基盤研究(C),「フラーレンの光解離で生成する中性フラグメント散乱分布の状態選択的画像観測」片柳英樹 (2008年-2010年).

トヨタ先端技術共同研究,「液相法によるZnO系薄膜の形成」見附孝一郎,片柳英樹 (2012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。

*) 2012 年 4 月 1 日城西大学理学部化学学科教授

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。高輝度放射光発生のために真空封止アンジュレータ 3 台，可変偏光型アンジュレータ 3 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

I. KATAYAMA, H. SHIMOSATO, M. BITO, K. FURUSAWA, M. ADACHI, M. SHIMADA, H. ZEN, S. KIMURA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, M. KATOH and M. ASHIDA, “Electric Field Detection of Coherent Synchrotron Radiation in a Storage Ring Generated Using Laser Bunch Slicing,” *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111112 (4 pages) (2012).

C. EVAIN, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI, M. E. COUPRIE, M. HOSAKA, A. MOCHIIHASHI and M. KATOH, “Suppression of Self-Pulsing Instabilities in Free-Electron Lasers Using Delayed Optical Feedback,” *Phys. Rev. S. T. Accel. Beams* **15**, 040701 (7 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. ZEN, M. ADACHI, J. YAMAZAKI, H. HAYASHI, E. NAKAMURA, S. KIMURA, M. KATOH, T. TAKAHASHI, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA and Y. TAKASHIMA, “Present Status and Future Prospects of Project on Utilizing Coherent Light Sources for User Experiments at UVSOR-II,” *Proc. 33rd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 215–218 (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. 33rd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 212–214 (2011).

H. ZEN, M. ADACHI, M. KATOH, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI and M. HOSAKA, “Technical Developments for Injecting External Laser to a Storage Ring FEL in CW and Q-switched Operation,” *Proc. 33rd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 362–365 (2011).

Y. TAIRA, H. TOYOKAWA, M. ADACHI, S. TANAKA, M. KATOH and N. YAMAMOTO, “Feasibility Study of Gamma-Ray Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy in an Electron Storage Ring,” *Proc. 3rd Internat. Particle Accelerator Conf.*, 4103–4105 (2012).

H. ZEN, M. ADACHI, M. KATOH, T. TANIKAWA, N. YAMAMOTO and M. HOSAKA, “Chirped Pulse Generation by CHG-FEL,” *Proc. 33rd Internat. Free Electron Laser Conf.*, 366–369 (2011).

B-3) 総説，著書

M. KATOH and S. BIELAWSKI, “Coherent Terahertz Synthesizer,” *Nat. Photonics* **6**, 76–77 (2012).

B-6) 受賞，表彰

島田美帆，第8回日本加速器学会奨励賞 (2011).

平 義隆，第7回日本物理学会若手奨励賞 (2012).

肥田洋平，第9回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2012).

丹羽貴弘，第9回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2012).

平 義隆，第9回日本加速器学会年会賞(口頭発表部門)(2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本加速器学会評議員 (2008–2009).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–2012).

学会の組織委員等

日本加速器学会組織委員 (2004–).

日本放射光学会第13回年会プログラム委員長 (2000).

日本加速器学会第10回年会プログラム委員長 (2013).

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年以降の高度化により，既に低エネルギーのシンクロtron光源としては世界的にも最高レベルの性能を有するにあるが，放射光輝度をさらに向上させる改造を2012年春に実施した。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の導入を進めている。さらに，真空封止型アンジュレータ1台を設置した。加速器の立上調整は概ね予定通り進んだが，一層の性能向上に向けて調整を進めている。

自由電子レーザーに関しては，新しい実験ステーションの整備が概ね完了し，装置の基本性能の確認を進めている。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を目指す。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ている。新しい実験ステーションにおいて実用化を意識した光源技術開発に取り組む。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に着手した。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に取り組む。

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性が現れる固体・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。

擬一次元有機導体 (TMTCF)₂X (C = T, S, X = PF₆, AsF₆) の角度分解光電子分光による電子構造。

Yb 系重い電子系 YbAl₂ の角度分解光電子分光による電子構造。

鉄系超伝導体 LiFeAs の角度分解光電子分光による電子構造。

結晶異方性が高い磁気転移温度の起源と成っている CeT₂Al₁₀ (T = Fe, Ru, Os) の赤外・テラヘルツ分光による電子構造。

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

巨大磁気抵抗物質電子ドーブ EuO 単結晶超薄膜試料の育成と電子状態の評価。

- 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

J. ONOE, T. ITO, S. KIMURA, H. SHIMA, Y. TODA and H. YOSHIOKA, “One-Dimensional Metallic Peanut-Shaped Nanocarbon with Positive and Negative Gaussian Curvatures: Toward a New Science of Quantum Electronic Systems on Riemannian Surfaces,” *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.* **20**, 1–16 (2012).

- I. KATAYAMA, H. SHIMOSATO, M. BITO, K. FURUSAWA, M. ADACHI, M. SHIMADA, H. ZEN, S. KIMURA, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, M. KATOH and M. ASHIDA**, “Electric Field Detection of Coherent Synchrotron Radiation in a Storage Ring Generated Using Laser Bunch Slicing,” *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111112 (4 pages) (2012).
- T. INUSHIMA, D. K. MAUDE, H. LU, W. J. SCHAFF, T. IIZUKA, S. KIMURA, A. YAMAMOTO and K. FUKUI**, “Superconducting Properties of InN with Low Carrier Density near the Mott Transition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044704 (9 pages) (2012).
- T. HAJIRI, T. ITO, R. NIWA, M. MATSUNAMI, B. H. MIN, Y. S. KWON and S. KIMURA**, “Three-Dimensional Electronic Structure and Interband Nesting in the Stoichiometric Superconductor LiFeAs,” *Phys. Rev. B* **85**, 094509 (6 pages) (2012).
- T. IIZUKA, T. MIZUNO, B. H. MIN, Y. S. KWON and S. KIMURA**, “Existence of Heavy Fermions in the Antiferromagnetic Phase of CeIn₃,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 043703 (4 pages) (2012).
- J. ONOE, T. ITO, H. SHIMA, H. YOSHIOKA and S. KIMURA**, “Observation of Riemannian Geometric Effects on Electronic States,” *Europhys. Lett.* **98**, 27001 (5 pages) (2012).
- Y. S. KWON, J. B. HONG, Y. R. JANG, H. J. OH, Y. Y. SONG, B. H. MIN, T. IIZUKA, S. KIMURA, A. V. BALATSKY and Y. BANG**, “Evidence of a Pseudogap for Superconducting Iron-Pnictide Ba_{0.6+δ}K_{0.4-δ}Fe₂As₂ Single Crystals from Optical Conductivity Measurements,” *New J. Phys.* **14**, 063009 (11 pages) (2012).
- H. MIYAZAKI, T. HAJIRI, T. ITO, S. KUNII and S. KIMURA**, “Momentum-Dependent Hybridization Gap and Dispersive In-Gap State of the Kondo Semiconductor SmB₆,” *Phys. Rev. B* **86**, 075105 (4 pages) (2012).
- F. CHEN, Q. GE, M. XU, Y. ZHANG, X. SHEN, W. JI, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, J. HU and D. L. FENG**, “The Orbital Characters of Low-Energy Electronic Structure in Iron-Chalcogenide Superconductor K_xFe_{2-y}Se₂,” *Chin. Sci. Bull.* **57**, 3829 (7 pages) (2012).
- T. HIRAHARA, N. FUKUI, T. SHIRASAWA, M. YAMADA, M. AITANI, H. MIYAZAKI, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, T. TAKAHASHI, S. HASEGAWA and K. KOBAYASHI**, “Atomic and Electronic Structure of Ultrathin Bi(111) Films Grown on Bi₂Te₃(111) Substrates: Evidence for a Strain-Induced Topological Phase Transition,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 227401 (5 pages) (2012).
- V. GURITANU, S. SEIRO, J. SICHELSCMIDT, N. CAROCA-CANALES, T. IIZUKA, S. KIMURA, C. GEIBEL and F. STEGLICH**, “Optical Study of Archetypical Valence-Fluctuating Eu-Systems,” *Phys. Rev. Lett.* **109**, 247207 (5 pages) (2012).
- M. MATSUNAMI, A. CHAINANI, M. TAGUCHI, R. EGUCHI, Y. TAKATA, M. OURA, M. YABASHI, K. TAMASAKU, Y. NISHINO, T. ISHIKAWA, M. KOSAKA and S. SHIN**, “Photoemission Evidence for Valence Fluctuations and Kondo Resonance in YbAl₂,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 073702 (4 pages) (2012).
- H. OKAMURA, N. OHTA, A. TAKIGAWA, I. MATSUTORI, K. SHOJI, K. MIYATA, M. MATSUNAMI, H. SUGAWARA, C. SEKINE, I. SHIROTANI, H. SATO, T. MORIWAKI, Y. IKEMOTO, Z. LIU and G. L. CARR**, “Pressure Suppression of Unconventional Charge-Density-Wave State in PrRu₄P₁₂ Studied by Optical Conductivity,” *Phys. Rev. B* **85**, 205116 (7 pages) (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, E. NAKAMURA, K. IMURA, M. HOSAKA, T. TAKAHASHI and M. KATOH, “Design of a dedicated beamline for THz coherent synchrotron radiation at UVSOR-III,” *J. Phys.: Conf. Series* **359**, 012009 (5 pages) (2012).

T. TAKAHASHI, T. IIZUKA, T. MORI and S. KIMURA, “Development of a Scanning Near-Field Sub-THz-Wave Microscopy with Coherent Transition Radiation,” *J. Phys.: Conf. Series* **359**, 012016 (6 pages) (2012).

T. HAJIRI, R. NIWA, T. ITO, M. MATSUNAMI, Y. J. SONG, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Polarization-dependent three-dimensional angle-resolved photoemission study on LiFeAs,” *J. Phys.: Conf. Series* **391**, 01212 (4 pages) (2012).

H. MIYAZAKI, H. MOMIYAMA, T. HAJIRI, T. ITO, K. IMURA, M. MATSUNAMI and S. KIMURA, “Fabrication of single crystalline EuO thin films with SrO buffer layer on SrTiO₃ substrate,” *J. Phys.: Conf. Series* **391**, 012047 (4 pages) (2012).

S. KIMURA, T. IIZUKA, Y. MURO, J. KAJINO and T. TAKABATAKE, “Anisotropic gap formation in CeM₂Al₁₀ (*M* = Ru, Os),” *J. Phys.: Conf. Series* **391**, 012030 (4 pages) (2012).

B-3) 総説, 著書

木村真一, 「磁性と「重い電子」は共存するか? 低温高圧下テラヘルツ分光によるインジウム化セリウムの電子構造」 *O plus E* **34**, 562–566 (2012).

木村真一, 「磁性と「重い電子」は共存するか? 低温・高圧下テラヘルツ分光による量子臨界点での電子状態の観測」 *固体物理* **47(8)**, 365–373 (2012).

B-4) 招待講演

M. MATSUNAMI, T. HAJIRI, H. MIYAZAKI, M. KOSAKA and S. KIMURA, “Direct observation of dispersive Kondo resonance and hybridized bands in Yb-based compounds,” The Fourth International Workshop on the Dual Nature of f-Electrons, Himeji (Japan), July 2012.

D. T. ADROJA, T. TAKABATAKE, Y. MURO, K. YUTANI, J. KAJINO, K. UMEO, S. KIMURA and A. SEVERING, “Coexistence of Antiferromagnetic Order and Hybridization Gap in Ce-based Kondo Semiconductors,” The 19th International Conference on Magnetism, Busan (Korea), July 2012.

H. MIYAZAKI, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, T. ITO and S. KIMURA, “Thickness-Dependent Exchange Splitting of EuO Ultrathin Films,” The 19th International Conference on Magnetism, Busan (Korea), July 2012.

S. KIMURA, “Generation and applications of terahertz coherent synchrotron radiation,” The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Lyon (France), July 2012.

S. KIMURA, “Existence of Heavy Fermions in the Antiferromagnetic Phase in CeIn₃,” Low Energy Electrodynamics in Solids 2012, Napa (U.S.A.), July 2012.

木村真一, 「固体の機能性を生み出す電子構造の複合環境下における先端分光」 名古屋工業大学若手研究イノベータ養成センター「ナノテクノロジー・材料」分野 第3回シンポジウム「ナノ構造解析に基づく材料設計, 実験軽装と理論計算の融合に向けて」名古屋, 2012年1月.

木村真一, 「THz 光を用いた分光研究とcERL への期待」 高エネルギー加速器研究機構第2回コンパクトERL サイエンスワークショップ, 筑波, 2012年7月.

木村真一,「先端放射光を用いた物質科学」分子研研究会「新たな光源開発によって拓かれる物質科学」岡崎, 2012年 10月.
木村真一,「UVSOR における真空紫外角度分解光電子分光」東大物性研極限コヒーレント光科学研究センター発足記念ワークショップ「レーザー・放射光融合研究領域の開拓」柏, 2012年 11月.

B-6) 受賞, 表彰

木村真一, 第5回日本放射光学会若手奨励賞 (2001).
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).
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, 2012–2014).
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).
日本放射光学会渉外委員 (2012–2013).
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, 2008–2009, 2010–2011).
UVSOR 利用者懇談会世話人 (2000–2001).

学会の組織委員等

7th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Committee (Melbourne, Australia, November 2013).
The 11th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Member of Scientific Program Committee (Lyon, France, July 2012).
6th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Committee (Trieste, Italy, September 2011).
第26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 (2012).
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).
2nd UVSOR Workshop on Low-Energy Photoemission of Solids Using Synchrotron Radiation (LEPES 09), Co-Chair, (Okazaki, Japan, October 2009).
11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Member of International Program Committee (Nara, Japan, October 2009).
5th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Board (Banff, Canada, September 2009).

第23回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2009).

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

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

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

4th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Co-chair, Member of International Advisory Board (Awaji Island, Japan, September 2007).

UVSOR Workshop on Terahertz Coherent Synchrotron Radiation, Co-Chair (Okazaki, Japan, September 2007).

第20回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員長, プログラム委員, 実行委員 (2006).

第3回次世代光源計画ワークショップ——先端的リング型光源が開くサイエンス—— 実行委員長 (日本放射光学会主催, 岡崎, 2006年8月)

第19回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員長, プログラム委員, 実行委員 (2005).

次世代光源計画ワークショップ——未来光源が開くサイエンス—— 実行委員長 (日本放射光学会主催, 岡崎, 2005年8月)

International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources 2005, Member of International Advisory Board (Rathen, Germany, June 2005).

第18回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2004).

第17回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員, プログラム委員 (2003).

第16回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員, プログラム委員 (2002).

第15回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2001).

第14回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム組織委員, プログラム委員 (2000).

第13回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (1999).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光共同利用実験審査委員会委員 (2009–2010, 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 11th International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure, Special Issue of Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Guest Editor, Elsevier (2010).

真空誌編集委員 (2007–).

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

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「物性科学概論」 e-learning.

名古屋大学シンクロトン光研究センター, 客員准教授, 2012年4月–.

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 1995年4月–.

B-9) 学位授与

飯塚拓也,「強相関電子系の多重極限下電子構造」2012年3月,博士(理学)

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の基礎研究」木村真一(2010年-2012年).

科研費基盤研究(B),「強相関4f電子系の量子臨界点における電子状態の光学的・光電的研究」木村真一(2006年-2008年).
(財)光科学技術研究振興財団助成金,「リング型電子加速器からの大強度テラヘルツ光の発生と制御」木村真一(2006年-2007年).

科研費特定領域研究(公募研究),「モット転移系有機超伝導体の高圧・高磁場下の電子状態」木村真一(2004年-2005年).

科研費若手研究(A),「電子相関が強い系の多重極限環境下における物性発現メカニズムの分光研究」木村真一(2002年-2004年).

科研費萌芽研究,「シンクロトロン放射光を使ったテラヘルツ顕微分光法の開発」木村真一(2002年).

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1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三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・角度分解光電子分光(BL5U)・逆光電子分光やテラヘルツポンプ・光電子プローブ分光(BL1)の開発を進め、物質科学・分子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及び電子・イオン同時計測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) 中性質量選別クラスター源及び多成分混合分子クラスター源の開発
- e) 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、及び、アンジュレータと分光器、及び電子エネルギー分析器を同時に制御するための整備を行い、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 年以降、小さな分子の内殻励起に伴う超高速解離過程を観測対象として、電子スペクトルを光のエネルギーの関数として計測する、二次元電子分光法を利用した研究を展開している。一方、内殻励起分子の解離ダイナミクスに関しては、我々が開発した電子・イオン同時計測装置を利用した実験研究を協力研究として進めている。
- 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、1 光子の吸収により分子の内殻電子二つが放出される内殻二正孔状態の生成過程について、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) BL6U での観測対象を気相の原子分子から種々のクラスターに拡張するために、クラスター源の開発を行っている。従来の放射光によるクラスター実験では、クラスターのサイズ選別は行われておらず、吸収スペクトルの構造などは全て平均クラスターサイズで議論されてきた。この状況を打破し、質量選別したクラスターの吸収スペクトルを直接観測することを目指して装置開発を行っている。また 大型の排気装置を利用した多成分混合分子クラスター源の開発も行っている。
- e) 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及びクラスターの挙動について、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希ガスクラスターが、入射 FEL よりも短波長の蛍光を放出していることを見出した。平均クラスターサイズ 100 個程度の Ar クラスターに、波長 51 nm の EUV-FEL 光を照射した場合、20 nm から 60 nm 程度の波長範囲に亘り、多数のピーク状構造が観測された。観測された蛍光の FEL 強度依存性、クラスターサイズ依存性、及びノズル距離依存性の測定から、高強度 EUV-FEL 照射によるナノプラズマの生成と電子・イオン再結合反応による励起多価イオンの効率的な生成が、短波長蛍光放出のメカニズムであると結論付けられた。一方、SACLA の XFEL を利用した研究として、高濃度 Kr 原子や Cu などの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を進めている。

B-1) 学術論文

A. SUGISHIMA, H. IWAYAMA, S. YASE, H. MURAKAMI, K. NAGAYA, M. YAO, H. FUKUZAWA, X.-J. LIU, K. MOTOMURA, K. UEDA, N. SAITO, L. FOUCAR, A. RUDENKO, M. KURKA, K.-U. KÜHNEL, J. ULLRICH, A. CZASCH, R. DÖRNER, R. FEIFEL, M. NAGASONO, A. HIGASHIYA, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, T. TOGASHI, H. KIMURA and H. OHASHI, “Charge and Energy Transfer in Argon-Core-Neon-Shell Clusters Irradiated by Free-Electron-Laser Pulses at 62 nm,” *Phys. Rev. A* **86**, 033203 (6 pages) (2012).

T. GEJO, T. TAMURA, K. HONMA, E. SHIGEMASA, Y. HIKOSAKA and Y. TAMENORI, “Angle-Resolved Metastable Fragment Yields Spectra of N₂ and CO in K-Edge Excitation Energy Region,” *J. Chem. Phys.* **136**, 054201 (7 pages) (2012).

H. IWAYAMA, M. NAGASONO, J. R. HARRIES and E. SHIGEMASA, “Demonstration of Up-Conversion Fluorescence from Ar Clusters in Intense Free-Electron-Laser Fields,” *Opt. Express* **20**, 23174–23179 (2012).

B-4) 招待講演

岩山洋士, 「XFEL (SACLA) による超蛍光の観測を目指して」原子衝突学会改称記念式典, 調布, 2012 年 7 月.

繁政英治, 「短波長自由電子レーザーによる指向性発光現象の探索」光化学討論会ランチョンセミナー, 大岡山, 2012 年 9 月.

繁政英治, 「UVSOR における高輝度利用研究の現状と EUV-FEL 利用研究の新展開」東北大学電子光理学研究センター平成 24 年度電子光理学研究拠点研究会, 仙台, 2012 年 11 月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会渉外委員 (2005–2006).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–2011, 2012–).

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, 2012).

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 (シンクロトン放射装置技術国際会議) プログラム委員 (2005).

第 22 回化学反応討論会実行委員 (2006).

- 第20回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2006).
- 第21回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2007).
- 第2回AOFSRR (放射光研究アジア - オセアニアフォーラム)プログラム委員 (2007).
- 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

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

B-10) 競争的資金

- 科研費基盤研究(B)(2), 「内殻励起分子に特有な分子構造変化を伴う緩和過程の研究」 繁政英治 (2000年–2002年).
- 科研費基盤研究(B), 「分子の内殻電離しきい値近傍における多電子効果の研究」 繁政英治 (2003年–2005年).
- 科研費基盤研究(B), 「多重同時計測法で探る内殻励起分子の超高速緩和ダイナミクス」 繁政英治 (2007年–2008年).
- 松尾学術研究助成, 「極端紫外レーザー光によるクラスター発光分光分析」 岩山洋士 (2010年).
- 科研費若手研究(B), 「自由電子レーザー励起によるレーザープラズマ光源の研究開発」 岩山洋士 (2012年–2013年).

C) 研究活動の課題と展望

BL6U では, SPring-8 では実施出来ない 250 eV より低いエネルギー領域において, 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及び電子・イオン同時計測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, 及びクラスター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:YVO₄ レーザー（1990年），Yb:YAG レーザー（1993年），セラミックレーザー（1997年），バルク擬位相整合（QPM）素子：大口径周期分極反転 MgO:LiNbO₃（PPMgLN）（3mm 厚 2003年，5mm 厚 2005年，10mm 厚 2012年）] を先導すると共に，共同研究を通し赤外域分子分光などにその展開を図っている。国際誌の雑誌編集，特集号企画から国際シンポジウム・会議の企画提案，開催に積極的に参加する事でその成果を内外に発信している。

- a) マイクロドメイン構造，界面（粒界面，結晶界面，さらには自発分極界面）を微細に制御する固相反応制御法の研究として，レーザーセラミックス，レーザー素子，分極反転素子の作製プロセスの高度化を図っている。特に，固体レーザーの発光中心である希土類イオンのスピン・軌道角運動量を利用したマイクロドメインの配向制御は，これまで不可能だった異方性セラミックスによるレーザー発振を成功させただけでなく原理的にはイオンレベルでの複合構造を可能とするなど，新たなフォトリソグラフィを創出するものと期待される。
- b) 光の発生，増幅，変換の高度制御を可能とする為の研究として，希土類イオンの発光・緩和機構の解明，固体中の光，エネルギー伝搬，さらにはマイクロドメイン構造と光子及び音子の相互作用機構解明，非線形光学過程の解明，モデル化を進めている。Yb レーザーの機構解明，Nd レーザーの直接励起可能性，希土類レーザーの励起光飽和特性，YVO₄ の高熱伝導率特性の発見，実証に繋がったばかりでなく，マイクロ共振器の高輝度効果，レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。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であるサブナノ秒からピコ秒の便利な光源開拓に関する貢献，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，出力エネルギー 0.5 J，Nd:YAG レーザーからの変換効率 80% に到る高効率・高出力のナノ秒光パラメトリック発生 波長 5～12 μm に至る広帯域波長可変中赤外光発生，マイクロチップレーザーからの UV 光（波長：266 nm）からテラヘルツ波（波長：100～300 μm），さらには2 サイクル中赤外光からのコヒーレント軟X線（波長：～5 nm）・アト秒（200～300 as）発生などをマイクロ固体フォトリソグラフィで実証した。特にマイクロチップレーザーの高輝度特性を利用したエンジン点火では，パルスギャップ効果もあり極めて低いエネルギーでの効率的なレーザー点

火効果を確認した。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

- W. KONG and T. TAIRA**, “Lens-Less Edge-Pumped High Power Microchip Laser,” *Appl. Phys. Lett.* **100**, 141105 (4 pages) (2012).
- R. BHANDARI, T. TAIRA, A. MIYAMOTO, Y. FURUKAWA and T. TAGO**, “> 3 MW Peak Power at 266 nm Using Nd:YAG/ Cr⁴⁺:YAG Microchip Laser and Fluxless-BBO,” *Opt. Mater. Express* **2**, 907–913 (2012).
- W. KONG, A. SUGITA and T. TAIRA**, “Generation of Hermite-Gaussian Modes and Vortex Arrays Based on 2D Gain-Distribution Controlled Microchip Laser,” *Opt. Lett.* **37**, 2661–2663 (2012).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Temperature Dependencies of Stimulated Emission Cross Section for Nd-Doped Solid-State Laser Materials,” *Opt. Mater. Express* **2**, 1076–1087 (2012).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Half-Joule Output Optical-Parametric Oscillation by Using 10-mm-Thick Periodically Poled Mg-Doped Congruent LiNbO₃,” *Opt. Express* **20**, 20002–20010 (2012).
- Y. DENG, A. SCHWARZ, H. FATTAHI, M. UEFFING, X. GU, M. OSSIANDER, T. METZGER, V. PERVAK, H. ISHIZUKI, T. TAIRA, T. KOBAYASHI, G. MARCUS, F. KRAUSZ, R. KIENBERGER and N. KARPOWICZ**, “Carrier-Envelope-Phase-Stable, 1.2 mJ, 1.5 Cycle Laser Pulses at 2.1 μm,” *Opt. Lett.* **37**, 4973–4975 (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- W. KONG and T. TAIRA**, “Lens-Less Edge-Pumping Design for High Power Single Mode Yb:YAG Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP)*, AM4A.1 (2012).
- R. BHANDARI, T. TAIRA, A. MIYAMOTO, Y. FURUKAWA and T. TAGO**, “> 3 MW Peak Power at 266 nm Using Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Microchip Laser and Fluxless-Grown BBO,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Photonics (ASSP)*, AT2A.1 (2012).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Temperature Dependences of Stimulated Emission Cross Section in Nd:YAG, Nd:YVO₄, and Nd:GdVO₄,” *OSA Topical Meeting on Advances in Optical Materials (AIOM)*, IW3D.6 (2012).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Real Plug-Size, High Peak Power 3-Beam Composite Ceramic Laser for Ignition of Automobile Engines,” *The 1st Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS’12) co-located with OPTICS & PHOTONICS International 2012 Congress (OPIC 2012)*, ALPSp2-10 (2012).
- S. HAYASHI, K. NAWATA, T. TAIRA, H. MINAMIDE and K. KAWASE**, “High Peak-Power, Single Longitudinal Mode and Tunable Terahertz Wave Generation Pumped by a Microchip Nd:YAG Laser,” *The 1st Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS’12) co-located with OPTICS & PHOTONICS International 2012 Congress (OPIC 2012)*, ALPS5-5 (2012).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “Megawatt Peak Power Green Microchip Laser,” *LDC’12, OPTICS & PHOTONICS International 2012 Congress (OPIC 2012)*, LDC5-6 (2012).
- W. KONG and T. TAIRA**, “Lens-Less Edge-Pumping High Power Single-Mode Yb:YAG Microchip Laser,” *CLEO 2012*, CTu1D.2 (2012).

- S. HAYASHI, K. NAWATA, T. TAIRA, H. MINAMIDE and K. KAWASE**, “High Peak-Power and Narrow-Linewidth Terahertz Wave Generation Pumped by a Microchip Nd:YAG Laser,” *CLEO 2012*, CTu1B.6 (2012).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Model for the Temperature Dependent Emission Cross Section of Nd Laser Media,” *CLEO 2012*, CTu1D.7 (2012).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Peak Power Passively Q-Switched Yb:YAG Micro-Lasers,” *CLEO 2012*, JW2A.27 (2012).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Fabrication of 10-mm-Thick Periodically Poled Mg-Doped Congruent LiNbO₃ Device for High-Energy Wavelength Conversion,” *CLEO 2012*, CTh1B.1 (2012).
- R. BHANDARI, T. TAIRA, A. MIYAMOTO, Y. FURUKAWA and T. TAGO**, “60% FHG Efficiency from Fluxless-Grown BBO Using Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Microchip Laser,” *CLEO 2012*, CTh1B.6 (2012).
- W. KONG and T. TAIRA**, “Generation of 2D High-Order Hermit-Gaussian Modes, Doughnut-Shape Mode and Vortex Array Based on Edge-Pumped Microchip Laser,” *The 8th Asia Pacific Laser Symposium (APLS 2012)*, O1.1 (2012).
- T. TAIRA**, “Microchip Laser, Ceramic Laser toward Giant Micro-Photonics,” *The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC 2012)*, 5F2-3 (2012). (Invited)
- T. TAIRA**, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignitions,” *2012 IEEE Photonics Society Int’l Conference on Optical MEMS & Nanophotonics (OMN 2012)*, ThC1 (2012). (Invited)
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Half-Joule Class, Efficient Optical-Parametric Oscillation by 10-mm-Thick Periodically Poled Mg-Doped Congruent LiNbO₃,” *5th EPS-QEOD Europhoton Conference*, TuA.2 (30) (2012).
- V. KEMLIN, D. JEGOUSO, J. DEBRAY, B. MENAERT, P. SEGONDS, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Widely and Continuously Tunable Optical Parametric Oscillator up to 4.8 Microns Based on 5%MgO:PPLN Crystal Cut as a Cylinder,” *5th EPS-QEOD Europhoton Conference*, TuA.6 (175) (2012).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “High Peak Power, Yb:YAG/Cr:YAG Passively Q-switched Microlaser,” *5th EPS-QEOD Europhoton Conference*, FrA.5 (116) (2012).
- T. TAIRA**, “Promise on Giant Micro-Photonics for Pulse-Gap,” *Extended Abstracts, 73rd Autumn Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys.*, 13a-G2-1 (2012). (Invited)
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “High Repetition Rate Operation of Megawatt Peak Power Microchip Laser,” *Extended Abstracts, 73rd Autumn Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys.*, 13a-G2-4 (2012).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Theoretical Study of Manufacturing Processes for Anisotropic Laser Ceramics,” *Extended Abstracts, 73rd Autumn Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys.*, 13p-G2-12 (2012).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Highly-Efficient, Half-Joule Output Optical-Parametric Oscillation by Using 10-mm-Thick Periodically Poled Mg-Doped Congruent LiNbO₃,” *Extended Abstracts, 73rd Autumn Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys.*, 13p-G2-13 (2012).
- T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “0.5J-OPO by Using 10mm-Thick Bulk PPMgLN,” *50 Years of Nonlinear Optics—NLO 50 International Symposium*, WO.4 (2012).
- T. TAIRA**, “High Brightness Microchip Lasers for Engine Ignition,” *Frontiers in Optics 2012, The OSA’s 96th Annual Meeting, Rochester*, FM3G.1 (2012). (Invited)

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “High Peak Power Micro-Laser for Ignition of Automobile Engines,” *2nd International Conference on Frontiers of Manufacturing with Photons, Energetic Particles and Power fields in 2012 (MP³ 2012)*, 5th International Photonics and OptoElectronics Meetings (POEM2012), MF4A.2 (MP3-1447926) (2012). (Invited)

B-3) 総説, 著書

平等拓範, 「パルスギャップ高強度レーザー——ジャイアントマイクロフォトニクス——」 *レーザー協会誌* **37**, 1–5 (2012).

S. HAYASHI, K. NAWATA, H. SAKAI, T. TAIRA, H. MINAMIDE and K. KAWASE, “High-Power, Single-Longitudinal-Mode Terahertz-Wave Generation Pumped by a Microchip Nd:YAG Laser,” *Opt. Express* **20**, 2881–2886 (2012).

常包正樹, 金原賢治, 平等拓範, 「マイクロレーザーによる次世代イグニッション」 *材料の科学と工学* **49**, 14–19 (72–77) (2012).

秋山 順, 平等拓範, 「レーザーセラミックスのマイクロドメイン構造制御」 *セラミックス* **47**, 249–252 (2012).

T. TAIRA and J. SANGHERA, “Feature Issue Introduction: Advances in Optical Materials,” *Opt. Mater. Express* **2**, 1171–1175 (2012).

平等拓範, 「ジャイアントパルスマイクロチップレーザーの可能性」 *日本レーザー医学会誌* **33**, 152–157 (2012).

平等拓範, 石月秀貴, 「分極反転光デバイスのマイクロ固体フォトニクスへの展開」 *オプトロニクス* **31**, 110–114 (2012).

Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA, “Micro-Domain Controlled Anisotropic Laser Ceramics Assisted by Rare-earth Trivalent,” *Pacific Rim Laser Damage 2011*, Proc. of SPIE 8206, 82061T (8 pages) (2012).

B-4) 招待講演

J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA, “Fabrication and Optical Characterization of Anisotropic Laser Ceramics,” 32nd Annual Meeting of The Laser Society of Japan, Sendai (Japan), February 2012.

平等拓範, 「パルスギャップ領域ジャイアントパルスレーザーによる革新」 第77回レーザ加工学会講演会, 大阪, 2012年5月.

T. TAIRA, “Micro Solid-State Photonics Toward Giant Photonics,” Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics (SIOM), Shanghai (China), June 2012.

平等拓範, **W. KONG**, 石月秀貴, 「マイクロ固体フォトニクスによるパルスギャップサイエンス」 第4回超高速光エレクトロニクス研究会, 東京, 2012年6月.

T. TAIRA, “Microchip Laser, Ceramic Laser toward Giant Micro-Photonics,” The 17th OptoElectronics and Communications Conference (OECC 2012), Busan (Korea), July 2012.

T. TAIRA, “High-Brightness Microchip Lasers Toward Giant Micro-Photonics,” Ajou University, Suwon (Korea), July 2012.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignitions,” 2012 IEEE Photonics Society Int’l Conference on Optical MEMS & Nanophotonics (OMN 2012), Banff (Canada), August 2012.

T. TAIRA, “Promise on Giant Micro-Photonics for Pulse-Gap,” Extended Abstracts, 73rd Autumn Meeting for Jpn. Society of Appl. Phys., Ehime (Japan), September 2012.

T. TAIRA, “High Brightness Microchip Lasers for Engine Ignition,” Frontiers in Optics 2012, The OSA’s 96th Annual Meeting, Rochester (U.S.A.), October 2012.

平等拓範, 「ジャイアントパルスマイクロチップセラミックレーザーの進展——ジャイアント マイクロフォトニクス——」 電子情報通信学会技術研究報告, 宮崎, 2012年10月.

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “High Peak Power Micro-Laser for Ignition of Automobile Engines,” 2nd International Conference on Frontiers of Manufacturing with Photons, Energetic Particles and Power fields in 2012 (MP³ 2012), 5th International Photonics and OptoElectronics Meetings (POEM2012), Wuhan (China), November 2012.

平等拓範,「透明セラミックスによるジャイアントパルスレーザー——ジャイアントマイクロフォトンクスを目指して——」放射線科学とその応用第186委員会 第4回委員会, 第4回研究会, 名古屋, 2012年12月.

B-5) 特許出願

特 2012-015136,「レーザ装置」平等拓範, バンダリ ラケシュ, 古川保典, 宮本晃男, 羽生真之, 田子 毅(自然科学研究機構, (株)オキサイド)2012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).

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

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

秋山 順, 愛知県若手研究者奨励事業第2回「わかしゃち奨励賞(優秀賞)」(2008).

平等拓範, 第24回光産業技術振興協会櫻井健二郎氏記念賞 (2008).

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).

平等拓範, 国際光工学会(SPIE)フェロー (2012).

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 (2009–2013).

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–).

科学技術交流財団「ジャイアントマイクロフォトニクスII」研究会座長 (2011–2013).

レーザー学会「マイクロ固体フォトニクス」技術専門委員会主査 (2012–2015).

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).

Laser Ignition Conference 2013 (LIC'13), 国際会議プログラム委員会共同統括議長 (2012–2013).

LASERS 2001, 国際会議プログラム委員 (2001).

レーザー学会学術講演会プログラム委員 (2001, 2004, 2006).

CLEO/PacificRim 2005, 国際会議プログラム委員 (2004–2005).

Advanced Solid-State Photonics, 国際会議プログラム委員 (2005–2010).

23rd International Laser Radar Conference, 国際会議実行委員 (2005–2006).

Int. Conf. “Micro- to Nano-Photonics—ROMOPT 2006,” プログラム委員 (2005–2006).

CLEO, Nonlinear Optics Application, 国際会議分科委員 (2006–2009).

OSA, Nonlinear Optics, 国際会議プログラム委員 (2006–2011).

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

APLS 2008, 国際会議プログラム委員 (2007–2008).

3rd EPS Europhoton Conference on Solid-State and Fiber Coherent Light Sources, 国際会議分科委員 (2007–2008).

レーザー学会学術講演会第28回年次大会実行委員会委員 (2007).

レーザー・光波・マイクロ波国際会議2008 (ILLMC2008) 国際学会諮問委員 (2008).

International Workshop on Holographic Memories (IWHM) 2008, プログラム委員会委員 (2008).

OECC2008「CLEO Focus: Frontiers in Photonics」プログラム分科委員会委員 (2008).

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

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

レーザー学会学術講演会第30回年次大会実行委員会委員 (2009).

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

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

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

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

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–).

レーザー学会, レーザーの農業応用専門委員会委員 (2012–2014).

APLS 2012, 国際会議プログラム委員 (2012–2012).

レーザー学会, 諮問員 (2012–2014).

レーザー学会, レーザー照明・ディスプレイ専門委員会委員 (2012–2015).

CLEO 2013: Science & Innovations 02: Solid-State, Liquid, Gas, and High-Intensity Lasers, 国際会議諮問委員 (2012–2013).

レーザー学会, レーザー衝撃科学の基礎と応用専門委員会委員 (2012–2015).

Optics & Photonics International Congress 2013 (OPIC2013), 国際会議組織委員会委員 (2012–2013).

International Workshop on Holography and related technologies 2012 (IWH 2012), 国際会議プログラム委員会委員 (2012).

8th Laser Ceramics Symposium (LCS): International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 国際会議プログラム委員会委員 (2012).

SPIE/SIOM Pacific Rim Laser Damage 2013, 国際会議国際委員会委員 (2012–2013).

CLEO-PR 2013, 国際会議プログラム委員会委員 (2012–2013).

Materials Committee, Advanced Solid State Lasers (ASSL) 2013, 国際会議プログラム委員会委員 (2012–2013).

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–).

Fibers (<http://www.mdpi.com/journal/fibers>, ISSN 2079-6439), MDPI, 編集委員会委員(2012–2013).

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(2011–2013).

B-8) 大学での講義, 客員

豊橋技術科学大学エレクトロニクス先端融合研究所, 客員教授, 2012年.

B-10) 競争的資金

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」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」平等拓範(2002年–2004年).

地域新生コンソーシアム, 「ヒートシンクー体型 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発生」石月秀貴(2007年–2008年).

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

科学技術交流財団平成24年度共同研究推進事業,「エンジン点火用高輝度マイクロチップレーザー」研究統括者 平等拓範 (2012年-2013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の基礎研究」平等拓範 (2012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 (2012年).

(株)リコー,「高出力レーザー光源の研究」平等拓範 (2012年).

(株)リコー,「VCSEL 励起によるマイクロチップレーザーに関する研究」平等拓範 (2012年).

(株)デンソー,「高輝度マイクロチップレーザーの研究」平等拓範 (2012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。特にエネルギー分野からエンジンのレーザー点火への期待は高い。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) 赤外ファイバーレーザーの開発

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，パルス幅が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，様々な波長の超短光パルスを発生させることを目標としている。今年度の成果としては，チタンサファイアレーザーの基本波（800 nm）と二倍波（400 nm）を窒素ガス中に集光し，2 μm から 20 μm 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 500 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。また，基本波と二倍波の位相関係によって，発生するスペクトルが変化することに着目し，それが 2 つの異なるパラメトリック過程から発生する赤外光の干渉によるものであることを示した。
- 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 μm から 20 μm 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，発生と同様に窒素ガスを非線形媒質として，参照光パルスと赤外光の相互相関スペクトルを測定する手法をとった。窒素ガス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 6.9 fs となった。赤外光パルスの中心波長は 3.3 μm 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，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。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。さらに，超短光パルスの振動電場を計測する新しい手法を開発した。
- c) 一般的に，波長変換において，変換元と変換先との波長がなるべく近いほうが，変換効率の向上が見込まれる。2–20 μm の赤外光パルス発生を目的として，チタンサファイアレーザーよりも長波長の超短光パルスを発生するファイバーレーザーの開発を行った。ツリウムを添加した石英ファイバーをレーザー媒質として，150 fs 程度で 1.8 μm を中心波長としたパルスを連続的に発生する発振器を製作した。チタンサファイアレーザー（800 nm）に比べて，発振する波長が長いため，長波長への波長変換に適していると同時に，チタンサファイアレーザーに比べて，大幅にコンパクトなレーザー発振器の設計が可能となり，産業や医療への応用が期待される。

B-1) 学術論文

P. ZUO, T. FUJI, T. HORIO, S. ADACHI and T. SUZUKI, “Simultaneous Generation of Ultrashort Pulses at 158 and 198 nm in a Single Filamentation Cell by Cascaded Four-Wave Mixing in Ar,” *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **108**, 815–819 (2012).

Y. NOMURA, H. SHIRAI, K. ISHII, N. TSURUMACHI, A. A. VORONIN, A. M. ZHELTIKOV and T. FUJI, “Phase-Stable Sub-Cycle Mid-Infrared Conical Emission from Filamentation in Gases,” *Opt. Express* **20**, 24741–24747 (2012).

N. KUSE, A. OZAWA, Y. NOMURA, I. ITOH and Y. KOBAYASHI, “Injection Locking of Yb-Fiber Based Optical Frequency Comb,” *Opt. Express* **20**, 10509–10518 (2012).

N. ISHII, S. ADACHI, Y. NOMURA, A. KOSUGE, Y. KOBAYASHI, T. KANAI, J. ITATANI and S. WATANABE, “Generation of Soft X-Ray and Water Window Harmonics Using a Few-Cycle, Phase-Locked, Optical Parametric Chirped-Pulse Amplifier,” *Opt. Lett.* **37**, 97–99 (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NOMURA, Y. ITO, A. OZAWA, X. WANG, C. CHEN, S. SHIN and S. WATANABE, “Coherent quasi-CW 153-nm light source at high repetition rate,” *SPIE Photonics West*, 8240-16, 82400H (2012).

T. FUJI, Y. NOMURA, H. SHIRAI, N. TSURUMACHI, A. A. VORONIN and A. M. ZHELTIKOV, “Phase-stable sub-single-cycle mid-infrared pulses generated through filamentation,” *HILAS2012*, HW3C.3. (2012).

T. FUJI, Y. NOMURA, H. SHIRAI and N. TSURUMACHI, “Frequency-resolved optical gating with electro-optic sampling,” *Ultrafast Phenomena 2012*, TUE.2B.5 (2012).

Y. NOMURA, T. FUJI, H. SHIRAI, N. TSURUMACHI, A. A. VORONIN and A. M. ZHELTIKOV, “Generation of phase-stable half-cycle mid-infrared pulses through filamentation in gases,” *Ultrafast Phenomena 2012*, MON.PI.9 (2012).

T. FUJI, Y. NOMURA, H. SHIRAI, K. ISHII, N. TSURUMACHI, A. A. VORONIN and A. M. ZHELTIKOV, “Generation of half-cycle mid-infrared pulses through filamentation in gases,” *LPHYS2012*, 5.2.1. (2012).

T. FUJI, Y. NOMURA, H. SHIRAI, K. ISHII, N. TSURUMACHI, A. A. VORONIN and A. M. ZHELTIKOV, “Phase-stable half-cycle mid-infrared pulses generated through filamentation in gases,” *COFIL2012* (2012).

B-3) 総説，著書

野村雄高，**CHUANGTIAN CHEN**，渡辺俊太郎，小林洋平，「コヒーレントな狭帯域準連続真空紫外光源の開発」*化学工業* **63**, 36 (2012).

B-4) 招待講演

Y. NOMURA, “Coherent quasi-CW 153-nm light source at high repetition rate,” *SPIE Photonics West*, San Francisco (U.S.A.), January 2012.

T. FUJI, “Generation of half-cycle mid-infrared pulses through filamentation in gases,” *LPHYS2012*, Calgary (Canada), July 2012.

T. FUJI, “Phase-stable half-cycle mid-infrared pulses generated through filamentation in gases,” *COFIL2012*, Tucson (U.S.A.), October 2012.

藤 貴夫，「超短光パルスの振動電場を測定する新しい方法」分子研研究会「新しい光の創成と物質科学——精密計測と操作への展開」分子研研究会，岡崎，2012年10月。

B-5) 特許出願

特願 2012-101276,「光パルスの強度と位相を測定する方法及び装置」藤 貴夫,野村雄高(自然科学研究機構)2012年.

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).

CLEO/Europe2013国際会議プログラム委員(2013).

CLEO/Pacific Rim 2013 国際会議プログラム委員(2013).

B-8) 大学での講義,客員

(独)理化学研究所,客員研究員,2010年2月-.

総合研究大学院大学物理科学研究科,「光物理」2012年前期.

B-10) 競争的資金

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

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

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

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「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).

科研費基盤研究(B),「超広帯域コヒーレント中赤外光を用いた新しい分光法の開拓」藤 貴夫(2012年).

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,「超短中赤外パルスを用いた生細胞内分子の無染色ライブイメージング法の開発」藤 貴夫(2012年).

科学技術振興事業団先端計測分析技術・機器開発プログラム要素技術タイプ,「超広帯域コヒーレント赤外分光技術の開発」藤 貴夫(2012年-2015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).

光科学技術研究振興財団 研究助成,「ツリウム添加ファイバーによるフェムト秒レーザーの開発」野村雄高(2012年-2013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、3–20 μm にわたる広帯域な赤外光を発生させ、その詳しい評価を行うことができた。さらに、超短光パルスにおける振動電場の新しい計測法や、ファイバーレーザーの開発などを進めることができた。今後は、これら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。

6-4 物質分子科学研究領域

電子構造研究部門

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
- d) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 磁性薄膜は垂直磁化や巨大磁気抵抗などの興味深い磁気特性を示し，基礎科学的にも応用的な見地からも広く研究が行われている。当研究室では，実験室で簡便に行える磁気光学 Kerr 効果 (MOKE) 法に加え，UVSOR-II BL4B を用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法 (XMCD) を用いて，様々な磁性薄膜の磁気特性検討を行ってきた。今年度は，極端に大きな保持力や磁気異方性を有すると期待される W(110) 上に成長させた Fe 単層アイランド・ナノワイヤの磁化曲線の XMCD 法による直接測定などの成果が挙げた。
- b) 2006 年に我々が発見した，光エネルギーを仕事関数に近い値付近に合わせることで紫外磁気円二色性感度が 10% [試料は 12 原子層 Ni/Cu(001) 垂直磁化膜] にも達するという現象に基づいて，超高速時間分解紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を開発してきた。今年度は，新しい光電子顕微鏡の立ち上げが完了し，Ni/Cu(001) 薄膜への水素吸着や昇温過程などの磁壁移動に関する動画観測に成功するなどの成果が挙げた。
- c) 昨年度に成果の挙げた Invar 合金の極低温での非熱膨張の起源が格子振動の量子揺らぎに依ることを解明した研究に関して，国際会議 2 件の招待講演を行った。また，今年度はマルテンサイト変態を呈する MnNi 合金に関して協奏的な Invar/anti-Invar 特性があることを見出した。
- d) SPring-8 の新しい超高輝度硬X線ビームラインに，燃料電池の状態解析のため，気体存在下で硬X線光電子分光測定が可能な装置を製作しているところである。

B-1) 学術論文

T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA, T. METHFESSEL, S. DIEHL and H.-J. ELMERS, “Giant Magnetic Anisotropy Energy and Coercivity in Fe Island and Atomic Wire on W(110),” *Phys. Rev. B* **86**, 144418 (5 pages) (2012).

T. YOKOYAMA, “Path Integral Effective Classical Potential Method Applied to Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy,” *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **10**, 486–492 (2012).

T. SAIDA, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, K. UESUGI, M. HOSHINA, T. URUGA, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, “4D Visualization of Structures/Chemical States of Pt/C Cathode Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Fuel Cells by 3D-Laminography-XAFS,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 10311–10314 (2012).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, S. NAGAMATSU, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, Y. IWASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, “Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure Study for Surface Events on a Pt₃Co/C Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during Voltage-Operating Processes,” *ACS Catal.* **2**, 1319–1330 (2012).

K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, “Growth Process and Magnetic Properties of Iron Nanoparticles Deposited on Si₃N₄/Si(111)-(8×8),” *Phys. Rev. B* **85**, 174415 (8 pages) (2012).

H. WANG, S. HAMANAKA, Y. NISHIMOTO, S. IRLE, T. YOKOYAMA, H. YOSHIKAWA and K. AWAGA, “In Operando XAFS Studies of Polyoxometalate Molecular Cluter Batteries: Polyoxometalates as Electron Sponges,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4918–4924 (2012).

K. HILD, G. SCHÖNHENSE, H. J. ELMERS, T. NAKAGAWA, T. YOKOYAMA, K. TARAFDER and P. M. OPPENEER, “Dominance of the First Excitation Step for Magnetic Circular Dichroism in Near-Threshold Two-Photon Photoemission,” *Phys. Rev. B* **85**, 014426 (10 pages) (2012).

B-3) 総説，著書

T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, “Laser induced threshold photoemission and its application to photoelectron microscope,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185**, 356–364 (2012).

T. YOKOYAMA, “Quantum Effect and Anharmonicity in an Invar Alloy Studied by EXAFS Spectroscopy,” *Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2011* p.32–33 (2012).

阿波賀邦夫，小谷正博，横山利彦，編著，「固体の化学と物性」大学院講義物理化学第2版 III，幸田清一郎，小谷正博，染田清彦，阿波賀邦夫編，東京化学同人，2, 3, 5, 6章，7章2節著 (2012).

横山利彦，「光電子分光」錯体化学選書 金属錯体の機器分析(下) 大塩寛紀編，三共出版，17章，356–391 (2012)

B-4) 招待講演

中川剛志，横山利彦，「Fe/W(110)におけるXMCDによる巨大保持力観測とNi/Cu(001)の水素吸着過程におけるUV MCD PEEMによる磁区変化観測」日本表面科学会放射光表面科学部会顕微ナノ材料科学合同シンポジウム，慶應大学，神奈川，2012年11月.

横山利彦，「分子・物質合成プラットフォームの概要——研究者が自ら集結する分子・物質合成拠点形成へ——」文部科学省ナノテクノロジープラットフォームシンポジウム，東京大学，東京，2012年10月.

横山利彦，「分子吸着表面XAFSと軟X線定在波法の開発」黒田・太田シンポジウム，慶應大学，神奈川，2012年8月.

T. YOKOYAMA, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of Invar Alloy,” 15th Int. Conf. X-ray Absorption Fine Structure, Beijing (China), July 2012.

T. YOKOYAMA, “Anharmonicity and Quantum Effects in Thermal Expansion of an Invar Alloy,” XAFS Theory Workshop: XAFS Theory and Nano Particles (Satellite Conf. of XAFS15), Chiba (Japan), July 2012.

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XAFS研究会幹事 (2001–2007, 2010–).

日本放射光学会評議員 (2004–2005, 2008–2010, 2011–2012).

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 (1998–2012).

第15回X線吸収微細構造国際会議プログラム委員 (2011–2012).

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化学班専門研究員 (2010–2012).

文部科学省ナノテクノロジー・ネットワーク運営委員 (2007–2011).

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 (2004–2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005–2006).

競争的資金等の領域長等

科学研究費補助金特定領域研究「分子スピン」総括班事務局 (2003–2006).

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012.7.–)

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム分子科学研究所, 実施責任者 (2012.7.–).

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，「物性化学」2012年後期.

京都大学大学院理学研究科化学専攻，連携客員教授，2011年－.

京都大学大学院理学研究科，集中講義「固体表面磁性」2012年7月11日－12日.

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻，客員教授，2012年－.

東京大学物性研究所，嘱託研究員，2011年－.（中川剛志）

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C)，「レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピン分布マッピング」高木康多（2012年－2014年）.

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

また、昨年度から、広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法を併用して、磁性合金の熱膨張等の研究を始め、既に成果が挙がっている。今後も、この独自の手法によって、局所構造の見地から固体の熱的性質を検討していきたい。

さらに、昨年度から、唯グループとともに、SPring-8の超高輝度硬X線を利用した燃料電池のin situ X線吸収分光による解析を行っているが、今年度は、雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発を始めた。来年度の手法確立と燃料電池への応用を目指す。

2002年7月から助手・助教を務めた中川剛志が九州大学・大学院総合理工学府・物質理工学専攻の准教授として転出、来年度に新しい助教を迎え、新規研究課題に取り組む予定である。

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触媒の調製とその構造 - 機能相関の解明
- b) 表面モレキュラーインプリンティング固定化金属錯体の設計と調製
- c) Ce 系複合酸化物固溶体の界面を利用した金属触媒の活性化とその特性解明
- 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 時間分解 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) Ir ダイマー，Mn₄ 核オキソクラスター，Ru₃ 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て，酸化物表面固定化金属錯体を調製した。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。表面の化学修飾により，固定化した金属種の触媒反応条件における安定性を大きく向上させることに成功した。
- b) 酸化物表面に固定化した単核 Pd 錯体の配位子を銕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を行い，鈴木カップリング反応のための表面モレキュラーインプリンティング触媒を調製した。配位子の定量分析，NMR，XAFS などの手法により，固定化した Pd 錯体および表面モレキュラーインプリンティング触媒の構造を明らかにした。
- c) Ce 系酸化物固溶体の界面を利用して Ni 粒子を担持し，メタンスチームリフォーミング，ドライリフォーミング反応の特性と触媒活性構造の相関を明らかにした。
- d) Pt 及び Pt₃Co，Pt₃Ni 合金ナノ粒子カソード触媒を用いた MEA について，燃料電池電圧サイクルにおける in-situ 時間分解 QXAFS を測定した。燃料電池電圧操作時におけるカソード表面の反応，Pt 触媒の構造変化の構造速度論を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線マイクロビームを用いた走査型顕微 XAFS，X 線ラミノグラフィー XAFS により，燃料電池 MEA 内部の Pt/C カソード触媒の 3 次元分布や Pt/CeZrOx 触媒 1 粒内部化学状態の違いを捉えることに成功した。

B-1) 学術論文

Y. YANG, Z. WENG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA, "Preparation and Catalytic Performances of a Molecularly Imprinted Ru-Complex Catalyst with an NH₂ Binding Site on a SiO₂ Surface," *Chem. -Eur. J.* **18**, 1142–1153 (2012).

N. MAITY, C. WATTANAKITW, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, Y. YANG, S. OHKOSHI and M. TADA, "Sulfoxidation on a SiO₂-Supported Ru Complex Using O₂/Aldehyde System," *Dalton Trans.* **41**, 4558–4565 (2012).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, S. NAGAMATSU, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, Y. IWASAWA, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Operando Time-Resolved X-Ray Absorption Fine Structure Study for Surface Events on a Pt₃Co/C Cathode Catalyst in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during Voltage-Operating Processes," *ACS Catal.* **2**, 1319–1330 (2012).

M. TADA, S. ZHANG, S. MALWADKAR, N. ISHIGURO, J. SOGA, Y. NAGAI, K. TEZUKA, H. IMOTO, S. O.-Y.-MATSUO, S. OHKOSHI and Y. IWASAWA, “The Active Phase of Nickel/Ordered $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ Catalysts with a Discontinuous ($x = 7-8$) in Methane Steam Reforming,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9361–9365 (2012). [HOT PAPER]

T. SAIDA, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, K. UESUGI, M. HOSHINA, T. URUGA, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, “4D Visualization of a Cathode Catalyst Layer in a Polymer Electrolyte Fuel Cell by 3D-Laminography-XAFS,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 10311–10314 (2012).

S. ZHANG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO, S. OHKOSHI and M. TADA, “Perovskite $\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$ -Supported Ni Catalysts for CH_4 Steam Reforming,” *ChemCatChem* **4**, 1783–1790 (2012). [Back Cover of Issue 11].

S. MURATSUGU, Z. WENG, H. NAKAI, K. ISOBE, Y. KUSHIDA, T. SASAKI and M. TADA, “Surface-Assisted Transfer Hydrogenation Catalysis on a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Supported Ir Dimer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16023–16031 (2012).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「触媒開発戦略と放射光ナノアプリケーション」第5回放射光連携ワークショップ——SPring-8 のナノアプリケーションが拓くイノベーション——, 東京, 2012年2月.

M. TADA, “Time-Resolved XAFS Study on Practical Pt-Alloy Cathode Catalysts under Fuel-Cell Operating Conditions,” JAEA-Symposium on Synchrotron Radiation Research 2012, Harima, March 2012.

M. TADA, “Functionalization of Catalyst Surfaces Grafting Metal Complexes for Selective Catalysis,” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka, August 2012.

唯美津木, 「時間・空間分解X線吸収微細構造法による触媒構造解析」第22回触媒学会キャラクタリゼーション講習会, 大阪, 2012年10月.

M. TADA, “In-Situ Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Study for Heterogeneous Catalysis,” Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, October 2012.

唯美津木, 「燃料電池 MEA の時間分解・空間分解 XAFS 構造解析」岩澤コンファレンス2012「サステナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学」神戸, 2012年10月.

M. TADA, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Supported Metal Catalysts” 2nd International Symposium on Molecular Activation (ISMA-2), Nara, November 2012.

S. MURATSUGU, “Design and Functionalization of Oxide-Supported Transition Metal Complex Catalysts for Heterogeneous Catalysis,” 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Singapore (Singapore), July 2012.

邨次 智, 「酸化物表面を媒体とした固定化金属錯体触媒の創製」第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋, 2012年11月.

邨次 智, 「金属錯体と酸化物表面を駆使した不均一系触媒の創製」錯体化学若手の会中部支部勉強会, 名古屋, 2012年12月.

邨次 智, 「金属錯体の酸化物表面プログラミングによる触媒機能創出」新学術領域研究若手合同シンポジウム「配位プログラム」×「融合マテリアル」東京, 2012年12月.

B-6) 受賞, 表彰

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

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

唯美津木, 日本化学会学生講演賞 (2004).

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

唯美津木, 井上研究奨励賞 (2007).

M. TADA, PCCP Prize (2007).

唯美津木, 日本化学会優秀講演賞 (2007).

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

唯美津木, 日本化学会進歩賞 (2008).

唯美津木, 東海化学工業会賞技術賞 (2008).

唯美津木, 日本放射光学会奨励賞 (2009).

唯美津木, 井上リサーチアワード (2009).

唯美津木, 化学技術戦略推進機構萌芽技術奨励 (2009).

唯美津木, 守田科学研究奨励賞 (2009).

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

邨次 智, 井上研究奨励賞 (2009).

邨次 智, 日本化学会優秀講演賞(学術)(2010).

唯美津木, 触媒学会若手優秀講演賞 (2010).

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

唯美津木, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2010).

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).

16th International Symposium Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16), Vice Program Chair (2012–2013).

Advisory Board Member of ISHHC (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-8) 大学での講義，客員

名古屋大学大学院理学研究科，客員准教授，2012年–2013年．

B-10) 競争的資金

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

科研費若手研究(B)，「分子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トラメ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-2011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

効率的な触媒反応を目指した新しい固体触媒表面の分子レベル設計のために,金属錯体の表面固定化,表面化学修飾,表面分子インプリンティング等の触媒表面の構築法を用いて,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の構築を目指している。調製した固定化金属錯体触媒の構造を固体NMR,IR,ラマン分光,XPS,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,X線ラミノグラフィー XAFS法の触媒系への展開を推進しており,触媒反応条件におけるその場(in-situ)XAFS構造解析によって,触媒自身の動きやマイクロ構造情報を明らかにしたい。

電子物性研究部門

山 本 浩 史 (教授) (2012 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機モットFET (FET = 電界効果トランジスタ)
- b) 有機超伝導FET
- c) 超分子ナノワイヤー

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機モット絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]X (X = Cl, Br) の薄膜単結晶を用いたFETを作製し、その電気的特性を測定した。モット絶縁体中では電子間に働くクーロン反発と格子整合のために本来金属的であるべきキャリアの伝導性が極端に低い状態が実現しているが、トランジスタのゲート電界により静電キャリアドーピングが行われると実効的なクーロン反発が遮蔽されて金属的な伝導性が復活する。こうした原理による伝導性スイッチングはこれまでの半導体デバイスではほとんど使われてこなかったが、我々のグループが世界に先駆けて原理検証したものである。本年は動作温度の上昇と、デバイス特性を支配する「モット転移の臨界指数」の検証とを目的として様々な測定を行った。その結果、より大きなモットハバードギャップを有する物質系を用いることにより、動作温度の向上が見込めることが明らかとなった。
- b) 上記モット絶縁体のモットハバードギャップを低温において小さくしていくと、超伝導状態が実現することが予想されている。そこで基板からの歪みを制御することによって極限まで電荷ギャップを小さくしたFETを作製し、これに対してゲート電圧をかけることによって電界誘起超伝導の可能性を検討した。具体的には、基板としてひっぱり歪み効果の小さいSrTiO₃を選択し、この基板にNbをドーブして伝導性を持たせることによりゲート電極としての役割も果たせるようにした後、その表面にAl₂O₃をALD (Atomic Layer Deposition) 成長させることによってボトムゲート用の基板を作製した。この基板に κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br の薄膜単結晶を載せて低温まで温度を下げると、ちょうど電子相が超伝導とモット絶縁体の境界付近に誘導され、非常に小さな摂動で超伝導転移を制御できる状態を実現することに成功した。この状態でゲート電圧をかけると、絶縁体だったデバイス抵抗がほんの数ボルトの電圧で超伝導状態に転移し、有機物として世界で初めての超伝導FETが実現出来たことが明らかとなった。このデバイス中では相分離によってジョセフソン接合が出来ており、3端子ジョセフソンデバイスのゲート電界における制御が出来たことも分かっている。またいくつかのサンプルを測定することにより、バンド幅とバンドフィリングとをパラメーターとしたモット絶縁体の基底状態における相図を描くことが出来るようになり、強相関電子系の持っている基本的な性質を調べるためのツールとして、今回のデバイスが利用できることも明らかとなった。
- c) 我々は以前の研究において、分子性導体の結晶中にハロゲン結合を利用した超分子ネットワーク構造を構築し、絶縁性の被覆構造とその中を貫通する伝導性ナノワイヤーとからなる複合構造を形成した。こうしたナノワイヤーは結晶構造の中で三次元的に周期配列しているため、結晶の並進対称性を使った配線材料として利用できる可能性がある。そのため、現在このようなナノワイヤーの物性と配列様式を改良するための研究を行っている。

B-1) 学術論文

T. KUSAMOTO, H. M. YAMAMOTO, N. TAJIMA, Y. OSHIMA, S. YAMASHITA and R. KATO, “Bilayer Mott System Based on Ni(dmit)₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) Anion Radicals: Two Isostructural Salts Exhibit Contrasting Magnetic Behavior,” *Inorg. Chem.* **51**, 11645–11654 (2012).

D. WATANABE, M. YAMASHITA, S. TONEGAWA, Y. OSHIMA, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, I. SHEIKIN, K. BEHNIA, T. TERASHIMA, S. UJI, T. SHIBAUCHI and Y. MATSUDA, “Novel Pauli-Paramagnetic Quantum Phase in a Mott Insulator,” *Nat. Commun.* **3**, 1090 (2012).

T. KISS, A. CHAINANI, H. M. YAMAMOTO, T. MIYAZAKI, T. AKIMOTO, T. SHIMOJIMA, K. ISHIZAKA, S. WATANABE, C.-T. CHEN, A. FUKAYA, R. KATO and S. SHIN, “Quasiparticles and Fermi Liquid Behaviour in an Organic Metal,” *Nat. Commun.* **3**, 1089 (2012).

B-3) 総説，著書

川相義高，山本浩史，「有機モットランジスタの物理と可能性」*応用物理* **81**, 1034–1037 (2012).

B-4) 招待講演

山本浩史，「分子系 π 電子における電場誘起超伝導」物理学会，神奈川，2012年9月。

H. M. YAMAMOTO, “Crystal Engineering of Molecular Conductors by Halogen-Bonded Network,” Gordon Conference, New Hampshire (U.S.A.), June 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Electrostatic doping into an organic Mott-insulator,” M2S, Washington D.C. (U.S.A.), August 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Monocrystalline Supramolecular Nanowires,” 17MCC, Kuala Lumpur (Malaysia), October 2012.

H. M. YAMAMOTO, “Field-induced superconductivity at an organic transistor interface,” IWAMSN2012, Ha Long (Vietnam), November 2012.

B-6) 受賞，表彰

山本浩史，CrystEngComm Prize (2009).

山本浩史，分子科学会奨励賞 (2009).

山本浩史，理研研究奨励賞 (2010).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会運営委員 (2007–).

学会誌編集委員

Molecular Science 編集委員 (2010–2011).

その他

理化学研究所研究員会議代表幹事 (2009–2010).

B-8) 大学での講義，客員

東京工業大学大学院総合理工学研究科，「半導体電子物性」2012年11月–2013年2月.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「物性化学」2012年後期.

東京工業大学大学院総合理工学研究科，連携教授，2012年6月–.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究，「電子相関を利用した新原理有機デバイスの開発」山本浩史 (2009年–2013年).

科研費若手研究(A)，「超分子ナノワイヤーの冗長性拡張による金属化」山本浩史 (2008年–2011年).

科研費特定領域研究(公募研究)，「電極との直接反応によるDCNQI ナノ単結晶作成とその機能探索」山本浩史 (2006年–2008年).

理研理事長ファンド戦略型，「シリコン基板上での分子性導体ナノ結晶作成とその物性測定」山本浩史 (2005年–2007年).

理研研究奨励ファンド，「Crystal Engineering を用いた導電性ナノワイヤーの多芯化・直交化」山本浩史 (2003年–2004年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究によって，分子性導体の単結晶デバイス作製技術が確立してきた。今後はこの技術をどのように応用し，適用範囲を広げていくかということが研究を進めていく上での鍵となる。分子系では格子の柔らかさと電子間の相互作用が同居しており，ひとつにはこの性質をうまく生かして低温物性を展開する方向性が考えられる。その方向としては，低温での超伝導転移やモット転移を用いた様々な実験を続けていくことが重要である。一方でこうした分子間相互作用をうまく設計すれば，室温付近での物性発現も十分可能性があり，物質系やデバイス構造の工夫により新しい方向性での研究を模索したいとも考えている。

中 村 敏 和 (准教授) (1998 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物性物理学，物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 磁気共鳴法による有機導体・低次元スピン系の電子状態理解
- b) パルスおよび高周波 ESR を用いたスピン科学研究の新しい展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機導体・低次元スピン系の特異な電子状態に興味を持ち，微視的な観点からその電子状態やスピン・電荷ダイナミクスを明らかにするため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 コミュニティーと連携を取り，パルス・高周波 ESR の新たな可能性や研究展開を議論し，大学共同利用機関である分子研からのスピン科学の情報発信を行っていく。

B-1) 学術論文

T. NAITO, T. KARASUDANI, K. OHARA, T. TAKANO, Y. TAKAHASHI, T. INABE, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Simultaneous Control of Carriers and Localized Spins with Light in Organic Materials,” *Adv. Mater.* **24**, 6153–6157 (2012).

M. KANO, H. MORI, K. MATSUBAYASHI, M. ITOI, M. HEDO, T. P. MURPHY, S. W. TOZER, Y. UWATOKO and T. NAKAMURA, “Anisotropy of Upper Critical Field in a One-Dimensional Organic System, (TMTTF)₂PF₆ under High Pressure,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 024716 (7 pages) (2012).

A. FUNABIKI, H. SUGIYAMA, T. MOCHIDA, K. ICHIMURA, T. OKUBO, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, “Physical Properties of a Molecular Conductor (BEDT-TTF)₂I₃ Nanohybridized with Silica Nanoparticles by Dry Grinding,” *RSC Adv.* **2**, 1055–1060 (2012).

Y. YAMADA, M. OKAMOTO, K. FURUKAWA, T. KATO and K. TANAKA, “Switchable Intermolecular Communication in a Four-Fold Rotaxane,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 709–713 (2012).

D. SAKAMAKI, A. ITO, K. TANAKA, K. FURUKAWA, T. KATO and M. SHIRO, “1,3,5-Benzenetriamine Double- and Triple-Decker Molecules,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 8281–8285 (2012).

B-4) 招待講演

T. NAKAMURA, “Multi-Frequency and Pulsed ESR Study on Electric- and Bio-Functional Materials,” The 8th Asia-Pacific EPR/ESR Symposium (APES 2012), Tsinghua Science Park, Beijing (China), November 2012. (基調講演)

B-6) 受賞, 表彰

古川 貢, 電子スピンスイエンズ学会奨励賞 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域7世話人 (2000–2001).

日本物理学会代議員 (2001–2003).

日本物理学会名古屋支部委員 (2001–2007).

日本化学会実験化学講座編集委員会委員 (2002).

電子スピンスイエンズ学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会運営理事 (2006–2011).

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回電子スピンスイエンズ学会年会(名古屋) プログラム委員 (2010).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2012, Oct 11th–15th, 2012, Beijing, China, International Organizing Committee.

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2011–2013).

学会誌編集委員

電子スピンスイエンズ学会編集委員 (2003).

電子スピンスイエンズ学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスイエンズ学会編集アドバイザー (2006–).

B-8) 大学での講義, 客員

学習院大学理学部物理学科, 「基礎化学」2012年前期.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的萌芽研究,「パルスESRによる距離計測技術を用いたプリオン凝集体構造の解明」中村敏和(2012年–2013年).

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)「シアノバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」中村敏和(2008年–2009年).

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

科研費基盤研究(C)(2),「一次元有機導体の逐次SDW転移における電子状態の解明」中村敏和(2001年–2003年).

科研費挑戦的萌芽研究,「機能性物質の時間分解ESRイメージング研究」古川貢(2011年–2013年).

科研費若手研究(A),「次世代太陽光エネルギー”希土類色素増感太陽電池”のスピンダイナミクス研究」古川貢(2009年–2011年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子自由度が拓く新物質科学」公募班「光誘起機能性材料のアドバンストESRによるスピンダイナミクス研究」古川貢(2009年–2010年).

科研費若手研究(B),「色素増感太陽電池の光電変換特性とスピンダイナミクスの相関」古川貢(2006年–2008年).

科研費若手研究(B),「セミマクロスコピックスケールの巨大磁気モーメントイメージング」古川貢(2004年–2005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ESR(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。

山 本 薫 (助教) (1998 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：物性化学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分極型強誘電体の探索と物性理解

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機伝導体 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩は室温の常誘電相から反強誘電相を経て強誘電相に転移する。転移の実態は電荷秩序と考えられるがそれが二段階で進行する原因は未知であり、その理解のために、電荷の巨視的な秩序揺らぎについての知見が得られる誘電率測定を試みた。その結果、大きな誘電率の発生が期待された強誘電性転移点では有意な信号は観測されなかった。一方で、これよりも低温の他の物性測定に異常が見られていない領域において、リラクサー的周波数依存性を示す緩和信号が観測された。Vogel-Fulcher 解析を適用したが、見積もられた Fulcher 温度は物理的に不合理な値となり、この信号がバルク結晶の誘電性とは無関係に発生する Maxwell-Wagner 効果に関係していることを示唆している。

B-1) 学術論文

S. C. LEE, A. UEDA, H. KAMO, K. TAKAHASHI, M. URUICHI, K. YAMAMOTO, K. YAKUSHI, A. NAKAO, R. KUMAI, R. KOBAYASHI, H. NAKAO, Y. MURAKAMI and H. MORI, "Charge-Order Driven Proton Arrangement in a Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex Based on a Pyridyl-Substituted TTF Derivative," *Chem. Commun.* **48**, 8673–8675 (2012).

K. KODAMA, M. KIMATA, T. YAMAKUCHI, N. KURITA, A. HARADA, H. SATSUKAWA, T. TERASHIMA, S. UJI, K. YAMAMOTO and K. YAKUSHI, "Charge Transport in Charge-Ordered States of Two-Dimensional Organic Conductors, α -(BEDT-TTF)₂I₃ and α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂," *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 044703 (7 pages) (2012).

K. YAMAMOTO, A. A. KOWALSKA and K. YAKUSHI, "Second-Harmonic Generation Microscopy of Ferroelectric Organic Conductor Using Hydrostatic Pressure Apparatus with Ar as a Heat Sink," *Phys. Status Solidi C* **9**, 1189–1192 (2012).

B-4) 招待講演

山本 薫, 「光学 SHG 観測による有機伝導体 α -ET 塩における純電子型の強誘電転移」東大物性研新物質科学部門セミナー, 千葉県柏市, 2012 年 10 月.

B-6) 受賞, 表彰

山本 薫, 応用物理学会講演奨励賞 (1996).

山本 薫, 日本物理学会 JPSJ 注目論文 (2005).

山本 薫, 7th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Ferromagnets, Outstanding Presentation Prize (2007).

山本 薫, 日本物理学会 JPSJ Editor's Choice (2008).

山本 薫, 岩井 伸一郎, Sergiy BOYKO, 柏崎暁光, 平松扶季子, 岡部智絵, 西信之, 薬師久弥, 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

日本物理学会領域7運営委員 (2009–2010).

学会の組織委員等

有機固体若手・夏の学校 2004 年校長 (2004).

分子研研究会「新規な誘電体最前線——電子と強誘電性——」提案者・世話人 (2009).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「関連電子の結晶化により強誘電分極する有機伝導体の複合体薄膜創成による新機能探索」山本 薫 (2011年–2013年).

科研費新学術領域研究(公募研究)「フラストレーションで抑制された強誘電性電荷整列の分子自由度操作による秩序化制御」山本 薫 (2011年–2012年).

科研費新学術領域研究「分子自由度が拓く新物質科学」(公募研究)「 α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂における電子型強誘電相の不均一分布」山本 薫 (2009年–2010年).

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).

C) 研究活動の課題と展望

電子型強誘電体は電子分極の同位相秩序によって巨視分極する新しい強誘電体物質群である。その機能特性の理解のために誘電率の把握が重要であるが、対象物質は本質的に電気伝導体であるため研究例は少なく、測定手法の確立が課題となっている。我々は、電子強誘電体の有力な候補の一つである α' -(BEDT-TTF)₂IBr₂ 塩の単結晶を試料として誘電率の観測を試みた。電子強誘電性の実態は電荷秩序であるため、通常その強誘電転移は金属状態から発生するが、この塩では強誘電転移に先行して反強誘電相が現れるために絶縁性が高く、転移にともなう分極揺らぎを検知しやすいと期待される。しかしラジオ波未満の低周波誘電率は、電極界面に蓄積する伝導電子に由来した擬似的変位電流に支配され、試料本来の誘電応答は検出できなかった。このことは、界面準位の出現を避ける電極形成法の工夫が重要であることを示し、同時に、ラジオ波周期未満のデューレーションの電場印加では伝導電子によるジュール熱の発生の回避が可能であることを意味しており、分極反転にパルス電場が有効であることを示唆している。

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，多孔有機材料

A-2) 研究課題：

- a) 二次元高分子の創出と機能開拓
- b) 共役多孔性高分子の創出と機能開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大環状ポルフィリンをビルディングブロックとして用い、ポルフィリン二次元高分子を構築する手法を開拓した。様々な金属ポルフィリン錯体に適用することで、同じ結晶構造を持ちながら、金属種の異なる二次元高分子の構築を可能とした。興味深いことに、金属種によってポルフィリン二次元高分子の伝導特性が劇的に変わることが分かった。フリーベースポルフィリン二次元高分子はホール伝導であるが、銅ポルフィリン二次元高分子は電子伝導を示す。一方、金属種を亜鉛に置き換えると、電子とホールの両方を伝導することが可能となった。二次元高分子は積層することで、ポルフィリンユニットは真上に重なるようにスタックし、ポルフィリンカラムが形成される。このカラム構造が伝導パスとして機能することを見いだした。それゆえ、中心金属種によりポルフィリン環の電子密度や状態が左右され、伝導特性に大きく影響を与えるようになった（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012）。これと同様に、フタロシアニン二次元高分子では、異なる中心金属種を用いて伝導特性を制御できることを見いだした（イギリス王立化学協会誌 *Chem. Commun.* 2012）。一方、電子ドナーとアクセプターをモノマーとして、ドナーとアクセプターからなる二次元高分子の合成手法を開拓した。従来の系とは異なり、この場合、電子ドナーとアクセプターは自己選別して周期的なドナーカラムとアクセプターカラム構造を構築することが可能である。従って、分子の中では ambipolar 伝達経路が予め内蔵され、ドナーカラムはホール移動、アクセプターカラムには電子輸送が可能となる。実際、キャリア移動能を計測したところ、ドナー・アクセプター二次元高分子が ambipolar 伝導であることを見いだした（ドイツ化学会材料専門誌 *Adv. Mater.* 2012）。また、分子骨格にはヘテロ接合が規則正しく配列しているため、効率的な電荷分離システムとして機能することが期待されている（日経産業新聞，日刊工業新聞，科学新聞等に記事報道）。
- b) カルバゾール誘導体をビルディングブロックとして用いて新規な共役多孔性高分子を構築した。カルバゾール共役多孔性高分子は、巨大な表面積を持ち、ポア空間にゲスト分子を取り込むことができる。三次元構造でありながら、 π 共役は広がっていることが特徴的である。そのため、励起子は局在することなく、分子骨格の中で移動することができる。カルバゾール共役多孔性高分子は、青く光る蛍光性物質である。その蛍光特性を利用し、新しい蛍光センシングシステムを開拓した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2012）。電子アクセプターである芳香族分子をキャッチすると、蛍光発光は直ちに消光されてしまうことを見いだした。これとは反対に、電子リッチな芳香族分子をさらすと、蛍光発光は著しく増幅されることが分かった。すなわち、カルバゾール共役多孔性高分子は、標的分子が電子不足か電子リッチかを識別することができるユニークな蛍光性物質である。多孔性と π 共役を持ち合わせていることで、このような素早く応答し、かつ on と off の両方をセンシングできる分子識別システムが構築可能となった。

B-1) 学術論文

X. DING, X. FENG, A. SAEKI, S. SEKI, A. NAGAI and D. JIANG, “Conducting Metallophthalocyanine 2D Covalent Organic Frameworks: The Role of Central Metals in Controlling π -Electronic Functions,” *Chem. Commun.* **48**, 8952–8954 (2012).

X. LIU, Y. XU and D. JIANG, “Conjugated Microporous Polymers as Molecular Sensing Devices: Microporous Architecture Enables Rapid Response and Enhances Sensitivity in Fluorescence-On and Fluorescence-Off Sensing,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8738–8742 (2012).

X. FENG, L. CHEN, Y. HONSHO, O. SAENGSAWANG, L. LIU, L. WANG, A. SAEKI, S. IRLE, S. SEKI, Y. DONG and D. JIANG, “An Ambipolar Covalent Organic Framework with Self-Sorted and Periodic Electron Donor-Acceptor Ordering,” *Adv. Mater.* **24**, 3026–3031 (2012).

X. FENG, L. LIU, Y. HONSHO, A. SAEKI, S. SEKI, S. IRLE, Y. DONG, A. NAGAI and D. JIANG, “High-Rate Charge Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron, and to Ambipolar,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 2618–2622 (2012).

B-3) 総説，著書

X. FENG, X. DING and D. JIANG, “Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6010–6022 (2012).

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks,” The 244th ACS National Meeting and Expo, Philadelphia (U.S.A.), August 2012.

B-6) 受賞，表彰

江 東林, 2000年度日本化学会年次大会講演賞 (2000).

江 東林, 2005年度日本化学会若手特別講演賞 (2005).

江 東林, 2006年度高分子学会 Wiley 賞 (2006).

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

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第二回デンドリマー国際会議実行委員 (2000).

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

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

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

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

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

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

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

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).

科研費基盤研究(A) 「共役多孔性高分子による特異分子空間の創出と機能開拓」 江 東林 (2012年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

二次元高分子及び多孔性共役高分子を柱に, これらの特異な構造を有する高分子は, 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，生物物理学，構造生命科学

A-2) 研究課題：

- a) 膜表在型タンパク質ヒト由来 PLC- δ 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- δ 1 PH ドメインの NMR による解析
- c) 常磁性ポリ酸の固体 ^{95}Mo NMR

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- δ 1 PH ドメイン(hPH)の Native PAGE による機能解析法を改良し，より生理的環境に近い状態での hPH の機能解析法およびタンパク質の熱安定性評価法の確立に成功した。これらの解析により，hPH に特徴的に存在し基質とは直接結合しない α 2 ヘリックスが，hPH の基質結合状態の安定化およびタンパク質の熱安定性の上昇に寄与していることを明らかにした。
- b) アミノ酸特異的に安定同位体標識した hPH およびその部位特異的変異体について溶液 NMR による解析を行った。昨年度の解析で，hPH に特徴的に存在する α 2 ヘリックスが基質結合に伴って構造の安定化が起こることを明らかにしたが，この効果は基質結合に伴い， α 2 ヘリックスが，空間的に離れた位置に存在する β 3- β 4 ループと，間接的に相互作用することにより生じることを明らかにした。
- c) Mo(V) は ε -Keggin アニオンやリング・チューブ状のナノサイズの酸化物などのポリ酸に含まれており， d^1 電子の局在性は分子設計や光学的，電気的，磁気的性質といった物性面から興味を持たれている。これまでに我々は固体 ^{95}Mo NMR によるポリ酸の d^1 電子の局在性の解析を行ってきた。本研究では固体 ^{95}Mo NMR を常磁性ポリ酸に適用した。スペクトルのシミュレーションや DFT 計算の結果，常磁性化合物においても固体 ^{95}Mo NMR が有用であると分かった。

B-1) 学術論文

K. YAZAWA, F. SUZUKI, Y. NISHIYAMA, T. OHATA, A. AOKI, K. NISHIMURA, H. KAJI and T. ASAKURA, “Determination of Accurate ^1H Positions of Alanine Tripeptide with Anti-Parallel and Parallel β -Sheet Structures by High Resolution ^1H Solid State NMR and GIPAW Chemical Shift Calculation,” *Chem. Commun.* **48**, 11199–11201 (2012).

M. TANIO and K. NISHIMURA, “Analysis of the Phospholipase C- δ 1 Pleckstrin Homology Domain Using Native Polyacrylamide Gel Electrophoresis,” *Anal. Biochem.* **431**, 106–114 (2012).

A. TSUTSUMI, N. JAVKHLANTUGS, A. KIRA, M. UMEYAMA, I. KAWAMURA, K. NISHIMURA, K. UEDA and A. NAITO, “Structure and Orientation of Bovine Lactoferrampin in the Mimetic Bacterial Membrane as Revealed by Solid-State NMR and Molecular Dynamics Simulation,” *Biophys. J.* **103**, 1–9 (2012).

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).

学会の組織委員等

第51回NMR 討論会プログラム委員 (2012).

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

総研大アジア冬の学校, 「Principles of Solid State NMR and its Applications for the Characterization of Biomolecules」 2012年1月12日.

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)」 2012年5月22日, 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在性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).

(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).

科研費若手研究(B), 「スペクトル解析を容易にする常磁性物質の固体重水素NMR法の開発」 飯島隆広 (2012年–2014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).

科研費基盤研究(C), 「タンパク質分子内情報伝達の分子機構」 谷生道一 (2012年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

着任以来行ってきたNMRを用いた膜表在性タンパク質の構造，および機能解析の研究がようやくまとまり始めた。今後，より高次の構造機能関連の研究へ発展させたいと考えている。また，生体分子を対象とした研究だけではなく，分子材料を対象とした研究も更に発展させて行きたい。また，超高磁場NMRを用いた研究や，共同利用機器を用いた外部機関との共同研究をさらに推進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
- b) 第 3 分子導入とドーピングの統合による高効率有機薄膜太陽電池の開発

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 制御を行った。n 型化ドーパントとして Cs_2CO_3 ，p 型化ドーパントとして MoO_3 および V_2O_5 を用い，ほぼすべての有機半導体に対して，pn 制御が原理的に可能であることを確認した。この技術を用いて，金属電極／有機界面に高濃度ドーピングを行い，オーミック化する方法を確立した。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。そのため，アクセプターの C_{60} とドナー有機半導体を混合した共蒸着膜に対し，3 元蒸着法を駆使して，直接 pn 制御する技術を確立した。共蒸着膜そのものを用いることで，励起子が解離しないという，有機特有の問題点が無くなり，無機太陽電池と同じ取り扱いができるようになった。この全く新しい技術を用いて，チオフェン誘導体： C_{60} 共蒸着膜中に，2 つの p^+in^+ 接合セル（+ は高濃度ドーピングを意味）を， n^+p^+ 有機／有機トンネルオーミック接合で連結したタンデムセルを，ドーピングのみで作成し，効率 2.4% を得た。また，ケルビン振動容量法を用いて，セルのバンドの曲がりを直接マッピングする方法を見だし，セル全体のエネルギー構造を実寸で描けるようになった。
- b) 伝導度 (σ) はキャリア濃度 (n) とキャリア移動度 (μ) 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 μ の双方を増大する必要がある。キャリア濃度 (n) は，上述 (a) のドーピングによって増大できる。キャリア移動度 (μ) は，昨年度，液体で，基板に付着しない第 3 分子を共蒸着中に共蒸発させ，共蒸着膜の結晶化／層分離を行い，ルート形成して，増大する技術を開発した。今年度，第 3 分子とドーピングを統合して，セル抵抗を本質的に低減し，高効率有機薄膜太陽電池を実現する研究をスタートした。 C_{60} ：フタロシアニン共蒸着膜に対して，4 元蒸着によって，第 3 分子導入，ドーピングを同時に行った。この低抵抗共蒸着膜を電子，ホールブロック有機層でサンドイッチすることで，無機太陽電池に近い特性が得られるようになった。共蒸着膜の σ ， n ， μ をすべてを，ケルビン法と van der Pauw 4 端子法で定量的に評価する方法を確立し，セルのエネルギー設計ができるようになった。無機太陽電池と同様に，少数キャリア拡散距離が効率向上の鍵となることが分った。種々の共蒸着膜系に，本方法を適用し，本質的な効率向上につなげる。

B-1) 学術論文

Y. SHINMURA, M. KUBO, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “*pn*-Control and *pn*-Homojunction Formation of Metal-Free Phthalocyanine by Doping,” *AIP Adv.* 2, 032145 (6 pages) (2012).

M. KUBO, Y. SHINMURA, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, “Invertible Organic Photovoltaic Cells with Heavily-Doped Organic/Metal Ohmic Contacts,” *Appl. Phys. Express* 5, 092302 (3 pages) (2012).

N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Tandem Photovoltaic Cells Formed in Single Fullerene Films by Impurity Doping," *Appl. Phys. Lett.* **101**, 233303 (3 pages) (2012).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池」 *Molecular Science*, 分子科学会, **6**, A0052 (2012).

平本昌宏, 久保雅之, 石山仁大, 嘉治寿彦, 「ドーピングによるpn制御と有機薄膜太陽電池」 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」 松尾 豊監修, シーエムシー出版(株) 第3章第2節, pp. 122-136 (2012).

嘉治寿彦, 平本昌宏, 「液体分子同時蒸発による低分子蒸着系混合膜の結晶化」 「有機薄膜太陽電池の研究最前線」 松尾 豊監修, シーエムシー出版(株) 第4章第2節, pp. 173-180 (2012).

平本昌宏, 久保雅之, 「低分子系有機薄膜太陽電池——ドーピング技術——」 *未来材料*, 特集: プリンテッド・エレクトロニクス材料——エレクトロニクス材料における革命, エヌ・ティー・エス(株) 第12巻6号, pp. 38-43 (2012).

嘉治寿彦, 「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」 *応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌*, **23**, pp. 39-44 (2012).

嘉治寿彦, 「分子拡散を利用した低分子有機半導体薄膜の結晶化と太陽電池応用」 *応用物理学会有機分子バイオエレクトロニクス分科会誌*, **23**, pp. 103-104 (2012).

嘉治寿彦, 「真空蒸着法の改良による有機薄膜太陽電池の光電流向上」 *月刊ディスプレイ*, 2012年7月号特集1有機系太陽電池が動き出す, (株) テクノタイムズ社, 第7章, **18**, pp. 28-34 (2012).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, "Organic Thin-Film Solar Cells—New-Type of Solar Cells of Printable, Paintable, and Low-Costs," Japan NANO 2012, Tokyo Big Sight, Tokyo (Japan), February 2012.

M. HIRAMOTO, "Recent Progress on Organic Thin-Film Solar Cells," The 19th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices—TFT Technologies and FPD Materials—(AM-FPD), Ryukoku Univ. Avanti Kyoto Hall, Kyoto (Japan), July 2012.

M. HIRAMOTO, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells," International Workshop on Flexible & Printable Electronics (IWFPE) 2012, Muju Resort, Jeollabuk-do (Korea), November 2012.

平本昌宏, 「エネルギー問題の解決は科学者の使命——次世代の太陽電池の話——」 市民公開講座第92回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年2月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池の基礎と将来展望」 熊本県産業技術センター第1回人材育成講演会, 熊本県産業技術センター会議室, 2012年2月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」 日本化学会第92春季年会, 慶応大学, 2012年3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」 日本学術振興会結晶成長の科学と技術第161委員会第76回研究会「太陽電池材料の結晶成長技術と最新動向」 宮崎駅前KITEN 8F 会議室, 2012年5月.

平本昌宏, 「有機薄膜太陽電池のエネルギー構造設計とナノ構造設計」 日本学術振興会光電相互変換第125委員会次世代の太陽光発電システム第175委員会合同研究会「太陽電池材料の光電変換過程と新しい展開」 静岡大学浜松キャンパス 佐鳴会館会議室, 2012年5月.

平本昌宏,「市場投入ステージに入った有機薄膜太陽電池」SEMI FORUM JAPAN 2012 オーガニックエレクトロニクスセミナー, グランキューブ大阪, 2012年6月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」CREST 有機太陽電池シンポジウム——高効率化と実用化への道——, 京都大学宇治キャンパスきはだホール, 2012年7月.

平本昌宏,「高性能有機薄膜太陽電池の誕生と進化」2012年光化学討論会プレシンポジウム「太陽エネルギーの利用拡大に向けた光化学の挑戦」光化学協会, 東京工業大学大岡山キャンパスくらまホール, 2012年9月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎・設計とこれからの展開」熊本大学自然科学研究科AGEIN 学生主催特別講義, 熊本大学工学部2号館 224号室, 2012年10月.

平本昌宏,「太陽光発電技術」SEMI ジャパンSEMI Tutorial「有機系太陽電池コース」SEMI ジャパン大島ビル5F, 市ヶ谷, 東京, 2012年10月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池 基礎と応用」第4回薄膜太陽電池セミナー, 龍谷大学アヴァンティ響都ホール, 京都, 2012年10月.

平本昌宏,「低分子系有機薄膜太陽電池の最新研究」平成24年度KAST(神奈川科学技術アカデミー)教育講座「有機系太陽電池の実証・実用化」かながわサイエンスパークKSP ホール, 2012年12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」量子エレクトロニクス研究会「太陽電池と量子エレクトロニクス——発光デバイス・光物性の研究実績をどう生かすか——」上智大学軽井沢セミナーハウス, 2012年12月.

嘉治寿彦,「低分子有機薄膜太陽電池のための真空蒸着法の新展開」応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会研究会「環境調和型有機デバイスのための成膜・評価技術の最前線」産業技術総合研究所臨海副都心センター, 2012年3月.

嘉治寿彦,「有機薄膜太陽電池の新しい作製手法に関する研究開発」愛知県新エネルギー産業協議会主催第6回太陽電池利活用セミナー,(公財)あいち産業振興機構, 名古屋, 2012年2月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子誘起結晶化による有機薄膜太陽電池の短絡電流向上」応用物理学会第59回春季年会講演奨励賞受賞記念講演, 早稲田大学, 2012年3月.

嘉治寿彦,「分子拡散を利用した低分子有機半導体薄膜の結晶化と太陽電池応用」応用物理学会有機バイオエレクトロニクス分科会主催M&BE 研究会, 東京, 2012年6月.

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).

有機薄膜太陽電池サテライトミーティング世話人代表 (2009–).

The 37th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS2010), Programm Committee Member of the Session “Organic Semiconductor Materials and Devices,” 31 May–4 June 2010, Takamatsu Kagawa, Japan (2010).

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).

京都大学化学研究所全国共同利用・共同研究拠点連携基盤専門小委員会委員 (2011–2012).

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–).

戦略的創造研究推進研究(CREST)「低エネルギー, 低環境負荷で持続可能なものづくりのための先導的な物質変換技術の創出(ACT-C)」研究領域 領域アドバイザー (2012–).

その他

岡崎ビジネス大賞評価委員 (2012).

岡崎ものづくり協議会学識委員 (2011–).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学社会人人材教育プログラム, 「有機太陽電池(I)(II) (ナノ高度学際教育研究訓練プログラム講義(2012年度))」, 2012 年 10 月 30 日.

B-10) 競争的資金

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

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

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

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

科学技術振興機構シーズ育成試験, 「p-i-n 接合型有機固体太陽電池」平本昌宏 (2005 年).

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

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

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

科研費基盤研究(B)(2),「有機半導体のイレブンナイン超高純度化による10% 効率有機薄膜太陽電池の開発」平本昌宏 (2009年–2012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–2010年).

科研費挑戦的萌芽研究,「クロスドーピングによる有機薄膜太陽電池」平本昌宏 (2012年–2013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–).

科学技術振興機構先端的低炭素化技術開発(ALCA)「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」嘉治寿彦 (2012年–).

B-11) 産学連携

共同研究(積水化学(株))「有機・無機半導体界面における半導体物性測定」平本昌宏 (2012年–2013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」(研究代表者:平本)の遂行のために,研究員4名(久保,新村,横山,能岡)を雇用している。2012年は,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た。本年度10月から,ALCA プロジェクト「有機薄膜太陽電池の結晶性理想構造の共蒸発分子誘起結晶化法による実現と高効率化」(研究代表者:嘉治)がスタートした。今後,ドーピング,ナノ構造制御の両方を,それぞれのプロジェクトで推進し,協力して有機薄膜太陽電池の高効率化を図る。CREST プロジェクトは,有機半導体のバンドギャップサイエンスの確立にほぼ目処がついたため,これをセル設計に生かして,効率向上を実際に示さなければならない。すでに,有機半導体を無機半導体なみに取り扱えるレベルに達していることから,今後,無機に多くを学ぶ必要がある。無機太陽電池の経験を持つ専門家が必要となる可能性がある。

2週に1度,1日かけて研究報告とディスカッションを強力に行っている。研究員の2名(久保,新村)は,自分で英語論文をかける実力に達している。学生の確保が引き続き重要課題として残っている。

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) 曲面芳香族分子の開発 (芳香族ベルト・サドル)
- b) 電界効果トランジスタのための有機半導体の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) グラフェンやその変形であるカーボンナノチューブは、炭素の 6 員環のみから構成され、ゼロのガウス曲率をもつ。一方、 C_{60} に代表されるフラーレンは、6 員環に 5 員環が加わることにより、正のガウス曲率となる。1991 年、A. L. Mackay らは、負のガウス曲率をもつ炭素同素体を初めて提案した。これは、6 員環と 8 員環の組み合わせにより構成され、periodic minimal surface のひとつである Schwarz's P-surface を構築する。グラフェンの π 共役が 2 次元方向に伸長するのに対して、3 次元的なグラフェンと見なすことができる。我々は昨年度、この 3 次元グラフェンの繰返し単位であるテトラベンゾ [8] サークュレンの合成に成功した。これは、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である。しかしながら、収率が数 % 程度であったため、材料としての評価が十分ではなかった。今回、2 量化を防ぐための 8 個のメチル基を導入することにより、数 100 mg 単位の昇華精製したサンプルを得ることができた。まず、有機トランジスタを作成することにより、p 型半導体として機能を検討した。真空蒸着により形成した薄膜は、分子の非平面性を反映してアモルファスとなった。このため、ホール移動度は $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度であった。今後は、基板温度を上げ結晶化を促進させるか、単結晶トランジスタを検討する必要がある。さらに、この新規芳香族サドルからユニークな物性を引き出すことに取り組んでいきたい。

B-1) 学術論文

E. KAYAHARA, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO, "Selective Synthesis and Crystal Structure of [10] Cycloparaphenylene," *Org. Lett.* **14**, 3284–3287 (2012).

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

京大化研・山子教授を代表者とするCREST「超分子化学的アプローチによる環状 π 共役分子の創製とその機能」に共同研究者として参加している(2016年3月まで)有機ELや有機トランジスタの材料開発における経験を生かしていきたい。これまで、有機デバイスに使われている π 共役分子は直鎖型のものである。これが環化することによって、どのような固体構造を取るのか興味深い。アモルファスになるのか、結晶になるのか、それとも分子構造により自由に制御できるのか、その点を見極めていきたい。我々はここ数年、短いカーボンナノチューブである芳香族ベルト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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ターピリジン二単位とトリアゾールを結合した新しい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) 塩と反応して二核錯体を形成した。フタラジン・ピリダジン架橋の配位子の場合は OH，Cl といった η^1, μ_2 型架橋の錯体だったのに対し，トリアゾール架橋の配位子ではカルボキシラートが η^2, μ_2 型に架橋した錯体が得られた。5 員環と 6 員環とで配位結合の方向が異なることを反映したものである。また，これらの錯体のサイクリックボルタモグラムの測定したところ，コバルト錯体に水を添加した場合に大きな酸化電流が観測された。水の酸化触媒として働いていることを示唆している。
- 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引き続き調べた。キノンの濃度に対する反応の初期速度依存性を調べたところ，濃度が高くなると初期速度が小さくなる特異な現象が見られた。この結果は，フタロシアニンの三重項から反応が進行していると考えれば説明できる。フタロシアニンの三重項エネルギーは 1.13 eV と低いにも関わらず，電子移動型の反応が可能であることを示している。また，還元剤であるチオールの酸性度が高いほど反応が速いこと，および酸の添加により反応が加速されることから，キノンアニオンラジカルに対するプロトン化が後続反応の律速段階であることがわかった。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "Synthesis, Properties and Photoreactions of the Hybrid Molecules Consisting of a Co^{II} Mononuclear Complexes and Porphyrins," *Chem. -Eur. J.* **18**, 1781–1788 (2012).

H. YAMAZAKI, S. IGARASHI, T. NAGATA and M. YAGI, "Substituent Effects on Core Structures and Heterogeneous Catalytic Activities of $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ Dimers with 2,2':6',2''-Terpyridine Derivative Ligands for Water Oxidation," *Inorg. Chem.* **51**, 1530–1539 (2012).

M. NAKAMURA, H. TAHARA, K. TAKAHASHI, T. NAGATA, H. UOYAMA, D. KUZUHARA, S. MORI, T. OKUJIMA, H. YAMADA and H. UNO, " π -Fused bis-BODIPY as a Candidate for NIR Dyes," *Org. Biomol. Chem.* **10**, 6840–6849 (2012).

Y. MIYAKE, T. NAGATA, H. TANAKA, M. YAMAZAKI, M. OHTA, R. KOKAWA and T. OGAWA, "Entropy-Controlled 2D Supramolecular Structures of N,N' -Bis(N -alkyl)-naphthalenediimides on a HOPG Surface," *ACS Nano* **6**, 3876–3887 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (1999–2000).

学会の組織委員等

International Meeting “Photosynthesis in the Post-Genomic Era: Structure and Function of Photosystems” 組織委員 (2006).

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

学会誌編集委員

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

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

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「化学エネルギー変換論」 2012年 7月.

立教大学院理学研究科化学専攻, 「エネルギー変換の有機化学」 2012年 9月.

B-10) 競争的資金

科研費萌芽研究, 「無機ナノ粒子を包含する単一分子素子を用いた光合成物質変換」 永田 央 (2003年–2004年).

科研費特定領域研究(公募研究), 「デザインされた空孔を持つ有機分子と金属ナノ粒子の1:1複合体の調製」 永田 央 (2004年–2005年).

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

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

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

C) 研究活動の課題と展望

三成分連結型配位子を用いた複核錯体では、架橋配位子の構造を調節することで空き配位座の相互配置を制御できた。ただし、今回の配位子は合成が煩雑であることと、単結晶の育成が難しいため構造解析に手間取ることが問題点である。複核錯体の空き配位座の制御は新規な反応性開拓のため非常に重要であるため、一般性の高い合成手法の開拓と、単結晶作成技術の向上を目指す必要がある。

フタロシアニン系の光化学については、近赤外領域の励起エネルギーでも電子移動型の反応を実現できることを立証した。光励起電子移動を用いた物質変換は、光エネルギーの新たな活用法の開拓につながる重要なテーマであり、使える光の波長範囲が広がることの意義は極めて大きい。

櫻 井 英 博 (准教授) (2004 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機化学

A-2) 研究課題：

- a) お椀型共役化合物「バッキーボウル」の合成手法の開発と物性評価
- b) 金属ナノクラスターを触媒とする新規反応の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) お椀型共役化合物「バッキーボウル」は、フラーレン・単一組成カーボンナノチューブ合成達成への鍵物質として、あるいはそれ自身の特異な物理的性質を利用した新規物質の基本骨格として魅力的な化合物群である。我々はバッキーボウルの「シンプル」かつ「エレガント」な合成経路を確立し、さらに合成した化合物の物性や錯体触媒への応用を目指している。今年度の主な成果としては以下のような研究が挙げられる。ここ数年来取り組んでいる官能化バッキーボウルの自在合成について、様々なタイプの置換スマネンの合成法の確立に成功した。その結果、有機材料を研究している様々なグループから、スマネン骨格を取り入れた応用研究が多く提案されており、今後は応用を指向した分子設計へと研究が進展していくものと期待される。昨年度初めて合成に成功した含窒素ヘテロバッキーボウルについて、今年、無置換の基本骨格構造の合成ならびにX線結晶構造解析にも成功した。その結果、窒素の位置により生じているボウルキラリティに対応して、キラルヘリカルスタッキング構造をとることが見出された。これはアキラルなスマネンが垂直なカラム構造をとるのと対照的であり、興味深いとともに、今後の展開が期待される。フッ素化芳香族化合物は、その電子的特徴によりユニークな物性を示すことが知られている。ベルリン自由大学の Lentz 研究室との共同研究により、様々なフッ素化バッキーボウルの合成が進められており、興味深い特徴が現れている。例えば、トリフルオロメチル基をオルト位に2個導入したコラヌレンは、無置換コラヌレンとは異なり、スマネン様のカラム状パッキング構造を結晶中で形成し、無置換コラヌレンの1万倍以上の顕著な電子移動能を示すことが明らかとなった。様々なバッキーボウルが合成可能になってきたことで、基礎有機化学への貢献も進んでいる。例えば、ベンジル置換スマネンの立体異性体の生成比を求めることで、曲面の π 電子構造が与える立体電子効果の大小を見積もることができ、実際、Convex 面の π 共役構造がより大きな超共役効果を示すことを実験的、理論的に示すことができた。また、バッキーボウルの特徴的な動的挙動であるボウル反転について、その反転エネルギーと分子構造との相関について精査し、置換基がボウル反転エネルギーに与える影響について一般則を提案することができた。
- 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。計算科学研究センターの江原 G との共同研究で、ポリビニルピロリドン (PVP) 保護金クラスターのアルコール酸化触媒過程の反応機構の解析を行い、PVP マトリクスの効果による電子豊富な金表面への酸素とアルコールの共吸着過程、続く吸着酸素による β 水素の引き抜き過程を経て進行していることを明らかにした。金 - パラジウムの2原子系合金クラスターを用いると、低温において選択的に炭素 - 塩素結合の活性化が進行することを見出し、この現象を利用して、芳香族塩素化物の室温での Ullmann カップリング反応を初めて実現した。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。

B-1) 学術論文

- R. N. DHITAL, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Dual Roles of Polyhydroxy Matrices for Homocoupling of Arylboronic Acid Catalysed by Gold Nanoclusters under Acidic Conditions,” *Chem. –Asian J.* **7**, 55–59 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, NASIR BAIG R. B., Y. MORITA and H. SAKURAI**, “Selective Synthesis of C_3 Symmetric Functionalized Sumanenes,” *Chem. Lett.* **41**, 84–86 (2012).
- R. SHOMURA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI, Y. MATSUSHITA, A. SATO and M. HIGUCHI**, “Chiral Phenylazomethine Cage,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 783–785 (2012).
- A. MURUGADOSS, N. KAI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Bimetallic Gold-Silver Alloy Nanoclusters by Simple Mortar Grinding,” *Nanoscale* **4**, 1280–1282 (2012).
- D. VIJAY, H. SAKURAI, V. SUBRAMANIAN and G. N. SASTRY**, “Where to Bind in Buckybowls? The Dilemma of a Metal Ion,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3057–3065 (2012).
- K. BOBUATONG, S. KARANJIT, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_{20}^- : A Theoretical Study on the Reaction Mechanism,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3103–3111 (2012).
- S. MEBS, M. WEBER, P. LUGER, B. M. SCHMIDT, H. SAKURAI, S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI and D. LENTZ**, “Experimental Electron Density of Sumanene, a Bowl Shaped Fullerene Fragment; Comparison with the Related Corannulene Hydrocarbon,” *Org. Biomol. Chem.* **10**, 2218–2222 (2012).
- H. KITAHARA and H. SAKURAI**, “Anti-Addition Mechanism in the Intramolecular Hydroalkoxylation of Alkene Catalyzed by PVP-Stabilized Nanogold,” *Molecules* **17**, 2579–2586 (2012).
- S. HIGASHIBAYASHI, R. TSURUOKA, Y. SOUJANYA, U. PURUSHOTHAM, G. N. SASTRY, S. SEKI, T. ISHIKAWA, S. TOYOTA and H. SAKURAI**, “Trimethylsumanene: Enantioselective Synthesis, Substituent Effect on Bowl Structure, Inversion Energy, and Electron Conductivity,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 450–467 (2012).
- J.-J. CHEN, S. ONOGI, Y.-C. HSIEH, C.-C. HSIAO, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and Y.-T. WU**, “Palladium-Catalyzed Arylation of Methylene-Bridged Polyarenes: Synthesis and Structures of 9-Arylfluorene Derivatives,” *Adv. Synth. Catal.* **354**, 1551–1558 (2012).
- R. N. DHITAL and H. SAKURAI**, “Anomalous Efficacy of Bimetallic Au/Pd Nanoclusters in C–Cl Bond Activation and Formal Metathesis-Type C–B Bond Activation at Room Temperature,” *Chem. Lett.* **41**, 630–632 (2012).
- Q.-T. TAN, S. HIGASHIBAYASHI, S. KARANJIT and H. SAKURAI**, “Enantioselective Synthesis of a Chiral Nitrogen-Doped Buckybowl,” *Nat. Commun.* **3**, 891 (2012).
- S. ONOGI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Microwave-Assisted Synthesis of Methyl (1*S*,2*R*,4*S*,5*R*)-7-Aza-5-hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2-carboxylate through Unexpected Stereoselective Substitution Reaction,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 3710–3712 (2012).
- Y. MORITA, S. NAKAO, S. HAESUWANNAKIJ, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Emission Amplification by Sumanene Nanocrystals in an *Onigiri*-Type Organic–Organic Assembly,” *Chem. Commun.* **48**, 9050–9052 (2012).
- O. SOPHIPHUN, J. WITTAYAKUN, R. N. DHITAL, S. HAESUWANNAKIJ, A. MURUGADOSS and H. SAKURAI**, “Gold/Palladium Bimetallic Alloy Nanoclusters Stabilized by Chitosan as Highly Efficient and Selective Catalyst for Homocoupling of Arylboronic Acid,” *Aust. J. Chem.* **65**, 1238–1243 (2012).

P. KAEWMATI, E. SOMSOOK, R. N. DHITAL and H. SAKURAI, “Aerobic Oxygenation of Phenylboronic Acid Promoted by Thiol under Gold-Free Conditions: A Warning against Gold Nanoparticle Catalysis,” *Tetrahedron Lett.* **53**, 6104–6106 (2012).

H. KITAHARA and H. SAKURAI, “Addition versus Oxygenative Cleavage: Two Contradictory Reactivities in the Reaction of *N*-Benzyl 4-Pentenylamine Catalyzed by Colloidal Nanogold under Aerobic Conditions,” *Chem. Lett.* **41**, 1328–1330 (2012).

B. M. SCHMIDT, S. SEKI, B. TOPOLINSKI, K. OHKUBO, S. FUKUZUMI, H. SAKURAI and D. LENTZ, “Electronic Properties of Trifluoromethylated Corannulenes,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 11385–11388 (2012).

R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, K. BOBUATONG, M. EHARA and H. SAKURAI, “Low-Temperature Carbon–Chlorine Bond Activation by Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Application to Ullmann Coupling,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20250–20253 (2012).

A. MURUGADOSS, K. OKUMURA and H. SAKURAI, “Bimetallic AuPd Nanocluster Catalysts with Controlled Atomic Gold Distribution for Oxidative Dehydrogenation of Tetralin,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 26776–26783 (2012).

B-3) 総説，著書

櫻井英博, 「カーボンナノチューブの単一組成合成，キラリティ制御へ向けた有機合成アプローチ」 *化学工業* **63**, 140–145 (2012).

東林修平, 「炭素・窒素原子でできた「おわん分子」を合成」 *セラミックス* **47**, 806 (2012).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Matrix and Dopant Effect on *quasi*-Homogeneous Gold Nanocluster Catalyst in Aqueous Media,” 2nd Molecular Materials Meeting, Singapore, January 2012.

H. SAKURAI, “Unusual Reactivity of Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters toward C–X Bond Activation,” Workshop on Novel Catalytic Systems and Innovative Nanomaterials, Institute for Molecular Science, Okazaki, April 2012.

S. HIGASHIBAYASHI, “C₃ Symmetric Buckybowls, Sumanenes,” Kathmandu Symposia on Advanced Materials 2012, Kathmandu (Nepal), May 2012.

櫻井英博, 「金クラスター触媒によるカップリング反応」第45回有機金属若手の会夏の学校, 山梨, 2012年7月.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Fuzhou University, Fuzhou (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Xi’an Jiaotong University, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, Q.-T. TAN and S. HIGASHIBAYASHI, “Chemical Synthesis of Nitrogen-Doped Buckybowls,” 8th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 22th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Xi’an (China), October 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Freie Universität Berlin, Berlin (Germany), November 2012.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, Universität Würzburg, Berlin (Germany), November 2012.

櫻井英博,「擬均一系クラスター触媒の有機合成的アプローチ」第9回触媒相模セミナー,相模原,2012年11月.

櫻井英博,「バッキーボウル合成の最近の進歩」学術講演会,埼玉大学大学院理工学研究科,さいたま,2012年12月.

櫻井英博,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の化学」奈良先端未来開拓コロキウム2012,奈良先端科学技術大学院大学,生駒,2012年12月.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” Department Seminar, National Institute of Interdisciplinary Science & Technology, Thiruvananthapuram (India), December 2012.

H. SAKURAI, “Recent Progress in Sumanene Chemistry,” Department Seminar, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad (India), December 2012.

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

埼玉大学大学院理工学研究科,「マクロ化学特論」2012年.

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 π 空間の構築」櫻井英博(2008年–2012年).

科研費研究活動スタート支援,「ナノクラスターの反応性を活かした環境調和型炭素-炭素結合形成反応の開発」杉石露佳 (2012年-2013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).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「多核金属の協働作用で生み出すクラスター触媒の新反応」櫻井英博 (2012年-2017年).

科学技術振興機構先導的物質変換領域,「遷移金属触媒反応による π 電子系おわん分子合成法の開発」東林修平 (2012年-2017年).

近畿地方発明センター研究助成,「ボウル型共役炭素化合物のテーラーメイド合成」櫻井英博 (2002年).

徳山科学技術振興財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したボウル型共役化合物合成法の開発」櫻井英博 (2004年).

石川カーボン研究助成金,「バッキーボウル分子の一般的合成法の開発と物性評価」櫻井英博 (2004年).

旭硝子財団研究助成,「ヘテロフラレン合成を指向したバッキーボウル分子の自在合成」櫻井英博 (2005年-2006年).

住友財団基礎科学研究助成,「お椀型共役化合物「バッキーボウル」の自在合成」櫻井英博 (2005年).

住友財団基礎科学研究助成,「 C_3 対称曲面 π 共役系拡張バッキーボウルの合成」東林修平 (2009年).

C) 研究活動の課題と展望

バッキーボウルの化学に関しては,分子研異動時に目標としていた基本的な方法論開発は終了したと言える。合成研究のうちの半分は既に合目的分子デザインとその実践的合成へシフトしている。そのため,共同研究先の外部研究者との議論による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。一方で,新奇な合成手法の開拓とそれを用いた新物質開発は,さらに最先端の難しい領域に突入しており,実際に,3次元 π 分子にしかみられないような不思議な現象に直面している。本領域を担当している各研究者の今後の益々の奮闘を期待する。

金属ナノクラスター触媒の化学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これからも積極的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。これまで以上に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、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、及びターンスタイル構造を有する巨大分子の構築プロセスを開発した。今年度は、四端子型素子である単電荷ポンプ構造をもつ巨大分子の構築に成功した。次の課題として、「単一分子内単電荷素子の実働検証」、および「多端子型素子間の精密配線法の確立」をめざすことにした。そのためには、根幹パーツ群（トンネル／静電接合、クーロン島、ワイヤ／アンカー）の構造最適化、および大型分子ブロック間の逐次接合法の整備を行う必要があり、分子構築プロセスの改善と新規開拓に着手した。その結果、N-ヘテロ環状カルベン配位子や、直接 C-H 活性化を用いた最新のカップリング反応を併用することにより、これまでのプロセスよりも遥かに広範な中／大型分子の精密合成が可能となることが分かった。これにより、根幹パーツ群の構造バリエーションは大幅に増加し、また多端子型素子を複数組み合わせさせた「集積回路」の全合成への目処もついたと考えている。
- b) 電極／単一分子鎖／電極系における電荷輸送特性の解明と制御法の開拓を、阪大・多田・山田 G、産総研・浅井 G らと実施している。計測法の改良により温度変化の範囲を広げて、絶縁被覆付きオリゴチオフェン群 [5-17 量体] の単一分子伝導度の温度変化を検討した。その結果、14 量体において、主要な伝導機構がトンネルからホッピングへと転移する現象が、350 K 付近に観測できた。なお、計測可能な範囲では、14 量体よりも短鎖な系ではトンネル伝導のみ、より長鎖な系ではホッピング伝導のみが観測された。14 量体の伝導度の温度変化は、Keldysh グリーン関数に基づくスケーリング関数で再現可能であった。このスケーリング関数法を用いて、測定圏外であった 17 量体のトンネル - ホッピング転移温度が 250 K 付近と推定できる。17 量体の方が 14 量体よりも、ホッピング伝導が“ON”になる温度が低いことから、330 K 以上の高温領域では、17 量体の方が長鎖長であるにも関わらず、14 量体よりも伝導度が高いという「逆転現象」を確認している。一方、発光中心や磁性中心を導入した機能性分子ワイヤの電子特性を評価するための合成・計測研究を、昨年度に引き続き、京大・田中（一）G と実施している。
- c) 巨大分子系の「基板上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、高分解能 STM 観測や局所分光法により、個別分子レベルで解明するための研究を、横浜・市立大の横山 G と実施している。大型分子の、官能基分解能レベルの実空間観測を実施する場合、「良質な孤立吸着分子の試料」の作成が必須となる。昨年度、エレクトロスプレー法により良質な試料が得られることが分かったが、ビギナーがすぐに実施できる程の汎用性はなかった。そこで、10 nm から 120 nm 長級までの被覆分子鎖について、試料作製条件を徹底的に再検討し、計測法としてルーチン化した。このノウハウは、阪大・多田・山田 G にも移転する予定である。

B-1) 学術論文

SK. LEE, R. YAMADA, S. TANAKA, GS. CHANG, Y. ASAI and H. TADA, "Universal Temperature Crossover Behavior of Electrical Conductance in a Single Oligothiophene Molecular Wire," *ACS Nano* **6**, 5078–5082 (2012).

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

「分子電線の候補分子は、剛直で直鎖状の主鎖骨格を持たねばならない。」

これは業界一般の常識である。しかし、一般に直鎖剛直分子は可溶性に乏しく、それを改善するための構造修飾をほどこすと、もはや他の機能修飾部を増設する余地が無くなってしまったりする。対してウチの分子群は、溶液中では、剛直でもないし直鎖構造もとらない。そのため、格段に良好な可溶性と可精製性を示し、また構造修飾の余地も多大である。結果、「伸び代が大きい」巨大分子系となっている。一方、各種ナノ計測ステージ上では、「分子 - 基板 - 電極間相互作用」と「5員環オリゴマーの構造特性」をうまく利用することにより、電荷輸送に最適な直鎖状 / 共平面構造をとるようにすることができる。これを他力本願共平面性と称している。このネタは、ごく少数のスペシャリスト達と、研究現場で掘り起こし、実験的確認をしつつ発展させてきたものである。将来的に、この手法がファインマン流の分子スケール素子開発の切り札になるかは、未だ心もとないが、今のところターゲットにしたブツは確実にゲットできている。行けるところまでは行ってみよう。

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) 有機エレクトロニクスの研究において，ホウ素原子の機能を利用した物質開発が注目されている。1,3-ジケトン BF_2 錯体は強い蛍光とともに高い電子受容性を示すことから，トリフェニルアミン色素にこの錯体部位を導入した有機色素を設計・合成し，その構造をX線結晶構造解析により決定した。その光物性および電気化学的特性から，この色素は色素増感太陽電池用色素として有用であると期待される。
- b) 光誘起電子移動過程を利用する高効率・高選択的還元反応開発の一環として，電子供与体としてアミン類を用い， α -プロモメチル置換環状芳香族 β -ケトエステルの光誘起電子移動反応を検討したところ，生成物として，脱プロム化 β -ケトエステル，環拡大 γ -ケトエステル，環拡大 γ -ケトエステル二量化体（meso および dl 体）が得られた。この結果は，反応が一級アルキルラジカル中間体を經由して進行していることを示唆している。
- c) 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-1) 学術論文

M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Bis(tetra-*n*-butylammonium) Bis(5,6-dicyanopyrazine-2,3-dithiolato- $\kappa^2\text{S},\text{S}'$) palladium(II)," *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **68**, m57–m57 (2012).

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 (2003–2012).

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 $\cdots\pi$ 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計、特に、格子状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 $\cdots$ N, C-X $\cdots\pi$)は結晶工学上有用なツールとなり得る可能性を秘めているが、水素結合系と比較してその報告例は少ない。そこで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) 枯草菌 (*Bacillus subtilis*) 中に含まれる HemAT-Bs は 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り、酸素センサーの本体として機能するヘムを活性中心として有している。HemAT-Bs 中のヘムには、生理的なエフェクター分子である酸素以外に、CO も結合するが、CO が結合した場合には生理的な応答は起こらない。すなわち HemAT-Bs は何らかの機構により、生理的なエフェクターである酸素を選択的に認識することにより、酸素センサーとして機能している。本年度の研究においては、時間分解共鳴ラマン分光法を用い、HemAT-Bs による選択的酸素センシングおよび分子内シグナル伝達の分子機構解明を目的とした研究を行った。CO 結合型 HemAT-Bs の光解離に伴って生成する反応中間体では、10 ns ~ 100 μ s の時間領域において $\nu(\text{Fe-His})$ (ヘム鉄と軸配位子であるヒスチジン間の伸縮振動モード) の位置は変化しなかった。これに対して、酸素結合型 HemAT-Bs においては、酸素の光解離後に観測される $\nu(\text{Fe-His})$ は、デオキシ型の $\nu(\text{Fe-His})$ に比べて低波数側にシフトして観測された。これらの結果は、HemAT-Bs に酸素、あるいは CO が結合した場合に、それぞれのヘム近位側のコンフォメーションが異なっていることを示唆している。また、このようなヘム近位側のコンフォメーション変化が 酸素センシングにより誘起される分子内シグナル伝達に関与しているものと考えられる。また、CO 結合型 HemAT-Bs の CO 光解離後の時間分解紫外共鳴ラマンスペクトル測定を行い、CO 結合に伴うタンパク質コンフォメーション変化を追跡した結果、気体分子の結合・解離により B-ヘリックス、G-ヘリックスのコンフォメーション変化が誘起されることが分かった。
- b) 乳酸菌 (*Lactococcus lactis*) はヘム生合成系を欠損しているが、外部からヘム分子を取込むことにより酸素呼吸により生育可能である。しかし、必要量以上に取り込まれたヘム分子は、活性酸素産生などにより細胞毒性を示すため、細胞内のヘム濃度は厳密な制御を受けている。今年度も昨年度に引き続き、*L. lactis* の細胞内ヘム濃度制御に中心的な役割を果たしている転写調節因子 HrtR の構造機能相関の解明に取り組んだ。アボ型 HrtR は、非常に高い DNA 結合能 ($K_d = 0.2 \text{ nM}$) を有しており、遊離のヘム分子が存在しない条件下においてリプレッサーとして機能し、細胞外へのヘム排出に関与するトランスポーター遺伝子の発現を抑制している。細胞内の遊離ヘム濃度が上昇すると、アボ型 HrtR にヘム分子が結合することにより、HrtR は標的 DNA から解離し、ヘム排出に関与するトランスポーター遺伝子の発現が誘導される。本研究では、アボ型 HrtR と標的 DNA の複合体の結晶構造解析に成功し、その構造を 2.0 Å 分解能で決定した。HrtR は、DNA 結合モチーフとしてヘリックス・ターン・ヘリックスモチーフを有している。本モチーフ中の認識ヘリックス中に存在する Arg46 と Tyr50 の 2 残基が、HrtR による標的 DNA 配列の認識および

特異的結合に中心的な役割を果たしていることが分かった。ヘム結合に伴い、HrtR は標的 DNA から解離する。これは、ヘム結合に伴って HrtR の N 末ドメイン (DNA 結合ドメイン) の相対配置が変化し、二つのサブユニットにそれぞれ存在する DNA 認識ヘリックス間の距離が増大し、その結果、DNA 認識ヘリックスが標的 DNA の主溝に結合できなくなるためであることが分かった。

B-1) 学術論文

H. SAWAI, H. SUGIMOTO, Y. SHIRO, H. ISHIKAWA, Y. MIZUTANI and S. AONO, “Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-Based Sensor Protein Aer2 from *Pseudomonas aeruginosa*,” *Chem. Commun.* **48**, 6523–6525 (2012).

S. EL-MASHTOLY, M. KUBO, Y. GU, H. SAWAI, S. NAKASIMA, T. OGURA, S. AONO and T. KITAGAWA, “Site-Specific Protein Dynamics in Communication Pathway from Sensor to Signaling Domain of Oxygen Sensor Protein, HemAT-Bs: Time-Resolved Ultraviolet Resonance Raman Study,” *J. Biol. Chem.* **287**, 19973–19984 (2012).

H. SAWAI*, M. YAMANAKA*, H. SUGIMOTO, Y. SHIRO and S. AONO, “Structural Basis for the Transcriptional Regulation of Heme Homeostasis in *Lactococcus lactis*,” *J. Biol. Chem.* **287**, 30755–30768 (2012). (* equal contribution)

Y. YOSHIDA, H. ISHIKAWA, S. AONO and Y. MIZUTANI, “Structural Dynamics of Proximal Heme Pocket in HemAT-Bs Associated with O₂ Dissociation,” *Biochem. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1824**, 866–872 (2012).

B-3) 総説, 著書

S. AONO, “Novel bacterial gas sensor proteins with transition-metal-containing prosthetic groups as active sites,” *Antioxid. Redox Signal.* **16**, 678–686 (2012).

青野重利, 「鉄分バランスを整える—乳酸菌における細胞内ヘム濃度制御」*化学* **67**, 68–69 (2012).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Structural basis for the transcriptional regulation of heme homeostasis in *Lactococcus lactis*,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Nara (Japan), January 2012.

S. AONO, “Transcriptional regulation by heme acting as a signaling molecule,” 221st The Electrochemical Society Meeting, Seattle (U.S.A.), May 2012.

S. AONO, “Structural basis for the transcriptional regulation of heme homeostasis in lactic acid bacterium, *Lactococcus lactis*,” 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-7), Jeju (Korea), July 2012.

S. AONO, “Molecular mechanism of heme-responsive transcriptional regulation,” 6th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-6), Hong Kong (China), November 2012.

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

14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry 組織委員会総務委員長 (2009).

The first International Symposium on Biofunctional Chemistry 組織委員 (2012).

Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations 組織委員 (2008–2010, 2012).

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 (2010–2012).

学会誌編集委員

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

Biosensors, Editorial Board (2010–).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(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

生物は、様々な外部環境の変化に応答・対応しながら、生体内の恒常性を維持している。我々の研究グループでは、生物にとって最も重要な遷移金属イオンである鉄イオンの細胞内恒常性維持に興味をもち、細胞内の鉄イオンの恒常性維持機構解明を目的とした研究に取り組んでいる。なかでも、鉄イオンを含む化合物である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重点を置き、研究を進めている。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・グロビュール状態蛋白質化学療法剤複合体の抗腫瘍活性
- b) DMSO 停止水素 / 重水素交換二次元 NMR 法の改良
- c) GroEL/GroES 複合体の構造揺らぎと生物機能
- d) GroEL/GroES 複合体形成の熱力学的解析
- e) 質量分析を用いた野生型 GroEL の水素 / 重水素交換反応解析

A-3) 研究活動の概要と主な成果

- a) これまでの我々の研究から，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。そこで，今年度はモルテン・グロビュール状態の α ラクトアルブミンの運び屋としての特性を利用した新しい抗腫瘍複合体の作製を試みた。不飽和脂肪酸の代わりに抗癌剤とモルテン・グロビュール状態にある α ラクトアルブミンとの複合体を作製し，その抗腫瘍細胞活性を検討した。その結果，特にアドリマイシンやパクリタキセルと α ラクトアルブミンとの複合体は，抗癌剤単独で処理した場合に比べ顕著に高い抗腫瘍細胞活性を示したのに対して，正常細胞に対する毒性は低下した。
- b) ジメチルスルフォキシド (DMSO) 停止水素 / 重水素 (H/D) 交換二次元 NMR 法は，蛋白質のペプチド・アミド水素の H/D 交換反応を実施後，重水素化 DMSO (DMSO-d₆) 溶液中で H/D 交換反応を停止させ，DMSO 溶液中で変性し H/D 交換も停止した蛋白質の二次元 NMR スペクトルを取ることで，各アミド水素の交換反応を追跡する方法である。そのままでは良好な NMR スペクトルの得られない，蛋白質超分子複合体やアミロイド線維，H/D 交換反応が速すぎてアミド水素の NMR 信号が十分得られない，変性蛋白質などの H/D 交換反応測定に用いられてきた。しかし，これまでの DMSO 停止 H/D 交換法では凍結乾燥を溶媒交換に用いるため，変性剤中の蛋白質や高濃度の塩存在下の H/D 交換反応には適用できない難点があった。そこで，凍結乾燥の代わりにスピン脱塩カラムを用いることによりこの難点を克服した。6.0 M 塩酸グアニジン中で変性した ¹⁵N 標識ユビキチンの H/D 交換反応を測定し，スピン脱塩カラムを用いた方法が有効であることを確認した。
- c) 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 H/D 交換二次元 NMR を用いた研究を行っている。昨年に引き続き，GroES 単独での H/D 交換反応を DMSO 停止 H/D 交換二次元 NMR 法と 920 MHz NMR 装置を用いて追跡した (20 mM KCl, 25 mM リン酸緩衝液, pH 6.5, 25 °C)。その結果，GroES の 94 個のペプチド・アミド水素中 33 個の交換反応を定量的に求め，それらの水素交換保護因子を決定した。残りの 61 残基については，水素交換反応速度定数の下限が求められた。最も強く保護されているアミド水素の保護因子は 10⁶–10⁷ のオーダーであり，通常の球状蛋白質の保護因子と同程度であったが，保護因子 10⁶ 以上の非常に強く保護されたアミド水素の数はわずか 10 個で，通常の小さな球状蛋白質について知られている数よりも著しく少なかった。このことは，7 量体 GroES 中のかなりの部分がフレキシブルで天然変性状態にあることを示している。保護因子 10⁵ 以上の強く保護されたアミノ酸残基は疎水性コアを形成する 3 本の β ストランドに集中しており，残基 17–34 の可動性ループ領域はあまり保護されていなかった。先行研究において，GroES の熱や変性剤によるアンフォールディング転移の熱力学的解析が報告されており，それらの熱力学パラメータから期待される保護因子は 10²–10⁴ のオーダーで H/D 交換で求

められた最も強く保護されている残基の保護因子よりも数桁小さいことがわかった。このことは、GroES のアンフォールディング転移が、先行研究で仮定されているような単純な二状態や三状態の転移ではないことを示している。

- d) ADP や ATP の存在下では、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。昨年度に引き続き、分子研に設置されている超高感度滴定型熱量計を用いて、GroEL の単一リング変異体 (SR1) と GroES の結合の熱力学的解析を行った。GroES を SR1 で滴定し、3 mM ADP 存在下 25.0 °C で、結合定数 $K_b = 6.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ 、エンタルピー変化 $\Delta H_b = 37 \text{ kcal/mol}$ 、エントロピー変化 $\Delta S_b = 156 \text{ cal/mol/K}$ を得た (pH 7.5, 100 mM KCl, 10 mM MgCl_2)。 ΔH_b 、 ΔS_b ともに正で、結合がエントロピー駆動であることがわかった。 ^{15}N 標識した GroES と二次元 NMR (HSQC) スペクトルを用いた滴定実験でも 3 mM ADP 存在下で 10^5 M^{-1} のオーダーの結合定数が得られたが、3.0 mM ATP 存在下では測定限界を超えて結合定数が大きくなった ($K_b \gg 10^6 \text{ M}^{-1}$)。
- e) H/D 交換質量分析法を用いて野生型 GroEL (分子量約 80 万) の溶液中のコンフォメーション解析を、フロリダ州立大学の Marshall 教授のグループとの共同研究として行った。アポ型 GroEL と ATP アナログ (ATP γ S) 結合 GroEL の H/D 交換反応を数残基レベルの分解能で観測し、ヌクレオチド結合に伴ったコンフォメーション変化を分子全体にわたって特徴付けることが出来た。

B-1) 学術論文

K. TOMOYORI, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, K. SAEKI and K. KUWAJIMA, “Sequential Four-State Folding/Unfolding of Goat α -Lactalbumin and Its N-Terminal Variants,” *Proteins* **80**, 2192–2206 (2012).

J. CHEN, H. YAGI, P. SORMANNI, M. VENDRUSCOLO, K. MAKABE, T. NAKAMURA, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, “Fibrillogenic Propensity of the GroEL Apical Domain: A Janus-Faced Minichaperone,” *FEBS Lett.* **586**, 1120–1127 (2012).

B-4) 招待講演

K. KUWAJIMA, “Some remaining questions about the mechanism of protein folding,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Cultural Center of Todaiji-Temple, Nara, January 2012.

T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. AIZAWA, K. KAWANO, M. DEMURA and K. KUWAJIMA, “Structure and biological function of anti-tumor complexes between oleic acid and proteins in the molten globule state,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Cultural Center of Todaiji-Temple, Nara, January 2012.

K. MAKABE, T. NAKAMURA and K. KUWAJIMA, “Structural insights into the stability perturbations by N-terminal variations in human and goat α -lactalbumin,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, Cultural Center of Todaiji-Temple, Nara, January 2012.

K. KUWAJIMA, “Some remaining questions about the mechanism of protein folding,” The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules, Okazaki Conference Center, Institute for Molecular Science, Okazaki, February 2012.

K. KUWAJIMA, “Molecular mechanisms of cytotoxicity of HAMLET and other protein-oleic acid complexes,” IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2012, Nagoya University, Nagoya, September 2012.

K. KUWAJIMA, “Molecular mechanisms of cytotoxicity of HAMLET and other protein-oleic acid complexes,” The 12th KIAS Conference on Protein Structure, Korea Institute for Advanced Study, Seoul (Korea), October 2012.

桑島邦博,「シャペロン超分子複合体の水素交換反応」大阪大学蛋白質研究所セミナー「分子シャペロンの機能発現の展開と細胞制御」大阪大学蛋白質研究所,大阪,2012年11月.

K. KUWAJIMA, “Structural fluctuations and functional expression of the chaperonin complexes,” The 6th International Symposium “Molecular Science of Fluctuations toward Biological Functions,” Kyoto TERRSA, Kyoto, December 2012.

K. KUWAJIMA, “The structure and function of HAMLET and its related protein complexes,” The 3rd HAMLET Conference, Lund University, Lund (Sweden), December 2012.

B-5) 特許出願

特願 2012-147492,「蛋白質—化学療法剤複合体及びその製造方法,並びに医薬」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)岡田誠治(熊本大学)2012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(2010–2011).

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

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

日本生物物理学会第45回年会,横浜(パシフィコ横浜)年会長(2007).

文部科学省,学術振興会,大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員(2009,2010,2011,2012).

文部科学省科学研究費審査部会専門委員会委員(2002,2004,2009,2011).

JST 若手個人研究推進事業(さきがけ)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 (2002–2011).

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-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，「生体分子科学」2012年5月1日，8日（統合生命科学教育プログラム授業科目を兼ねる）

総合研究大学院大学アジア冬の学校，「Molecular Mechanisms of Protein Folding」岡崎コンファレンスセンター，2012年1月12日.

The 11th KIAS Protein Folding Winter School, “Molecular Mechanisms of Protein Folding,” High1 Resort, Kanwon-do (Korea), February 5–10.

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 α ラクトアルブミンが脂肪酸(オレイン酸)と複合体を形成すると抗腫瘍活性を発現するのは興味深い現象である。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, β_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。この仮説を確かめるため,本年度は,アドリアマイシンやパクリタキセル等の抗癌剤をモルテン・グロビュール状態の α ラクトアルブミンに結合させた複合体を作製し,その抗腫瘍活性を調べた。その結果,期待通りに複合体の抗腫瘍活性増強の観測された。現在共同研究先である熊本大学・エイズ学研究センター・岡田誠治教授の研究室において複合体を用いた動物実験が進行中である。

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。GroEL/GroES複合体中のGroES部分の水素交換反応の実験も終わっている,今後これらの実験データを解析し,シャペロ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・分子生物学のアプローチによる複合糖質およびタンパク質の機能解析
- c) ナノテクノロジーと構造生物学の融合による生命分子科学研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 糖鎖の機能を詳細に理解するためには，その立体構造を溶液中での揺らぎを含めて明らかにする必要がある。我々は，常磁性ランタニドイオンの導入によって観測される擬コンタクトシフト (PCS) を活用し，NMR 法と分子動力学 (MD) 計算を組み合わせた糖鎖の動的立体構造解析法を開発した。神経細胞膜上に存在する糖脂質 GM3 の糖鎖に常磁性ランタニドイオンを導入し，糖鎖の各水素および炭素原子の化学シフト変化から PCS 値を求めた。一方，MD 計算によって得られた複数のコンフォマーを考慮した立体構造モデルから PCS の理論値を算出し，実験値との比較を行った。その結果，主要なコンフォメーションのみならず，存在割合の低い安定構造を考慮することで両者がよりよく一致することが判明し，これにより溶液中での糖鎖の立体構造の揺らぎを正しく記述することに成功した。さらに，本手法を分岐型糖鎖 GM2 へと拡張し，糖残基間の相互作用を通じて立体構造の揺らぎが制御されている様子を明らかにした。
- b) タンパク質の細胞内運命の決定に関わるいくつかの分子認識メカニズムを構造生物学のアプローチによって解明した。ユビキチン (Ub) - プロテアソーム系で働くタンパク質の中には Ub と相溶性の高いドメイン (UBL) を持つものはいくつか存在する。例えば，NF- κ B の活性化制御を通じて免疫応答や細胞の生存など様々な生命現象に関与している直鎖状 Ub 鎖の生成を触媒する酵素複合体は，HOIL-1L の UBL と HOIP の Ub 会合ドメイン (UBA) の相互作用を通じて形成されている。また，立体構造不全の糖タンパク質から糖鎖を切り離す酵素の N 末端に位置する PUB ドメインがプロテアソーム基質運搬因子 HR23 の UBL と相互作用することを私たちは見出している。これらの分子間相互作用様式を X 線結晶構造解析と NMR 解析を通じて明らかにし，立体構造の類似した Ub/UBL が独自のパートナータンパク質との特異的相互作用を実現する仕組みの一端を明らかにすることができた。また，コラーゲン特異的な分子シャペロン Hsp47 の基質結合部位を解明することにも成功した。
- c) 自然界ではタンパク質や DNA が，ウイルス殻などの巨大なカプセル状の構造体に閉じ込められることで，その構造や機能の制御を受けている。一方，人工系では，精密構造をもつカプセル状分子の大きさに限界があり，タンパク質のような巨大な分子を閉じ込めることはこれまでできなかった。我々は，東京大学の藤田誠教授との共同研究を通じて，パラジウムイオンと有機二座配位子，計 36 個の構成成分から自己組織化した巨大な中空球状錯体を基盤として，その内面に糖鎖の有限ナノ界面を構築し，球状錯体の内部に Ub を丸ごと包接することに成功した。すなわち，分子生物学的手法と化学修飾を組み合わせることにより Ub を連結した配位子を新たに調製し，これを糖で化学修飾した有機配位子およびパラジウムイオンと混合することで，球状錯体を自己組織化生成した。NMR を利用した拡散速度の計測などを通じて，Ub が球状錯体に封入されていることを実証することができた。

B-1) 学術論文

- L. MAURI, R. CASELLATO, M. G. CIAMPA, Y. UEKUSA, K. KATO, K. KAIDA, M. MOTOYAMA, S. KUSUNOKI and S. SONNINO**, “Anti-GM1/GD1a Complex Antibodies in GBS Sera Specifically Recognize the Hybrid Dimer GM1-GD1a,” *Glycobiology* **22**, 352–360 (2012).
- D. FUJITA, K. SUZUKI, S. SATO, M. YAGI-UTSUMI, E. KURIMOTO, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “Synthesis of a Bridging Ligand with a Non-Denaturated Protein Pendant: Toward Protein Encapsulation in a Coordination Cage,” *Chem. Lett.* **41**, 313–315 (2012).
- K. TAKAGI, S. KIM, H. YUKII, M. UENO, R. MORISHITA, Y. ENDO, K. KATO, K. TANAKA, Y. SAEKI and T. MIZUSHIMA**, “Structural Basis for Specific Recognition of Rpt1p, an ATPase Subunit of the 26 S Proteasome, by the Proteasome-Dedicated Chaperone Hsm3p,” *J. Biol. Chem.* **287**, 12172–12182 (2012).
- S. YAMAMOTO, Y. ZHANG, T. YAMAGUCHI, T. KAMEDA and K. KATO**, “Lanthanide-Assisted NMR Evaluation of a Dynamic Ensemble of Oligosaccharide Conformations,” *Chem. Commun.* **48**, 4752–4754 (2012).
- Y. KAMIYA, Y. UEKUSA, A. SUMIYOSHI, H. SASAKAWA, T. HIRAO, T. SUZUKI and K. KATO**, “NMR Characterization of the Interaction between the PUB Domain of Peptide:N-Glycanase and Ubiquitin-Like Domain of HR23,” *FEBS Lett.* **586**, 1141–1146 (2012).
- S. KIM, A. NISHIDA, Y. SAEKI, K. TAKAGI, K. TANAKA, K. KATO and T. MIZUSHIMA**, “New Crystal Structure of the Proteasome-Dedicated Chaperone Rpn14 at 1.6 Å Resolution,” *Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Cryst. Commun.* **68**, 517–521 (2012).
- H. YAGI, K. ISHIMOTO, T. HIROMOTO, H. FUJITA, T. MIZUSHIMA, Y. UEKUSA, M. YAGI-UTSUMI, E. KURIMOTO, M. NODA, S. UCHIYAMA, F. TOKUNAGA, K. IWAI and K. KATO**, “A Non-Canonical UBA-UBL Interaction Forms the Linear-Ubiquitin-Chain Assembly Complex,” *EMBO Rep.* **13**, 462–468 (2012).
- H. YAGI, S. WATANABE, T. SUZUKI, T. TAKAHASHI, Y. SUZUKI and K. KATO**, “Comparative Analyses of N-Glycosylation Profiles of Influenza A Viruses Grown in Different Host Cells,” *Open Glycoscience* **5**, 2–12 (2012).
- N. SRIWILAIJAROEN, S. KONDO, H. YAGI, H. HIRAMATSU, S. NAKAKITA, K. YAMADA, H. ITO, J. HIRABAYASHI, H. NARIMATSU, K. KATO and Y. SUZUKI**, “Bovine Milk Whey for Preparation of Natural N-Glycans: Structural and Quantitative Analysis,” *Open Glycoscience* **5**, 41–50 (2012).
- Y. ZHANG, S. YAMAMOTO, T. YAMAGUCHI and K. KATO**, “Application of Paramagnetic NMR-Validated Molecular Dynamics Simulation to the Analysis of a Conformational Ensemble of a Branched Oligosaccharide,” *Molecules* **17**, 6658–6671 (2012).
- H. YAGI, T. SAITO, M. YANAGISAWA, R. K. YU and K. KATO**, “Lewis X-Carrying N-Glycans Regulate the Proliferation of Mouse Embryonic Neural Stem Cells via the Notch Signaling Pathway,” *J. Biol. Chem.* **287**, 24356–24364 (2012).
- Y. UEKUSA, S. MIMURA, H. SASAKAWA, E. KURIMOTO, E. SAKATA, S. OLIVIER, H. YAGI, F. TOKUNAGA, K. IWAI and K. KATO**, “Backbone and Side Chain ¹H, ¹³C, and ¹⁵N Assignments of the Ubiquitin-Like Domain of Human HOIL-1L, an Essential Component of Linear Ubiquitin Chain Assembly Complex,” *Biomol. NMR Assignments* **6**, 177–180 (2012).

M. YAGI-UTSUMI, S. YOSHIKAWA, Y. YAMAGUCHI, Y. NISHI, E. KURIMOTO, Y. ISHIDA, T. HOMMA, J. HOSEKI, Y. NISHIKAWA, T. KOIDE, K. NAGATA and K. KATO, “NMR and Mutational Identification of the Collagen-Binding Site of the Chaperone Hsp47,” *PLoS ONE* 7, e45930 (2012).

D. FUJITA, K. SUZUKI, S. SATO, M. YAGI-UTSUMI, Y. YAMAGUCHI, N. MIZUNO, T. KUMASAKA, M. TAKATA, M. NODA, S. UCHIYAMA, K. KATO and M. FUJITA, “Protein Encapsulation within Synthetic Molecular Hosts,” *Nat. Commun.* 3, 1093 (2012).

T. FUJII, M. URUSHIHARA, H. KASHIDA, H. ITO, X. LIANG, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO and H. ASANUMA, “Reversed Assembling of Dyes in an RNA Duplex Compared with Those in DNA,” *Chem. –Eur. J.* 18, 13304–13313 (2012).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. KATO, “Structural glycomic approaches to molecular recognition events on cell surfaces,” *Biochemical Roles of Eukaryotic Cell Surface Macromolecules: 2011 ISCSM Proceedings (Advances in Experimental Medicine and Biology)*, P. R. Sudhakaran and A. Surolia, Eds., Springer Science+Business Media; New York, 15–32 (2012).

B-3) 総説，著書

K. KATO and Y. YAMAGUCHI, “Glycoproteins and antibodies: Solution NMR studies,” in *Encyclopedia of Magnetic Resonance*, R. K. Harris and R. E. Wasylshen, Eds. John Wiley; Chichester, 3, 1779–1790 (2012).

柳澤勝彦，松崎勝巳，加藤晃一，「アミロイド蓄積開始機構の解明と治療薬開発への展開」*最新医学* 67, 138–158 (2012).

加藤晃一，「タンパク質の翻訳後修飾の構造生物学研究」*薬学雑誌* 132, 563–573 (2012).

加藤晃一，「研究戦略 YAKU 学——研究現場から臨床へ——No.38 創薬ターゲットとしての糖鎖」*薬事日報* 11133, 8 (2012).

Y. KAMIYA, T. SATOH and K. KATO, “Molecular and structural basis for *N*-glycan-dependent determination of glycoprotein fates in cells,” *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* 1820, 1327–1337 (2012).

加藤晃一，矢木宏和，「バイオ / 抗体医薬品における構造解析」*「バイオ / 抗体医薬品の開発・製造プロセス」情報機構*, 173–183 (2012).

加藤晃一，矢木宏和，「X線とNMRによる抗体解析」*「新機能抗体開発ハンドブック」* 浜窪隆雄監修，エヌ・ティー・エス，65–69 (2012).

加藤明文，矢木宏和，加藤晃一，飯田 茂，中村和靖，「糖鎖制御による抗体医薬品の差別化」*「次世代医薬開発に向けた抗体工学の最前線」* 熊谷 泉監修，シーエムシー出版，144–149 (2012).

加藤晃一，矢木宏和，「NMR法による抗体の高次構造」*「次世代医薬開発に向けた抗体工学の最前線」* 熊谷 泉監修，シーエムシー出版，275–283 (2012).

B-4) 招待講演

K. KATO, “Protein dynamics in the ubiquitin-proteasome system,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Science-Experiments and Simulations, Nara, January 2012.

加藤晃一，「糖鎖の生命分子科学」基礎生物学研究所・生理学研究所・分子科学研究所 - 名古屋工業大学 第4回合同講演会，岡崎，2012年1月.

K. KATO, “Structural Basis for Improved Efficacy of Therapeutic Antibodies by Engineering of their Fc Glycans,” *Antibodies Asia* 2012, Shanghai (China), February 2012.

加藤晃一,「糖鎖機能解明への分子科学的アプローチ」山手イブニングセミナー, 岡崎, 2012年5月.

K. KATO, “Structural observations on sugar chains as protein extensions for functional promotion,” 第12回日本蛋白質科学会年会, 名古屋, 2012年6月.

K. KATO, “Structural glycomics approaches for characterization of biotherapeutics and their application to atomic anatomy of antibodies,” BioChina 2012, Shanghai (China), June 2012.

K. KATO, “Structural views of carbohydrate-protein interaction systems as potential therapeutic targets,” The 26th International Carbohydrate Symposium (ICS2012), Madrid (Spain), July 2012.

加藤晃一,「NMRを利用したタンパク質・複合糖質の揺らぎの検出とその機能関連の探査」新学術領域研究「揺らぎと生体機能」平成24年度合同班会議, 作並, 2012年7月.

K. KATO, “High Resolution Analysis of Protein Glycosylation,” 日本製薬工業協会バイオ医薬品委員会, 東京, 2012年9月.

加藤晃一,「ATP非依存性シャペロンの構造ダイナミクスと機能発現メカニズム」新学術領域研究「揺らぎと生体機能」「水とATP」合同公開シンポジウム「ゆらぎと水——生命のエネルギーと機能の分子機構を探る」大阪, 2012年9月.

矢木真穂,「アミロイドβの構造転移と分子間相互作用」大阪大学蛋白質研究所セミナー・包括脳ネットワーク研究会第3回神経科学と構造生物学の融合研究会, 大阪, 2012年10月.

加藤晃一,「糖鎖変化による抗体医薬の機能向上の構造基盤」第4回糖鎖科学中部拠点研究会, 名古屋, 2012年10月.

K. KATO, “Structural biology of post-translational modifications of proteins,” Seminar in Department of Biochemistry Yonsei University, Seoul (Korea), October 2012.

K. KATO, “NMR of glycoproteins,” Pharmaceutical NMR Lecture Series in Osaka, Osaka, October 2012.

K. KATO, “Conformational dynamics and interactions of glycoconjugates of therapeutic interest,” Commemorative Symposium on the 20th Anniversary of the Mizutani Foundation for Glycoscience, Tokyo, November 2012.

加藤晃一,「複合糖質の構造生物学: 創薬標的としての糖鎖」第40回構造活性相関シンポジウム, 岡崎, 2012年11月.

加藤晃一,「生体分子の自己組織化プロセスの精密構造解析」CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域第2回公開シンポジウム「ナノ界面が生み出す次世代機能」東京, 2012年12月.

K. KATO, “NMR Characterization of Conformational Fluctuations of Oligosaccharides and Glycoconjugates,” 新学術領域研究「揺らぎと生体機能」第6回公開シンポジウム, 京都, 2012年12月.

加藤晃一,「複合糖質の立体構造・ダイナミクス・相互作用」第85回日本生化学会大会, 福岡, 2012年12月.

K. KATO, “High Resolution Analysis of Protein Glycosylation,” CASSS CMC Strategy Forum Japan 2012, Tokyo, December 2012.

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1等賞 (2011).
山口拓実, 日本化学会第92春季年会優秀講演賞(学術)(2012).
Zhang Ying, 平成24年度総合研究大学院大学学長賞 (2012).
雲井健太郎, 第12回日本蛋白質科学会年会ポスター賞 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本バイオイメーシング学会評議員 (1995–).
日本生化学会評議員 (2002–).
日本糖質学会評議員 (2003–).
日本核磁気共鳴学会評議員 (2006–2012) , 理事 (2008–2012).
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).
第51回NMR 討論会運営委員 (2012).

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 (2009–2011).
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–).
大阪大学蛋白質研究所「共同利用・共同研究」委員会超高磁場NMR 共同利用・共同研究専門部会委員 (2012–).

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」2012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」2012年.

理化学研究所,客員研究員,2009年4月-.

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-.

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」2012年.

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).

科学技術振興機構ブラザ育成研究調査,「糖鎖ライブラリーを活用したグライコミクス解析システムの開発」加藤晃一(2004年).
経済産業省中部経済産業局地域新生コンソーシアム研究開発事業,「糖鎖ライブラリーを活用した新規マイクロアレーの開発」加藤晃一(2004年-2005年)

特定非営利活動法人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」(計画研究)「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-2011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-).

科研費挑戦的萌芽研究,「分子シャペロン機能を有するシャトル型プロテアソーム活性化因子の同定と構造機能解析」,加藤晃一(2012年-).

科研費若手研究(B),「常磁性金属修飾糖鎖を用いた過渡的相互作用の動的観察」,山口拓実(2012年-).

科研費基盤研究(A),「糖鎖認識系を標的とする創薬を目指した複合糖質機能の構造基盤の解明と分子設計」,加藤晃一(2012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Fcγ受容体IIIaとの結合状態の構造解析」加藤晃一(2012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(2012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(2012年).

太陽日酸(株)「タンパク質の安定同位体標識技術の開発」加藤晃一(2012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(2012年).

C) 研究活動の課題と展望

生命システムを構成する多数の分子素子がダイナミックな集合離散を通じて細胞の機能を制御し,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方策を引き続き模索する。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メカニズムを実験科学と計算科学の融合を通じて解明することを目指す。特に,細胞表層にみられる糖脂質ラフトにみられるような,弱い相互作用を通じて集合した流動性と運動性に富んだ超分子複合体に対して分子科学的アプローチを実施するための適切なモデル系の構築と方法論の開発に一層力を注ぐ。

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) 不斉サレン錯体による不斉エポキシ化活性種の研究
- 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) ヘムタンパク質の機能発現において軸配位子がどのような役割をもつかは，古くより興味をもたれ研究が行われているが，未だ明快な解答が得られていない問題の一つである。例えば，ペルオキシダーゼではヒスチジン由来のイミダゾレートが，カタラーゼではチロシン由来のフェノレート，さらにシトクロム P450 ではシステイン由来のチオレートが配位している。これらヘム酵素は，鉄 4 価オキソポルフィリン π -カチオンラジカル (Compound I) とよばれる共通の反応活性種を用いて反応することから，軸配位子は Compound I の電子構造や反応性を大きく変化させていると考えられていた。ところが，軸配位子がこういった機構で Compound I の反応性を制御しているのかという問題は，未解明のままであった。我々は Compound I モデル錯体を用いてこの問題の解決をめざした。反応速度論的手法や種々の分光学的手法を組み合わせることにより，軸配位子は Compound I 自体をより活性にすることにより反応性を高めているのではなく，反応後に生成する鉄 3 価状態 (resting state) の安定性を高めることにより Compound I の反応性を高めているというユニークな機構で制御していることを見いだした。
- b) 遷移金属錯体を用いた不斉酸化反応は，天然物合成，医薬品合成などさまざまな合成反応において極めて重要な反応である。そのため，多くの不斉酸化反応を行う遷移金属錯体が開発されている。それらの中で不斉マンガンサレン錯体 (Jacobsen 触媒) は，極めて有用性の高い錯体である。しかし，Jacobsen 触媒がどのような活性種を生成し，どのように不斉選択性を発現しているかは未解明の問題である。とりわけ，Jacobsen 触媒がほとんど平面的な構造であるにもかかわらずなぜ高い不斉選択性を示すのかは，多くの研究者が注目している点である。我々は，マンガン 4 価サレン錯体とヨードシリアルエンとの反応により，ヨードシリアルエン付加体の合成，単離に成功した。さらにこの錯体の構造解析にも成功した。結晶構造では，ヨードシリアルエンの配位によりサレン配位子が平面から階段状に大きく構造変化し不斉な環境を作り出していることが明らかとなった。さらにこの錯体と種々のオレフィンとの反応を行い，ヨードシリアルエン付加体が高原子価オキソ錯体を生成せず直接エポキシ化反応を行っていることを明らかにした。
- 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 π -カチオンラジカル錯体 (compound-I 錯体) を合成し，塩素イオンとの反応を研究した。プロトンの効果を解明するため，トリフルオロ酢酸存在下，compound-I 錯体と塩素イオンの反応を -90 度で行い，種々の分光法を用いて解析した。その結果，compound-I 錯体は塩素イオンと反応してメソクロロ鉄 3 価イソポルフィリン錯体に変化することを見いだした。さらにこの錯体は，

種々の有機化合物を塩素化することができることが明らかにした。これまでイソポルフィリンは不活性な錯体と考えられていたが、ポルフィリン環の置換基により活性化できることが証明された。

B-1) 学術論文

- Z. CONG, S. YANAGISAWA, T. KURAHASHI, T. OGURA, S. NAKASHIMA and H. FUJII**, “Synthesis, Characterization, and Reactivity of Hypochlorito-Iron(III) Porphyrin Complexes,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20617–20620 (2012).
- Z. CONG, T. KURAHASHI and H. FUJII**, “Formation of Iron(III) *Meso*-Chloro-Isoporphyrin as a Reactive Chlorinating Agent from Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4469–4472 (2012).
- T. KURAHASHI and H. FUJII**, “Comparative Spectroscopic Studies of Iron(III) and Manganese(III) Salen Complexes Having a Weakly-Coordinating Triflate Axial Ligand,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 940–947 (2012).
- C. WANG, T. KURAHASHI and H. FUJII**, “Structure and Reactivity of Iodosylarene Adduct of Manganese(IV) Salen Complex,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 7809–7811 (2012).
- A. TAKAHASHI, D. YAMAKI, K. IKEMURA, T. KURAHASHI, T. OGURA, M. HADA and H. FUJII**, “The Effect of the Axial Ligand on the Reactivity of the Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radical Complex: Higher Stabilization of the Product State Relative to the Reactant State,” *Inorg. Chem.* **51**, 7296–7305 (2012).
- T. SATO, S. NOZAWA, A. TOMITA, M. HOSHINO, S. KOSHIHARA, H. FUJII and S. ADACHI**, “Coordination and Electronic Structure of Ruthenium(II)-*tris*-2,2'-Bipyridine in the Triplet Metal-to-Ligand Charge Transfer Excited State Observed by Picosecond Time-Resolved Ru K-Edge XAFS,” *J. Phys. Chem. C* **116**, 14232–14236 (2012).
- J. ZHU, T. KURAHASHI, H. FUJII and G. WU**, “Solid-State ^{17}O NMR and Computational Studies of Terminal Transition Metal Oxo Compounds,” *Chem. Sci.* **3**, 391–397 (2012).

B-4) 招待講演

- H. FUJII**, “Reactions of Oxoiron(IV) Porphyrin π -Cation Radicals with Chloride Ion,” 40th International Conference on Coordination Chemistry, Valencia (Spain), September 2012.
- H. FUJII**, “ ^{13}C and ^{15}N NMR Spectroscopy of Heme-Bound Cyanide ($^{13}\text{C}^{15}\text{N}$) in Ferric Heme Peroxidases,” 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju (Korea), July 2012.
- H. FUJII**, “Control of Regioselectivity of Heme Oxygenase by Reconstruction of Active Site,” Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences-Experiments and Simulations, Nara (Japan), January 2012.
- 藤井 浩, 「生体内における常磁性金属イオンと有機ラジカルとの磁氣的相互作用について」分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造探求の新展開」岡崎, 2012年7月.
- 倉橋拓也, 「不斉マンガンサレン触媒から生成する高原子価錯体の分光・磁気測定研究」分子研研究会「レーザー分光および磁気測定による分子構造探求の新展開」岡崎, 2012年7月.
- 藤井 浩, 「鉄イオン含有酵素の反応中間体の電子構造と反応性について」北陸先端大, 能美市, 2012年3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」筑波大学, つくば市, 2012年1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).

T. KURAHASHI and H. FUJII, BCSJ Award Article (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

酸化反応討論会幹事 (2011-).

学会の組織委員等

14th International Conference on Bioinorganic Chemistry, Local Committee (2009).

B-8) 大学での講義, 客員

筑波大学大学院理学専攻化学研究科, 集中講義「無機分析化学特論」2012年1月24日-25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), 「高原子価マンガンオ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

秋 山 修 志 (教授) (2012 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，時間生物学

A-2) 研究課題：

- a) タンパク質時計が奏でる概日リズムの分子科学的解明
- b) タンパク質時計のコヒーレント制御
- c) X線溶液散乱とX線結晶構造解析を相補的に駆使した生体高分子の動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) X線小角散乱を始めとする各種分光法を用いて，時計タンパク質 KaiC の構造変化を捉えた。KaiC はドーナツを2つ積み上げたような2重のリング状構造をしており，片方のリングにある「周期を規定する ATPase」の制御状態と密に連動して，もう片方のリング半径が膨らんだり，縮んだりを繰り返す。このリズムカルな分子鼓動を蛍光分光法でリアルタイム計測することに成功した。
- b) タンパク質時計の応答を大規模スクリーニングするための実験装置を独自開発した。今後，外乱の種類や時空間的パターンについて検証を深めることで，源振の特性が導き出されるものと期待される。
- c) 散乱強度の規格化に用いる標準タンパク質の調製・品質管理法を確立することで，原点散乱強度を用いた分子量推定の精度や再現性を向上させることに成功した。また 生体高分子のX線溶液散乱計測に特化した8連セルを開発し，これによりデータ品質を損なうことなく実験時間を大幅に短縮することに成功した。

B-1) 学術論文

S. AKIYAMA, "Structural and Dynamic Aspects of Protein Clocks: How Can They Be So Slow and Stable?" *Cell. Mol. Life Sci.* **69**, 2147–2160 (2012).

B-3) 総説，著書

A. MUKAIYAMA, T. KONDO and S. AKIYAMA, "Visualization of circadian ticking of cyanobacterial clock protein KaiC in real time," *SPRING-8 Research Frontiers* 2011, 46–47 (2012).

B-4) 招待講演

秋山修志，「Kai タンパク質時計の源振の分子科学的解明に向けて」第19回時間生物学会学術大会，北海道大学，2012年9月。

秋山修志，「時計タンパク質のダイナミクス」放射光将来光源利用サイエンス若手シンポジウム，東京大学，2012年8月。

秋山修志，「時計タンパク質 KaiC の概日性分子鼓動」第12回日本蛋白質科学会年会，名古屋国際会議場，2012年6月。

向山 厚，尾上靖弘，大迫政人，近藤孝男，秋山修志，「シアノバクテリア時計タンパク質 KaiC の ATPase に備わる自己抑制制御機構」第12回日本蛋白質科学会年会，名古屋，2012年6月。

向山 厚, 近藤孝男, 秋山修志, 「シアノバクテリア時計タンパク質 KaiC が刻む概日リズム」第12回日本蛋白質科学会年会, 名古屋, 2012年6月.

秋山修志, 「タンパク質時計に秘められた秩序ある遅いダイナミクス～源振の分子科学的解明と新光源への期待～」第25回日本放射光学会年会, 鳥栖市民文化会館, 2012年1月.

S. AKIYAMA, “Circadian ticking of cyanobacterial clock protein KaiC in solution,” from Structure to Dynamics: For Our Understanding of Protein-Protein Interactions, Nagoya (Japan), March 2012.

S. AKIYAMA, “Tracking and Visualizing Intramolecular Feedback in Cyanobacterial Clock Protein KaiC,” The 12th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Seoul (Korea), October 2012.

B-6) 受賞, 表彰

S. AKIYAMA, The Protein Society Annual Poster Board Award (2002).

S. AKIYAMA, 2006 SAS Young Scientist Prize (2006).

秋山修志, 日本生物物理学会若手奨励賞 (2007).

秋山修志, 平成20年度文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

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 (2011-).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2012).

学会の組織委員等

第18回日本時間生物学会学術大会実行委員 (2011).

第12回日本蛋白質科学会年会組織委員 (2012).

第50回日本生物物理学会年会実行委員 (2012).

学会誌編集委員

日本生物物理学会「生物物理」会誌編集委員 (2009-2011).

日本結晶学会「日本結晶学会」会誌編集委員 (2010-2012).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「時間と共に離合集散を繰り返す分子機械のX線小角散乱・動的構造解析」秋山修志 (2005年-2009年).

科研費若手研究(B), 「異常分散・X線小角散乱を利用した無配向生体高分子の2原子間距離計測」秋山修志 (2007年-2010年).

科研費若手研究(A), 「時を生み出すタンパク質 KaiC におけるATPase自己抑制・温度補償機構」秋山修志 (2010年-2013年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「多チャンネル・セルを用いたハイスループットX線小角散乱」秋山修志 (2012年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

2012年4月に当研究グループを立ち上げ、それより実験室や機器類の整備、グループ構成員の拡充など、研究体制の整備に注力してきた。同年9月に着任した向山厚助教および研究補助員らの努力により、シアノバクテリアの時計タンパク質が安定的に生産・精製されるようになった。これによって生物物理学、分光学、構造生物学といった幅広い方向への研究展開が可能となるため、試料の量と質が早い段階で担保されたことは非常に意義深い。

X線溶液散乱用に開発された8連セルは安定に稼働しており、実験データの収集が大幅に簡便化された。これによって計測以外の業務に割くことのできる時間が増し、現場での試料調製やデータ解釈が十分にできるようになった。次年度は観測ポート数を劇的に増やした多チャンネル・セルを開発し、さらなる計測効率や精度の向上に貢献したい。

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) 赤外分光法によるチャンネルロドプシンの光誘起構造変化の解明
- d) 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
- e) 哺乳動物カリウムチャンネルタンパク質の赤外分光解析
- f) 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
- g) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 古細菌型ロドプシンの一種であるハロロドプシンは光駆動型塩化物イオンポンプである。今年度は光誘起の赤外差スペクトルを時分割計測し，各中間体形成時における水の O-H 伸縮振動の帰属に成功した。タンパク質内部で水素結合の相手がいない水分子の “dangling bond” の強度変化から，塩化物イオンの取込みと放出の際に，そのような水分子が増えることを明らかにした (Y. Furutani *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 2964–2969 (2012))。負電荷を持ったイオンがタンパク質内部で安定化される際に水分子が積極的に関与していることを示唆する結果である。
- b) 表面増強赤外分光計測を膜タンパク質に適用するため，金薄膜の厚みの違いによる赤外吸収への影響を調べた。対象にはハロロドプシン試料を選び，タンパク質骨格の吸収を反映する amide I および amide II を観測した。その結果，厚みが 3~7 nm 程度では通常の吸収スペクトルが観測され，9~11 nm ではスペクトルに歪みが現れ，~20 nm においては正負が逆転したスペクトルを観測した。偏光子を用いた計測により，スペクトル形状の変化は s 偏光による影響であることを明らかにした (H. Guo *et al.*, *Chem. Phys.* in press)。また，光誘起構造変化を観測するため，反応中間体の寿命が 1 sec 程度と長いセンサリーロドプシン2を用いた実験を行い 活性中間体形成に伴う赤外スペクトル変化の計測にも成功した。
- c) チャンネルロドプシンは，緑藻類に由来する光駆動型イオンチャンネルである。本課題は，野生型チャンネルロドプシン，ChR-1 及び ChR-2 から作成されたキメラチャンネルロドプシン ChR-Wide Receive (ChRWR) と ChR-Fast Receive (ChRFR) の分子機構を明らかにすることを目的とする。哺乳培養細胞で発現させた ChRWR 及び ChRFR を精製し，脂質二重膜に再構成した上で，全反射フーリエ変換赤外分光法を用いて，光定常状態での構造変化を解析した。ChRWR 及び ChRFR の赤外差スペクトルは非常によく似ているが，ChR-2 とはいくつかの点で異なることが分かった。ChR-1 部分が多く含まれるキメラタンパク質であるため，ChR-1 の構造変化は ChR-2 とは異なっていることが示唆される。
- d) 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を明らかになった。しかし，これまでメラノプシンがどのような分子特性を持つことで体内時計の調節を担っているのかは不明であった。前年度に解析に成功した頭索類ナメジウオのメラノプシンに加えて，今年度はマウスなど哺乳動物のメラノプシンについても哺乳培養細胞を用いて試料を大量調製することに成功した。現在各種メラノプシンについて，分子特性の類似点・相違点を生化学的・分光学的手法を用いて明らかにすることに取り組んでいる。

- e) イオンチャネルは、様々な細胞とりわけ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、個々のチャネルの特徴がどのように生み出されているのかなど、不明な点が残っている。今年度は、哺乳動物が持つ各種カリウムチャネルのうち、20 種類程度について哺乳培養細胞を用いた大量発現に取り組み、その内いくつかのチャネルタンパク質について大量調製に成功した。そして調製したイオンチャネルについて、カリウム存在条件とナトリウム存在条件との赤外差吸収スペクトルを測定することに成功した。その結果 既に赤外分光解析が進んでいるカリウムチャネル KcsA の結果 (Y. Furutani *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3806–3810 (2012)) と類似する振動バンドを見いだした。
- f) 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、また濃度依存的なゲーティング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計測した。その結果、膜貫通ドメインに存在する Mg^{2+} 結合サイト (Mg1) 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おり、またチャネルが開いた状態と閉じた状態で Mg1 サイトに存在するアスパラギン酸の配位状態が異なっていることが明らかになってきた。
- g) 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、顕微蛍光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た。現在、カルシウムと結合すると蛍光強度が増大する分子とカルシウムイオンとが高効率で混合されていることを蛍光顕微鏡で確認しており、蛍光相関関数を求めることによって反応時間の規格化を行っている。今後は蛍光標識した低収量生体試料 (特に膜タンパク質) 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たい。

B-1) 学術論文

- K. KATAYAMA, Y. FURUTANI, H. IMAI and H. KANDORI**, “Protein-Bound Water Molecules in Primate Red- and Green-Sensitive Visual Pigments,” *Biochemistry* 51, 1126–1133 (2012).
- H. ITO, M. SUMII, A. KAWANABE, Y. FAN, Y. FURUTANI, L. S. BROWN and H. KANDORI**, “Comparative FTIR Study of a New Fungal Rhodopsin,” *J. Phys. Chem. B* 116, 11881–11889 (2012).
- Y. FURUTANI, K. FUJIWARA, T. KIMURA, T. KIKUKAWA, M. DEMURA and H. KANDORI**, “Dynamics of Dangling Bonds of Water Molecules in *pharaonis* Halorhodopsin during Chloride Ion Transportation,” *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 2964–2969 (2012).
- Y. FURUTANI, H. SHIMIZU, Y. ASAI, T. FUKUDA, S. OIKI and H. KANDORI**, “ATR-FTIR Spectroscopy Revealed the Different Vibrational Modes of the Selectivity Filter Interacting with K^+ and Na^+ in the Open and Collapsed Conformations of the KcsA Potassium Channel,” *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 3806–3810 (2012).

B-4) 招待講演

- T. KIMURA, H. KANDORI and Y. FURUTANI**, “Time-resolved infrared study on the light-driven chloride ion pump protein,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, Cultural Center of Todaiji Temple, Nara (Japan), January 2012.

T. KIMURA, S. DOUKI, R. ISHITANI, O. NUREKI and Y. FURUTANI, “Ion-selective mechanism of Mg^{2+} transporter MgtE studied by ATR-FTIR spectroscopy,” 4th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences, Nara (Japan), January 2012.

古谷祐詞,「赤外分光法でイオン輸送および情報伝達にはたらく膜タンパク質の構造変化を調べる方法」難治性疾患・統合創薬プロジェクト第9回セミナー,立命館大学,草津,2012年1月.

古谷祐詞,清水啓史,浅井祐介,福田哲也,老木成稔,神取秀樹,「全反射赤外分光法による K^+ および Na^+ イオン結合に伴うKcsAイオン選択フィルターの構造変化解析」特定領域研究「高次系分子科学」第15回ミニ公開シンポジウム「イオンチャネル研究の現状とこれからについて考える」大阪大学,吹田,2012年1月.

古谷祐詞,「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」平成23年度「若手研究者による分野間連携プロジェクト」実績報告会,分子科学研究所,岡崎,2012年2月.

古谷祐詞,「膜蛋白質の構造揺らぎと機能連関の解明に資する赤外分光計測法の開発」自然科学研究機構プロジェクト「脳神経情報の階層的研究」「機能生命科学における揺らぎと決定」合同シンポジウム,岡崎コンファレンスセンター,岡崎,2012年2月.

古谷祐詞,「赤外分光法の膜タンパク質への適用～過去・現在・未来～」分子研研究会「次世代分子科学に向けた複合研究討論会」分子科学研究所,岡崎,2012年3月.

木村哲就,「生体分子反応の実時間観察を可能にする溶液混合装置の開発と応用例」2011年度技術課セミナー「フォトリソグラフィー技術の基礎と応用」分子科学研究所,岡崎,2012年3月.

Y. FURUTANI, “Ion-Protein Interactions Studied by ATR-FTIR Spectroscopy,” The 16th East Asian Workshop on Chemical Dynamics, National Tsing Hua University, Hsinchu (Taiwan), April 2012.

古谷祐詞,「タンパク質のまちがい探し～赤外吸収差スペクトル法とは?～」大阪市立大学理学研究科セミナーシリーズ,大阪市立大学,大阪,2012年4月.

Y. FURUTANI, “Ion-protein Interactions Studied by ATR-FTIR Spectroscopy,” 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC) 2012, Putra World Trade Centre, Kuala Lumpur (Malaysia), October 2012.

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).

古谷祐詞,平成24年度分子科学研究奨励森野基金(2012).

木村哲就,5th International symposium on Nanomedicine, The Best Poster Award (2012).

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, 2012–2013).

日本生物物理学会分野別専門委員(2010, 2011, 2012).

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(2011–2012).

日本分光学会中部支部幹事(2012).

日本生物物理学会分野別専門委員(2012). (木村哲就)

学会の組織委員等

第15回レチナルタンパク質国際会議実行委員 (2012–2013).

学会誌編集委員

日本生物物理学会生物物理中部地区編集委員 (2007, 2010).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「分子分光学」2012年7月11日.

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).

科研費挑戦的萌芽研究「哺乳動物イオンチャネルの機能的発現と分子機構解析」古谷祐詞 (2012年–2013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–2010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).

B-11) 産学連携

ノバルティス科学振興財団研究奨励金「部位特異的蛍光標識を用いたGタンパク質共役受容体の動的構造変化の解析」塚本寿夫 (2012年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室を主催してから新たに開始した表面増強赤外分光計測に関する最初の論文を発表することができた(印刷中)。現在は、金薄膜に膜タンパク質を吸着させる向きをコントロールし、細胞質側と細胞外側との構造変化を選択的に検出することを試みている。また、今のところ光受容タンパク質に対して適用しているが、将来的には各種イオンチャネルなどにも適用の範囲を広げていきたい。タンパク質内部の水分子の構造変化を時分割計測する回転セルを装置開発室と共同で開発中である。水和量を極限にまで下げる必要があるため、フローセルを使うことはできない。1回の光反応で退色する試料や元の状態に戻るのに時間の掛かる試料に最適な計測系になるものと期待している。株式会社ユニソクと共同で開発した急速溶液混合装置による時分割赤外吸収計測については、進捗に遅れがあるが、来年度から本格的に実験を行う予定である。哺乳動物細胞による膜タンパク質の大量発現系が安定して稼働しており、チャネルロドプシン、メラノプシン、哺乳動物カリウムチャネルなど様々な挑戦的な研究対象に取り組んでいる。来年度には、それぞれの実験データから機能発現機構に迫る興味深い結論が得られるものと期待している。

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒，ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。
- b) 高分子分散型ナノ粒子金属触媒（有機高分子 - 金属粒子のハイブリッド），メソポーラスシリカ担持分子性遷移金属錯体（無機担体 - 有機金属のハイブリッド），金属架橋高分子の自己集積触媒（架橋構造と触媒機能のハイブリッド）を開発した。マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立した。新方法論によって従来にない全く新しいピンサー錯体合成が可能となり，その物性，反応性を明らかとしつつある。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. M. A. YAMADA, S. M. SARKAR and Y. UOZUMI, “Self-Assembled Poly(imidazole-palladium): Highly Active, Reusable Catalyst at Parts per Million to Parts per Billion Levels,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3190–3198 (2012).

Y. M. A. YAMADA, T. WATANABE, A. OHNO and Y. UOZUMI, “Development of Polymeric Palladium-Nanoparticle Membrane-Installed Microflow Devices and their Application in Hydrodehalogenation,” *ChemSusChem* **5**, 293–299 (2012).

Y. M. A. YAMADA, S. M. SARKAR and Y. UOZUMI, “Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Copper Catalyst to Parts per Million Levels: Click Chemistry,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9285–9290 (2012).

T. OSAKO, D. PANICHAKUL and Y. UOZUMI, “Enantioselective Carbenoid Insertion into Phenolic O–H Bonds with a Chiral Copper(I) Imidazoindolephosphine Complex,” *Org. Lett.* **14**, 194–197 (2012).

K. INAMOTO, C. HASEGAWA, K. HIROYA, Y. KONDO, T. OSAKO, Y. UOZUMI and T. DOI, “Use of Dimethyl Carbonate as a Solvent Greatly Enhances the Biaryl Coupling of Aryl Iodides and Organoboron Reagents without Adding Any Transition Metal Catalysts,” *Chem. Commun.* **48**, 2912–2914 (2012).

B-3) 総説, 著書

Y. UOZUMI, "Allylic and Aromatic Substitution Reactions," in *Science of Synthesis Water in Organic Synthesis*, 511–534 (2012).

B-4) 招待講演

魚住泰広, 「高分子担持 Pd 触媒を用いた水中有機合成」有機合成のニュートレンド 2012, 大阪, 2012 年 12 月.

Y. UOZUMI, "Recent Progress in the Suzuki-Miyaura Coupling: Green, Flow, Asymmetric Catalytic Systems," 8th CRC International Symposium on Organometallics & Catalysis, Toronto (Canada), February 2012.

Y. UOZUMI, "NCN Pincer Palladium Complexes—Their Preparation via a Ligand Introduction Route and Their Catalytic Properties—," Seminar at Faculty of Chemistry, Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel), April 2012.

Y. UOZUMI, "Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Pd and Cu Catalysts: Suzuki-Miyaura Coupling and Huisgen Cycloaddition at ppm Levels," The 6th CMDS Meeting on OMCOS 2012, Sokcho (Korea), September 2012.

魚住泰広, 「遷移金属不斉触媒の革新と展開」第2回CSJ 化学フェスタ 2012, 東京, 2012 年 10 月.

Y. UOZUMI, "Amphiphilic Self-Assembled Polymeric Pd and Cu Catalysts: Suzuki-Miyaura Coupling and Huisgen Cycloaddition at ppm Levels," The 2nd Korea Forum on Organic Chemistry, Seoul (Korea), November 2012.

B-6) 受賞, 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

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

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

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

魚住泰広, 井上学術賞 (2010).

浜坂 剛, 第1回「名古屋大学石田賞」(2012).

大迫隆男, 有機合成化学協会研究企画賞 (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

地球環境産業技術研究機構(RITE)技術評価分科会委員会 (2002–2004).

コンピナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).

有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).

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

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

OMCOS 14 組織委員 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第 116 委員会委員 (1998–).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員 (2002–2006).

科学振興調整費審査委員 (2003–2004).

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

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001–2002).

SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002–).

Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザリ - ボード (2002–).

SYNFACTS 誌編集委員 (2005–).

ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザリーボード (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 (2008–2012).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学産業科学研究所, 客員教授, 2012年4月1日–6月30日.

日本大学大学院総合基礎科学研究科, 「次世代のクリーン化学合成を実現する高分子担持触媒の創製」2012年12月6日.

B-9) 学位授与

武藤 翼, 「両親媒性ピンサー型パラジウム錯体から成るベシクル触媒の創製と水中有機分子変換反応への応用」2012年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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).

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製」魚住泰広 (2002年–2008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-)。
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(2012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不斉Suzukiカップリング反応を水中不均一で達成したことは大きな成果である。またナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し、アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など、グリーン化学の中心課題を解決してきた。他の金属種(W, Ru, Rh, Cu)に適用範囲を拡張しつつある。今後さらに基礎科学的論証を重ねる予定である。さらに金属架橋高分子の自己集積触媒の開発に注力しつつあり、マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットであるpyrroloimidazolone 骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり、上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて、新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたりガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

現時点では競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。水中機能性固定化触媒に関するCREST 研究が2008年3月に終了し、続いてその成果を実践的に発展させるため経済産業省(NEDO)プロジェクトを2008年9月に開始し、2012年2月に終了した。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し育てる研究に注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしたいと考えている。現状の環境・活力を維持する上で今こそ従来以上の基礎的学術研究への集中こそが重要である。

錯体物性研究部門

田 中 晃 二 (教授) (1990 年 3 月 16 日 ~ 2012 年 3 月 31 日)^{*)}

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) 水の 4 電子酸化反応における酸素 - 酸素形成過程の機構解明。

B-1) 学術論文

B. COHEN, D. POLYANSKY, P. ACHORD, D. CABELLI, J. MUCKERMAN, K. TANAKA, R. THUMMEI, R. ZONG and E. FUJITA, “Steric Effects for Proton, Hydrogen-Atom, and Hydride Transfer Reactions with Geometric Isomers of NADH-Model Ruthenium Complexes,” *Faraday Discuss.* **155**, 129–144 (2012).

T. WADA, H. OHTSU and K. TANAKA, “Catalytic Four-Electron Oxidation of Water via Intramolecular Coupling of the Oxo Ligands of Bis(ruthenium-bipyridine) Complex,” *Chem. –Eur. J.* **18**, 2374–2381 (2012).

S. K. PADHI and K. TANAKA, “Photo- and Electrochemical Redox Behavior of Ru(II) Complexes Having Cyclometalated 3-Phenylbenzo[*b*][1,6]naphthyridine (phbn) Ligand,” *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).

H. OHTSU and K. TANAKA, “Drastic Difference in the Photo-Driven Hydrogenation Reactions of Ruthenium Complexes Containing NAD Model Ligands,” *Chem. Commun.* **48**, 1796–1798 (2012).

K. TANAKA, H. ISOBE, S. YAMANAKA and K. YAMAGUCHI, “Similarities of Artificial Photosystems by Ruthenium Oxo Complexes and Native Water Splitting Systems between Artificial and Native Water Splitting Systems,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 15560–15564 (2012).

S. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA, “Comparative Study of C[^]N and N[^]C Type Cyclometalated Ruthenium Complexes with an NAD⁺/NADH Function,” *Inorg. Chem.* **51**, 8091–8102 (2012).

S. PADHI, R. FUKUDA, M. EHARA and K. TANAKA, “Photoisomerization and Proton-Coupled Electron Transfer (PCET) Promoted Water Oxidation by Mononuclear Cyclometalated Ruthenium Catalysts,” *Inorg. Chem.* **51**, 5386–5392 (2012).

H. OHTSU and K. TANAKA, “An Organic Hydride Transfer Reaction of a Ruthenium NAD Model Complex Leading to Carbon Dioxide Reduction,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 9792–9795 (2012).

B-4) 招待講演

田中晃二, 「錯体触媒による水の酸化反応」光合成シンポジウム, 東京, 2011年2月.

B-6) 受賞, 表彰

田中晃二, 日本化学会学術賞 (1999).

田中晃二, 錯体化学会賞 (2008).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

地球環境関連研究動向の調査化学委員会委員 (1990–1993).

錯体化学会事務局長 (1990–2008).

錯体化学会会長 (2008–).

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).

経済産業省委託研究, 「ソーラー水素製造プロセス技術開発(革新的光触媒)」田中晃二 (2012年度–2014年度).

C) 研究活動の課題と展望

遷移金属上での一酸化炭素と求核試薬との反応は有機合成の最も重要な素反応の一つである。二酸化炭素は金属- η^1 -CO₂錯体を形成させると速やかに金属-CO錯体に変換可能であるが、二酸化炭素還元条件下では金属-CO結合の還元的開裂のためにCOが発生する。したがって、二酸化炭素を有機合成のC1源とするためにはCO₂由来の金属-CO結合を開裂させることなく各種の試薬と反応させる方法論の開発にかかっている。還元型の配位子をCO₂還元の電子貯蔵庫として使用するのみならず金属-CO結合へのヒドリドの供給により、金属-CO結合の還元を目指している。さらにCO₂の多電子還元反応は、電気エネルギーから化学エネルギーへの変換手段としても大きな期待がかけられる。

金属アクア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、酸素原子上に不対スピンを有するオキシラジカル金属錯体が生成する。オキシラジカル金属錯体を經由する水および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。

*) 2012 年 3 月 31 日退職

2012 年 4 月 1 日京都大学物質・細胞統合システム拠点特任教授

村 橋 哲 郎 (教授) (2012 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：錯体化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体の創成と性状解明
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成と性状解明
- c) 高反応性パラジウム錯体およびパラジウムクラスターの反応性解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体内で金属鎖がレドックス誘起により可逆的に分裂することを発見。また，平行に配置された π - 配位子間で可逆的に C-C 結合形成を起こすことも発見。
- b) サンドイッチ構造内に Pd₂Pt，および PdPt₂ 組成を持つ混合金属コアを固定することに初めて成功。
- c) 高い反応活性を持つ二核 Pd-Pd 結合種がアレーン類に二核付加反応を起こすことを発見。

B-1) 学術論文

T. MURAHASHI, K. SHIRATO, A. FUKUSHIMA, K. TAKASE, T. SUENOBU, S. FUKUZUMI, S. OGOSHI and H. KUROSAWA, “Redox-Induced Reversible Metal Assembly through Translocation and Reversible Ligand Coupling in Tetranuclear Metal Sandwich Frameworks,” *Nat. Chem.* **4**, 52–58 (2012).

T. MURAHASHI, K. USUI, Y. TACHIBANA, S. KIMURA and S. OGOSHI, “Selective Construction of Pd₂Pt and PdPt₂ Triangles in a Sandwich Framework: Carbocyclic Ligands as Scaffolds for a Mixed-Metal System,” *Chem. –Eur. J.* **18**, 8886–8890 (2012).

B-3) 総説，著書

村橋哲郎, 「新しいサンドイッチ化合物群の誕生——点から線，面へと金属をつなげる——」 *現代化学* 42–46 (2012).

B-4) 招待講演

村橋哲郎, 「金属鎖および金属シートを持つサンドイッチ化合物の創製」 東京大学大学院工学研究科応用化学談話会，東京，2012年3月。

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の新展開」 分子研研究会，岡崎，2012年3月。

T. MURAHASHI, “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks,” The 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fukuoka (Japan), August 2012.

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の化学——単核から多核への展開」 東京工業大学理工学研究科応用化学専攻セミナー，東京，2012年11月。

村橋哲郎, 「サンドイッチ化合物の構造次元性拡張」 第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，名古屋，2012年11月。

T. MURAHASHI, “Chemistry of Dimensionally Extended Sandwich Compounds,” RIKEN International Symposium on Frontiers of Organometallic Chemistry, Saitama (Japan), November 2012.

B-6) 受賞，表彰

村橋哲郎，日本化学会進歩賞 (2007).

村橋哲郎，錯体化学会研究奨励賞 (2007).

村橋哲郎，文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

村橋哲郎，有機合成化学協会研究企画賞 (2008).

村橋哲郎，Royal Society of Chemistry (RSC), Dalton Lectureship Award (2010).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

錯体化学会副事務局長 (2012–).

錯体化学会理事 (2012–).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2009–).

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，「応化特論第一」2012年後期.

総合研究大学院大学物理科学研究科，「錯体物性化学」2012年後期.

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「 π - 電子空間における金属原子集合体の形成と構造制御」村橋哲郎 (2005年).

科研費若手研究(B)「シート状2次元パラジウム骨格を持つ有機パラジウム錯体の創製」村橋哲郎 (2005年–2006年).

大阪大学FRC 若手研究者育成プログラム「サンドイッチ型二次元単層金属シート化合物の創出」村橋哲郎 (2005年).

科学技術振興機構さきがけ研究「炭素鋳型法による低次元性ナノ金属集合体のビルドアップ型創製」村橋哲郎 (2005年–2009年).

科研費特定領域研究(計画研究)「遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御」村橋哲郎 (2006年–2009年).

科研費若手研究(B)「メタロセン型パラジウムクラスター分子の創製および反応性」村橋哲郎 (2007年–2008年).

住友財団基礎科学助成「拡張 π - 共役炭素間に固定された多核金属種の動的集合性及び反応性の解明」村橋哲郎 (2009年–2010年).

科学技術振興機構さきがけ研究「光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出」村橋哲郎 (2010年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究「メタロセン型異種混合金属クラスターの創製」村橋哲郎 (2011年–2012年).

徳山科学技術振興財団研究助成「メタロセン型後周期遷移金属クラスター触媒の開発」村橋哲郎 (2012年–2013年).

科研費若手研究(A)「後周期遷移金属を用いたメタロセノイドクラスターの創製と反応解明」村橋哲郎 (2012年–2014年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでにない結合様式を持つ新たな分子群の存在を実証することは、化学研究における源流に位置づけられ、ここから新たな発展が導かれる。我々の研究グループではこれを最重要課題の一つとして位置づけ、独自の分子設計指針に基づく新有機金属化合物群の実証・創成研究を進めている。特に、新しいサンドイッチ化合物群の創出に力を入れている。2つの不飽和炭化水素類がその π -電子を用いて金属に配位することにより生じるサンドイッチ錯体は、代表的な有機金属化合物群の一種である。しかし、従来の概念では、安定サンドイッチ分子の構造内に固定できる金属原子の数は1つまたは2つに制限されると考えられてきた。これに対して、我々の研究グループでは、新しい錯体合成法を開発し、多数の金属原子からなる金属集合体がサンドイッチ分子内に形成・固定され、安定な分子を与えることを初めて発見している(*Science*, 2006 など)。この発見を契機として、様々なサイズ・形状を持つ多核サンドイッチ化合物が得られることを明らかにしてきており、多核サンドイッチ化合物は広く存在しうる一般性の高い新分子群であることが判明しつつある。今後、合成研究をさらに展開していくことで、オリゴマーサイズやポリマーサイズのサンドイッチ化合物が存在することを実証できる可能性がある。また、適用できる金属元素の種類を増やす検討も必要である。一方、多様な種類の多核サンドイッチ化合物が入手できるようになってきたため、多核サンドイッチ化合物の基本的物性や反応性の解明にも着手できるようになってきた。既に、いくつかの興味深い内部構造変化挙動を明らかにしており、本年に論文発表したレドックス誘起による金属鎖の可逆的分裂挙動もそのひとつである(*Nat. Chem.*, 2012)。多核サンドイッチ化合物は今後も新現象を示す可能性があり、その全貌を明らかにしていくことを目指していく。また、我々のグループでは均一系で取り扱うことのできる反応活性Pd-Pd結合錯体を合成することに成功しており、その反応機構についての研究を進めている。特に、ここ数年は、アレーン類とパラジウムクラスターとの配位結合様式および変換パターンの解明を進めている。パラジウムとアレーン類との結合相互作用は弱いため、これまでその配位結合様式は詳しく理解されていなかったが、これを解明できる可能性がある。

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：

- a) 金属錯体を触媒とする水の四電子酸化反応
- b) プロトン共役電子移動を利用した多電子移動反応
- c) 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

- a) 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の解明に取り組んだ。触媒と酸化剤の高速混合により得られる紫外可視吸収スペクトルの経時変化を特異値分解することにより、反応中間体と考えられる有意なスペクトル成分を得ることに成功した。その結果は、DFT/TDDFT 計算によるスペクトル予測とも一致した。以上より、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た。
- b) 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、水溶液中における電子・プロトン授受プロセスの制御を試みた。一例として、2電子2プロトンの授受が可能なルテニウム - アクア部位と、同じく2電子2プロトンの授受が可能な2,2'-ビイミダゾールを組み合わせたルテニウム錯体を合成することにより、水溶液中、電荷の増減を伴わない四電子移動反応を実現させることに成功した。このような多電子移動反応は、人工光合成などのエネルギー貯蔵技術に応用可能である。
- c) 金属錯体の界面配列に挑戦した。具体的には、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、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を構築することに成功した。

B-1) 学術論文

M. OKAMURA, M. YOSHIDA, R. KUGA, K. SAKAI, M. KONDO and S. MASAOKA, "A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-Electron Transfer Reactions," *Dalton Trans.* **41**, 13081–13089 (2012).

M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI, "Photoinduced Hydrogen Evolution from Water Based on a Z-Scheme Photosynthesis by a Simple Platinum(II) Terpyridine Derivative," *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 7431–7434 (2012).

M. KOBAYASHI, S. MASAOKA and K. SAKAI, "Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Electrochemical Properties, and H₂-Evolving Activity of a New [PtCl(terpyridine)]⁺ Derivative with Viologen-Like Redox Properties," *Dalton Trans.* **41**, 4903–4911 (2012).

H. A. E.-GHAMRY, K. SAKAI, S. MASAOKA, K. Y. E.-BARADIE and R. M. ISSA, "Preparation, Characterization, Biological Activity and 3D Molecular Modeling of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II) and Ru(III) Complexes of Some Sulfadiazine Schiff Bases," *Chin. J. Chem.* **30**, 881–890 (2012).

H. A. E.-GHAMRY, K. SAKAI, S. MASAOKA, K. Y. E.-BARADIE and R. M. ISSA, “Synthesis and Characterization of Self-Assembled Coordination Polymers of N-Diaminomethylene-4-(3-formyl-4-hydroxy-phenylazo)-benzenesulfonamide,” *J. Coord. Chem.* **65**, 780–794 (2012).

W.-W. YANG, Y.-W. ZHONG, S. YOSHIKAWA, J.-Y. SHAO, S. MASAOKA, K. SAKAI, J. YAO and M. HAGA, “Tuning of Redox Potentials by Introducing a Cyclometalated Bond to Bis-Tridentate Ruthenium(II) Complexes Bearing Bis(Nmethylbenzimidazolyl)benzene or -pyridine Ligands,” *Inorg. Chem.* **51**, 890–899 (2012).

A. KIMOTO, K. YAMAUCHI, M. YOSHIDA, S. MASAOKA and K. SAKAI, “Kinetics and DFT Studies on Water Oxidation by Ce^{4+} Catalyzed by $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$,” *Chem. Commun.* **48**, 239–241 (2012).

K. KUROIWA, M. YOSHIDA, S. MASAOKA, K. KANEKO, K. SAKAI and N. KIMIZUKA, “Self-Assembly of Tubular Microstructures from Mixed-Valence Metal Complexes and their Reversible Transformation via External Stimuli,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 656–659 (2012).

B-3) 総説, 著書

正岡重行, 「金属錯体を用いた水の酸化と人工光合成への挑戦」*化学工業* **63**, 646–652 (2012).

吉田将己, 正岡重行, 「錯体型人工光合成へ向けて! ——金属錯体触媒による酸素発生反応に新展開」*月刊「化学」* **67(6)**, 12–16 (2012).

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」第43回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋工業大学, 2012年11月.

正岡重行, 「植物から学べ! 人工光合成」分子科学研究所一般公開, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年10月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする水の酸化反応」神奈川R&D推進協議会技術討論会, 旭硝子株式会社中央研究所, 2012年10月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes,” Environmental Issues and Challenges: Toward Breakthrough by Bioinorganic Chemistry, 62nd JSCC Symposium, University of Toyama (Japan), September 2012.

S. MASAOKA, “A Mononuclear Ruthenium Complex Showing Multiple Proton-Coupled Electron Transfer toward Multi-Electron Transfer Reactions,” Inorganic Photophysics and Photochemistry—Fundamentals and Applications: Dalton Discussion 13, University of Sheffield, Sheffield (U.K.), September 2012.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant,” 9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Hilton Fukuoka Sea Hawk (Japan), August 2012.

正岡重行, 「ヘキサアザトリフェニレン(HAT)から学んだこと」エキゾチック分子集合体の新展開, 北海道大学学術交流会館, 2012年8月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes: Effect of Cerium(IV) Ion as a “Non-Innocent” Oxidant,” 2nd International Conference on Molecular and Functional Catalysis (ICMFC-2), Biopolis (Singapore), July 2012.

S. MASAOKA, "Reaction Mechanism and Activity Enhancement of Water Oxidation by Mononuclear Ruthenium Catalysts: Effect of Cerium(IV) Ion as a Non-Innocent Oxidant," 95th Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Calgary (Canada), May 2012.

S. MASAOKA, "Paradigm Shift in Water Oxidation," Workshop on Novel Catalytic Systems and Innovative Nanomaterials, Institute for Molecular Science (Japan), April 2012.

正岡重行, 「金属錯体を用いた水の酸化と人工光合成への挑戦」日本化学会第92春季年会特別企画講演, 慶応大学日吉キャンパス, 2012年3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92春季年会若い世代の特別講演会, 慶応大学日吉キャンパス, 2012年3月.

正岡重行, 「錯体における光酸化還元的基础」第1回人工光合成基礎セミナー, 東京大学本郷キャンパス, 2012年3月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」大阪市立大学複合先端研究機構年次総会, 大阪市立大学, 2012年3月.

S. MASAOKA, "Chemistry of Transition Metal Complexes for Artificial Photosynthesis," The 4th Winter School of Asian-Core Program, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing (China), February 2012.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」基生研・生理研・分子研・名工大 合同講演会, 岡崎コンファレンスセンター, 2012年1月.

B-6) 受賞, 表彰

近藤美欧, 第5回資生堂女性研究者サイエンスグラント (2012)

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

科学技術振興機構先導的物質変換領域, 「超分子クラスター触媒による水を電子源としたCO₂還元反応系の構築」近藤美欧 (2012年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「二次元反応場への金属錯体集積と水を基質とする革新的多電子物質変換」正岡重行 (2012年–2013年).

科研費若手研究(B), 「高効率触媒界面の構築を目指した錯体プラットフォームの開発」近藤美欧 (2012年–2013年).

第5回資生堂女性研究者サイエンスグラント,「界面電子移動プログラミングによる水の完全光分解系の構築」近藤美欧 (2012年-2013年).

学融合推進センター公募研究事業事業枠 女性研究者支援,「界面電子移動反応を利用した水の完全光分解システムの創成」近藤美欧 (2012年).

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- π 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。