

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 |
|-------------------|---------------|--------|-------|
| 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 |
| 2012.9. ~ 2013.8. | 2013 | 280 | 52 |

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

齊藤真司(教授)(2005年10月1日着任)

A-1) 専門領域：理論化学，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子における励起状態ダイナミクスの理論研究
- b) 線形・非線形分光法による凝縮系ダイナミクスの理論研究
- c) 過冷却液体のダイナミクスの理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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，各色素のエネルギーレベルがどのように決まり，それらが振動・構造揺らぎの影響をどの程度受け，高効率エネルギー移動がどのように達成されているのかについては明らかではない。これらに関する分子論的解明に向けて，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進めた。
- b) 線形および非線形分光法により水の分子内および分子間ダイナミクスの解析を進めてきた。とくに，分子内運動のエネルギー緩和ダイナミクスに関する詳細な解析を行った。その結果，OH伸縮振動，HOH変角運動とともに，分子間回転運動(平衡運動)と強く非線形にカップルしていること，また，分子間回転運動がより低い波数領域にある分子間並進運動と強くカップルしているという我々の先行研究とあわせて，水の中でカスケード的な超高速エネルギー緩和が引き起こされていることを明らかにした。
- c) 高次非線形分光法のアイデアを展開し，多時間相関関数を利用し過冷却液体における動的不均一性の解析を進めてきた。Fragile液体からStrong液体にわたる数種類の過冷却液体の不均一ダイナミクスを系統的に解析し，温度低下に伴う不均一ダイナミクスの寿命の遅延化が系のfragilityと強く相関していることを明らかにした。また，過冷却水の熱力学的異常性についても解析を進めている。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とともに，温度低下とともに異常性が増すことが知られている。過冷却状態におけるこのような熱力学的異常性の一つに，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クスの時間・空間スケールを明らかにした。

B-1) 学術論文

K. KIM and S. SAITO, "Multiple Length and Time Scales of Dynamic Heterogeneities in Model Glass-Forming Liquids: A Systematic Analysis of Multi-Point and Multi-Time Correlations," *J. Chem. Phys. (Special Topic of Glass Transition)* **138**, 12A506 (12 pages) (2013).

M. HIGASHI, S. HIRAI, M. BANNO, K. OHTA, S. SAITO and K. TOMINAGA, “Theoretical and Experimental Studies on Vibrational Energy Relaxation of the CO Stretching Mode of Acetone in Alcohol Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 4723–4731 (2013).

S. IMOTO, S. XANTHEAS and S. SAITO, “Molecular Origin of the Difference in the HOH Bend of the IR Spectra between Liquid Water and Ice,” *J. Chem. Phys.* **138**, 054506 (8 pages) (2013).

S. SAITO, I. OHMINE and B. BAGCHI, “Frequency Dependence of Specific Heat in Supercooled Liquid Water and Emergence of Correlated Dynamics,” *J. Chem. Phys.* **138**, 094503 (7 pages) (2013).

S. IMOTO, S. XANTHEAS and S. SAITO, “Ultrafast Dynamics of Liquid Water: Frequency Fluctuations of the OH Stretch and the HOH Bend,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044503 (7 pages) (2013).

K. KIM, S. SAITO, K. MIYAZAKI, G. BIROLI and D. R. REICHMAN, “Dynamic Length Scales in Glass-Forming Liquids: An Inhomogeneous Molecular Dynamics Simulation Approach,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 13259–13267 (2013).

T. SUMIKAMA, S. SAITO and I. OHMINE, “Mechanism of Ion Permeation through a Model Channel: Roles of Energetic and Entropic Contributions,” *J. Chem. Phys.* **139**, 165106 (8 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

T. YAGASAKI and S. SAITO, “Fluctuations and Relaxation Dynamics of Liquid Water Revealed by Linear and Nonlinear Spectroscopy,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 55–75 (2013).

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 (2013).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Molecular origin of anomalous temperature dependence of isobaric heat capacity of supercooled water,” 2013 NCTS April workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Taipei (Taiwan), April 2013.

S. SAITO, 「凝縮系ダイナミクス——超高速ダイナミクスから熱力学的性質の起源まで——」QCRI シンポジウム, 京都, April 2013.

S. SAITO, “Dynamics of Water: Fluctuation and Relaxation Revealed by Theoretical Two-Dimensional IR Spectroscopy,” 33rd International Conference on Solution Chemistry, Kyoto, July 2013.

S. SAITO, “Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Supercooled Water,” 6th APCTCC (Asian Pacific Conference of Theoretical and Computational Chemistry), Gyeongju (Korea), July 2013.

S. SAITO, “Dynamics of water: Analysis of third-order nonlinear IR spectroscopy,” Telluride workshop on Vibrational Dynamics, Telluride (U.S.A.), July 2013.

S. SAITO, “Molecular Origin of Anomalous Temperature Dependence of Specific Heat of Water: Spatio-temporal Analysis,” 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (U.S.A.), September 2013.

S. SAITO, 「過冷却水の特異的熱力学性質の動的起源」日本物理学会, 「液液転移——第2臨界点仮説を巡って——」徳島大学, September 2013.

S. SAITO, “Dynamics of water: From ultrafast dynamics to anomalous thermodynamic properties,” Department Seminar (BK21 plus) at Chungbuk National University, Cheongju (Korea), November 2013.

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-9) 学位授与

井本 翔, “Theoretical studies on ultrafast dynamics of liquid water using linear and nonlinear spectroscopy,” 2013年9月, 博士 (理学)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B)(2), 「生体分子の構造遍歴ダイナミクスと機能発現の分子機構の理論的解明」 斉藤真司 (2013年度–2016年度).

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

日印共同研究, 「水および水溶液の構造とダイナミクス: 理論と実験」 斉藤真司 (2010年度–2011年度).

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

科研費特定領域研究(計画研究)「空間・時間不均一ダイナミクス理論の構築」 斉藤真司 (2006年度–2009年度).

科研費基盤研究(B)(2), 「化学反応および相転移ダイナミクスの多次元振動分光法による理論解析」 斉藤真司 (2004年度–2006年度).

C) 研究活動の課題と展望

光合成系における高効率エネルギー移動における励起エネルギー移動の解明に向けて, FMO タンパク質の電子状態計算を行い, ポテンシャルエネルギー面, 相互作用の解析をさらに進めている。過冷却水のダイナミクスに関して, 非常に低い温度の運動の解析を進めており, 動的に不均一な状態から静的に不均一な状態へとどのように変化していくかについて解析を行っている。また, 我々は多時間相関関数のアイデアを援用し, 世界に先駆けて不均一ダイナミクスの寿命の解析を行ってきた。この考えをさらに発展させ, 生体分子系等における構造変化・遍歴ダイナミクスへの展開を進めている。さらに, 生体分子の構造揺らぎ・変化と機能に関する研究にも着手した。

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) ナノ光応答理論及びその理論に基づく超並列プログラムの開発
- b) 金属クラスターにおけるプラズモン励起の解明
- c) 電極反応の理論
- d) 金属クラスターの電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ナノ構造体の柔軟な電子構造や化学的性質の多様性を活かし，更には光との相互作用の自由度を取り込んだ量子デバイスは，従前の電子デバイスや光デバイスとは異なる光・電子機能性を併せ持った有望な次世代量子デバイスと考えられる。しかし，その機能発現のメカニズムは複雑であるために実験的研究は未だ試行錯誤の連続であり，ましてや理論的研究では，極端に単純化した理論モデル系を対象として，実在系とかけ離れた定性的議論をしているだけである。この現状を打破するためには，実在に即したナノ構造体を対象としてその機能性発現のメカニズムを基礎的な観点から明らかにしつつ，その知見を踏まえた上で物質に任意の機能性を付加する計算科学的観点に立った指導原理を見出すことが必須である。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，昨年度に引き続き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超並列第一原理計算プログラムの開発を行い，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。本年度は特に世界最大規模の光励起電子ダイナミクス計算プログラムを開発することに成功した。
- b) 電子の集団励起（プラズモン励起）に起因する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，貴金属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いて追跡し，表面増強ラマン散乱（SERS）のメカニズム解明を行った。また，金属クラスターの幾何学的配置を制御することによって SERS の強度を変化させることができることを示した。
- c) 電気化学反応は非常に古くから研究されている化学における最も重要な研究課題の一つであるが，最近ではその素過程を電子レベルで詳細に切り込もうとする実験的研究も盛んに行われている。一方，対応する量子論的取り扱いには極めて難しい。本研究課題では，Ag 電極 / Au 又は Ag 吸着系を対象としてその電圧印加環境下での電子状態の詳細を議論するための理論開発を行った。
- 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, C. ZENG, N. L. ROSI and R. JIN, "Nonsuperatomic [Au₂₃(SC₆H₁₁)₁₆]⁻ Nanocluster Featuring Bipyramidal Au₁₅ Kernel and Trimeric Au₃(SR)₄ Motif," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18264–18267 (2013).

T. IWASA, K. NOBUSADA and A. NAKAJIMA, “Electronic and Optical Properties of Vertex-sharing Homo- and Hetero-Biicosahedral Gold Clusters,” *J. Phys. Chem. C* **46**, 24586–24591 (2013).

Y. NEGISHI, W. KURASHIGE, Y. NIHORI and K. NOBUSADA, “Toward the Creation of Stable, Functionalized Metal Clusters,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18736–18751 (2013).

K. IIDA, T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Development of Open-Boundary Cluster Model Approach for Electrochemical Systems and Its Application to Ag⁺ Adsorption on Au(111) and Ag(111) Electrodes,” *J. Chem. Phys.* **139**, 104101 (7 pages) (2013).

W. KURASHIGE, K. MUNAKATA, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI, “Synthesis of Stable Cu_nAu_{25-n} Nanoclusters (*n* = 1–9) Using Selenolate Ligands,” *Chem. Commun.* **49**, 5447–5449 (2013).

T. YASUIKE and K. NOBUSADA, “Raman Enhancement by Plasmonic Excitation of Structurally-Characterized Metal Clusters: Au₈, Ag₈, and Cu₈,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5424–5429 (2013).

B-3) 総説, 著書

K. NOBUSADA, “Near-Field Excitation Dynamics in Molecules: Nonuniform Light-Matter Interaction Theory Beyond a Dipole Approximation,” in *Progress in Nanophotonics 2*, M. Ohtsu, Ed., Springer-Verlag; Berlin Heidelberg, Chapter 1 (2013).

B-4) 招待講演

K. NOBUSADA, “Toward unified first-principles calculations based on explicit light and matter interaction at nanoscale,” Sweden-Japan Collaboration Symposium: Exploring the Future of Light, Matter, and Information on the Nanoscale, Lund (Sweden), June 2013.

K. NOBUSADA, “Enhanced Raman Spectra by Plasmonic Excitation in Nearby Metal Clusters,” Japan-Korea Molecular Science Symposium: From Quantum to Life, Kobe (Japan), July 2013.

K. NOBUSADA, “Time-Dependent Density Functional Theory for Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures,” Gordon Research Conference on Time-Dependent Density-Functional Theory, Biddeford (U.S.A.), August 2013.

K. NOBUSADA, “Theory of Electron and Electromagnetic Field Coupled Dynamics in Nanostructures,” 2013 JSAP-MRS Joint Meeting, Nanoscale Materials Modification by Photon, Ion and Electron Beams II, Kyoto (Japan), September 2013.

K. NOBUSADA, “Unified first-principles calculations of near-field excitation dynamics in nanostructures,” Swiss-Japan Workshop on Light and Matter on the Nanoscale, Lausanne (Switzerland), October 2013.

信定克幸, 「ナノクラスターの高次構造と光・電子動的機能」分子理論化学セミナー, 京都, 2013年6月.

信定克幸, 「近接場光励起ダイナミクスの第一原理計算」応用物理学会シンポジウム: 計算科学・数理物理とナノフォトニクスの新たな融合の可能性, 京都, 2013年9月.

信定克幸, 「ナノ構造体の超並列第一原理計算と近接場光励起ダイナミクスへの展開」ナノフォトニクスオープンセミナー, 東京大学, 2013年11月.

信定克幸, 「ナノ物質における光と物質の相互作用理論」第9回励起ナノプロセス研究会, 東京, 2013年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域1 (原子・分子分野)世話人 (2003-2004).

科学技術振興機構地域振興事業評価委員会専門委員 (2005-2006).

文部科学省科学技術・学術審議会専門委員 (2006-2008).

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, 「基礎理論化学」2013年7月23日-26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-2012年).

科研費基盤研究(B), 「光エネルギー変換のナノ光学理論と広帯域可視光応答ナノ構造体設計への展開」信定克幸 (2013年-2016年).

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

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

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

科研費若手研究(B), 「表面吸着分子の開放系電子状態理論の開発と応用」安池智一 (2007年-2010年).

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

C) 研究活動の課題と展望

柔軟な電子構造と化学的性質の多様性を持つナノ構造体は新規機能性を生み出す有力候補である。更にナノ構造体が光と相互作用することによって、光の自由度を露に取り込むことができれば、従前の電子デバイスや光デバイスとは異なる光・電子機能性を併せ持った有望な機能物質の開発へと繋がると期待できる。既にこのような期待の下に実験・理論研究が進められているが、その機能発現のメカニズムは複雑であるために実験的研究は未だ試行錯誤の連続であり、ましてや理論的研究では、極端に単純化した理論モデル系を対象として、実在系とかけ離れた定性的議論をしているだけである。この現状を打破するために、実在に即したナノ構造体を対象としてその光応答特性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超並列第一原理計算手法の開発が急務である。これらの理論と計算科学的手法から得られた知見を踏まえた上で物質に任意の機能性を付加する指導原理を見出すことが必須である。

柳 井 毅 (准教授) (2007年1月1日着任)

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) 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，金属化合物の擬縮重電子状態などに表れる「複雑な電子状態」であり，その解明は大変興味を持たれている一方で，理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題（多参照問題）である。多参照電子状態を正しく記述するためのキーとなる物理は，原子間スケールで擬縮退した電子状態に由来する強い電子相関効果であり，この相関効果の問題の複雑さは分子サイズに対して指数関数的に複雑化し，既存の量子化学計算法ではこの現象を効率よく高精度で計算することができない。これまで，当研究室では，このような距離スケールな強い複雑な電子相関を記述するための厳密対角化法，*ab initio* 密度行列繰り込み群 (DMRG) 法の新しい実装を開発してきた。また，この手法を利用した，多配置 CASSCF 波動関数で記述するための手法開発 (DMRG-SCF) を行い，これまで絶対取扱不可能だと思われたサイズの大規模な CASSCF 計算を実現した。本研究では，密度行列繰り込み群を出発して動的電子相関を二次の摂動論から効率よく見積もる DMRG-CASPT2 (Complete-Active-Space Second-order Perturbation Theory) 法を開発した。CASPT2 法は，オリジナルには Roos らによって開発されてきたが，従来法では適用可能な活性化軌道のサイズに限界があったが，本手法はその適用サイズを飛躍的に広げた。DMRG-CASPT2 法を用いて， Cr_2 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「 $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_4 (\rightarrow S_0)$ 」に沿って起こるとされており，反応中心の Mn_4Ca クラスタは各ステップで 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 Mn_4Ca クラスタの 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 3*d* 軌道と架橋酸素の 2*p* 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 Mn_4Ca クラスタ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

Y. KURASHIGE, G. K-L. CHAN and T. YANAI, “Entangled Quantum Electronic Wavefunctions of the Mn₄Ca Cluster in Photosystem II,” *Nat. Chem.* **5**, 660–666 (2013).

L. N. TRAN and T. YANAI, “Correlated One-Body Potential from Second-Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Alternative to Orbital-Optimized MP2 Method,” *J. Chem. Phys.* **138**, 224108 (12 pages) (2013).

M. SAITOW, Y. KURASHIGE and T. YANAI, “Highly Scalable Multireference Configuration Interaction Theory with Internal Contraction of Density Matrix Renormalization Group Wave Function,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044118 (15 pages) (2013).

F. LIU, Y. KURASHIGE, T. YANAI and K. MOROKUMA, “Multireference Ab Initio Density Matrix Renormalization Group (DMRG)-CASSCF and -CASPT2 Study on the Photochromic Ring-Opening of Spiropyran,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 4462–4469 (2013).

J. CHALUPSKÝ and T. YANAI, “Flexible Nuclear Screening Approximation to the Two-Electron Spin–Orbit Coupling Based on Ab Initio Parameterization,” *J. Chem. Phys.* **139**, 204106 (14 pages) (2013).

B-4) 招待講演

T. YANAI, “Some new approaches to electron correlation: orbital optimization; Mn₄CaO₅; DMRG-MRCI,” New Frontiers in Electron Correlation, Telluride (U.S.A.) June 2013.

T. YANAI, “Entangled quantum electronic wavefunctions of biological systems: Density matrix renormalization group approach,” 246th ACS National Meeting & Exposition, Indianapolis (U.S.A.), September 2013.

T. YANAI, “Quantum chemistry with density matrix renormalization group: Theory and applications to π -conjugated systems,” CECAM conference: Structure-property relationships of molecular precursors to organic electronics, Lausanne (Switzerland), October 2013.

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).

T. YANAI, Laureate, International Academy of Quantum Molecular Science (2013).

柳井 毅, 分子科学会奨励賞 (2013).

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 (2007-2013).
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,「基礎理論化学」2013年7月23日-26日.

B-10) 競争的資金

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

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

科研費基盤研究(C),「高精度多参照理論による大規模 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).

科研費基盤研究(B),「非経験的密度行列繰り込み群法を基軸とする多状態間電子過程の理論構築と応用」柳井 毅 (2013年度-2015年度).

C) 研究活動の課題と展望

当該研究活動で当面課題とする問題は,多参照な電子状態(電子が強く相関する状態)であり,理論的な取り扱いにはチャレンジングな問題(多参照問題)である。問題の複雑さは,問題のサイズ(分子サイズ)に対して指数関数的に複雑化するので,この問題を解くのはなかなか容易ではない。当研究グループが開発を進める「密度行列繰り込み群(DMRG)」「DMRG-正準変換理論」「DMRG-CASPT2」は,いまままでにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。

計算分子科学研究部門

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) 分子の励起・吸収スペクトルの多くは溶液中で測定されるが，電子励起により分子内の電子分布は大きく変化するため，溶媒効果は無視できない。本年度は，多数の励起状態に対する溶媒効果を効率良く計算できる PCM-SAC-CI 理論の摂動法の開発を行った。この方法では，励起状態に対する溶媒効果を摂動展開し重要な項のみを考慮することで，PCM-SAC-CI 計算でボトルネックとなっていた自己無頓着反応場の繰り返し計算を回避することができる。しかも，溶媒効果は，各電子状態に特異的に計算するため，現在，簡便な方法としてスペクトル計算に用いられている線形応答法よりも，良い結果を得ることができる。この方法は，ナノカーボン化合物や有機金属化合物など，低エネルギー域に多数の励起状態が存在するような系に対し，特に有効な方法であり，金属 - ジイミン錯体の吸収スペクトルに対する溶媒効果を非常に良く再現することができた。
- b) 多環芳香族炭化水素は，炭素材料としての応用やグラフェンのモデルとしての性質等からその電子状態が注目されている。我々は，コロネンとその 拡張系の励起状態の精密な理論計算を行い，縮退した HOMO - LUMO 間の電子遷移における励起エネルギー準位がいかにして決まるのかを，軌道エネルギー，軌道間の相互作用，配置間の相互作用，及び電子相関の効果に着目して解析した。また，励起状態における van der Waals 相互作用をポルフィリンのモデルに対して計算した。フリーベースポルフィンでは，最低エネルギー状態が van der Waals クラスター中で高エネルギーシフトすることが観測されていたが，シフトの要因が励起状態における分散力であることが，我々の計算から示された。
- c) 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が観測された。実験との共同研究を行い，これらの状態の観測結果の解析を行った。特に， N_2O や CO_2 における DCH 状態やオージェ過程を理論的に解析し，同時計測法で得られた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。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を行い，2 つのコアホール間の相互作用について緩和エネルギーの性質を明らかにした。
- d) アルミナ表面に担持された銀の微粒子は，水素分子を活性化する。我々は，アルミナ表面に吸着した銀クラスターによるモデル計算を行い， H_2 の結合解離のメカニズムを検討した。計算によると，アルミナ表面は H_2 を解離する能力が高く，水素分子の活性化とそれに続く水素化触媒反応において，銀クラスターとアルミナの境界位置が重要な

役割を果たすことが明らかになった。また、金微粒子における空気酸化のモデル反応系を用い、Coupled-Cluster 計算と DFT 計算の比較を行い、微粒子触媒系における近似計算法の妥当性を検証した。

B-1) 学術論文

R. FUKUDA and M. EHARA, “Mechanisms for Solvatochromic Shifts of Free-Base Porphine Studied with Polarizable Continuum Models and Explicit Solute-Solvent Interactions,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 470–480 (2013).

K. UEDA, S. YAMANAKA, K. NAKATA, M. EHARA, M. OKUMURA, K. YAMAGUCHI and H. NAKAMURA, “Linear Response Function Approach for the Boundary Problem of QM/MM Methods,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 336–341 (2013).

S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA, M. EHARA and H. SAKURAI, “Mechanism of Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₈⁻: A DFT Study,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 428–436 (2013).

M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARPKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA, “Absorption and Emission Properties of Various Substituted Cinnamic Acids and Cinnamates, Based on TDDFT Investigation,” *Int. J. Quantum Chem.* **113**, 542–554 (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Theoretical Study on the Excited Electronic States of Coronene and Its π -Extended Molecules Using the Symmetry-Adapted Cluster-Configuration Interaction Method,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 445–451 (2013).

H. KUNIYASU, A. SANAGAWA, D. NAKANE, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG, Y. LU and M. EHARA, “ σ -Bond Metathesis between M–X and RC(O)X’ (M = Pt, Pd; X, X’ = Cl, Br, I): Facile Determination of the Relative ΔG Values of the Oxidative Additions of RC(O)X to an M(0) Complex, Evidence by Density Functional Theory Calculations, and Synthetic Applications,” *Organometallics* **32**, 2026–2032 (2013).

M. TASHIRO, N. V. KRYZHEVOI, L. S. CEDERBAUM and M. EHARA, “Polarization and Site Dependence of Interatomic Relaxation Effects in Double Core Hole States,” *J. Phys. B* **46**, 164012 (6 pages) (2013).

D. BOUSQUET, R. FUKUDA, P. MAITARAD, D. JACQUEMIN, I. CIOFINI, C. ADAMO and M. EHARA, “Excited State Geometries of Heteroaromatic Compounds: A Comparative TD-DFT and SAC-CI Study,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 2368–2379 (2013).

A. SANAGAWA, H. KUNIYASU, T. IWASAKI, N. KAMBE, K. BOBUATONG and M. EHARA, “Facile Method of Halogen Exchange Method between Au(Cl)(L) and MeC(O)X (L = PPh₃ and IPr; X = Br and I) via σ -Bond Metathesis Supported by DFT Calculation,” *Chem. Lett.* **42**, 831–832 (2013).

M. EHARA, R. FUKUDA, C. ADAMO and I. CIOFINI, “Chemically Intuitive Indices for Charge-Transfer Excitation Based on SAC-CI and TD-DFT Calculations,” *J. Comput. Chem.* **34**, 2498–2501 (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Theoretical Study of the Electronic Excitations of Free-Base Porphyrin-Ar₂ van der Waals Complexes,” *J. Chem. Phys.* **139**, 074303 (10 pages) (2013).

R. FUKUDA and M. EHARA, “Electronic Excited States and Electronic Spectra of Biphenyl: A Study Using Many-Body Wavefunction Methods and Density Functional Theories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 17426–17434 (2013).

J. A. HANSEN, M. EHARA and P. PIECUCH, “Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au₈⁻: Benchmark Analysis Based on Completely Renormalized Coupled-Cluster and Density Functional Theory Calculations,” *J. Phys. Chem. A* **117**, 10416–10427 (2013).

Y. MORISAWA, M. YASUNAGA, R. FUKUDA, M. EHARA and Y. OZAKI, “Electronic Transitions in Liquid Amides Studied by Using Attenuated Total Reflection Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations,” *J. Chem. Phys.* **139**, 154301 (9 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

田中庸裕, 山田淳夫, 江原正博, 「特集 元素戦略プロジェクト 触媒・電池材料グループが目指すもの」*ぶんせき*, 分析学会, 5月号, 282–286 (2013).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules and Nanocluster Catalysis,” The 3rd ENSCP-IMS joint symposium,” Okazaki (Japan), February 2013.

M. EHARA and R. FUKUDA, “Photochemistry by SAC-CI and TDDFT,” TD-DFT Conference, Nantes (France), April 2013.

M. EHARA, “Theoretical and Computational Chemistry for Photofunctional Molecules,” International Congress for Innovation in Chemistry (PERCH-CIC Congress VIII), Pattaya (Thailand), May 2013.

M. EHARA, “Catalytic Reactions on Au and Au/Pd Nanoclusters,” The 6th Asian Pacific Conference of Theoretical & Computational Chemistry, Gyeongju (Korea), July 2013.

M. EHARA, “Au and Au/Pd Catalysis,” Massey University, Auckland (New Zealand), November 2013.

M. EHARA, “Quantum Chemistry for Excited States,” SOKENDAI Asian Winter School Innovations and Challenges in Molecular Science From Basics to Cutting-Edge Researches, Okazaki (Japan), December 2013.

M. EHARA, “Some Recent Works on Excited States and Nanocluster Catalysts,” Recent Advances in Correlation Problems, Kolkata (India), December 2013.

江原正博, 「理論計算科学による光機能分子と微粒子触媒の研究」2012年度放射光連携研究ワークショップ, 東京, 2013年2月.

江原正博, 「理論計算によるルミネッセンスの化学」日本化学会第93春季年会「64-ルミネッセンス化学アンサンブル: 多彩な発光機能の基礎と実用展開」草津, 2013年3月.

江原正博, 「理論計算化学による光機能分子の光物性 ~ SAC-CI 法による研究 ~」先端化学・材料技術部会コンピューターケミストリ分科会講演会, 東京, 2013年6月.

R. FUKUDA, “Electronic excited states of large conjugated molecules studied by the direct SAC-CI method,” 93rd Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Asian International Symposium—Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, Computational Chemistry, Kusatsu (Japan), March 2013.

福田良一, 「電子励起状態の量子化学——近赤外光の利用と溶媒効果」第3回量子化学ウインタースクール~基礎理論と分子物性の理論~ TCCI ウインターカレッジ: 量子化学, 岡崎, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

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

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

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

近畿化学協会幹事 (2007–2013).

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).

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–).

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」CMSI 運営委員会委員, 企画室会議委員, 部会小委員会委員企画室 (2009–).

次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発 ナノ統合ソフト担当 (2008–2011).

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」2013年5月16日–17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9月–.

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, 拠点助教, 2012年9月–.(福田良一)

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–).

自然科学研究機構新分野創成センター宇宙における生命研究分野プロジェクト, 「自然界における生体分子の非対称性の起源」江原正博, 福田良一, 研究分担 (2013年–2014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

我々は、高精度電子状態理論を基盤として、光の関わる化学現象や微粒子およびバルク触媒を主たる対象とした、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態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未だ発展途上にあり、さらに高めていく必要がある。また、ダイナミクスや統計力学も化学現象を解明するために重要である。これらの理論化学によって、化学現象の本質を研究することを目指している。まずは、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、固体表面を高精度に記述できる理論開発を行う。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分子間相互作用について検討し、分子システムとしての機能設計へと展開させたい。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) ハミルトニアンレプリカ置換法の開発
- b) ヘリックス・ストランドレプリカ交換法の開発
- c) AK16 ペプチドの加圧による構造変化

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昨年，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。通常のレプリカ交換法ではレプリカ間で温度を交換するが，温度の代わりにポテンシャルエネルギーにパラメーターを導入し，そのパラメーターを交換することもできる。この手法はハミルトニアンレプリカ交換法と呼ばれる。今年はこの手法のレプリカ置換版，ハミルトニアンレプリカ置換法も開発した。温度は全原子の運動エネルギーから計算される量であるため，温度のレプリカ置換法では，系が大きくなると全自由度の平方根に比例して用意すべきレプリカ数が増える。これは陽的な溶媒を含む場合に特に多くのレプリカを用意しなければいけないことを意味する。一方，ハミルトニアンレプリカ置換法では注目すべき分子（例えばタンパク質）にだけ関係するパラメーターを選ぶことにより，レプリカ数を少なくできるという利点がある。この手法を用いてアミロイドβペプチドの二量体化過程を明らかにした。
- b) ハミルトニアンレプリカ交換法では温度の代わりに何を交換するパラメーターに設定するかが問題になる。2面角ポテンシャルエネルギーに新しい項を付け加えることによりαヘリックスまたはβストランド構造を多く再現できる。そこで，このポテンシャルエネルギーに係数をかけ，その係数を交換する新しいハミルトニアンレプリカ交換法「ヘリックス・ストランドレプリカ交換法」も開発した。この方法をαヘリックスとβヘアピン構造の両方をもつデザインペプチドの分子動力学シミュレーションに応用した。その結果，通常のレプリカ交換法よりもヘリックス・ストランドレプリカ交換法の方がより広い構造空間をサンプルし，より長いαヘリックス構造やβヘアピン構造を得ることができた。この手法は今後，タンパク質の立体構造予測を行うための強力な手法になると考えている。
- c) 高圧条件下でのタンパク質の構造変化について，拡張アンサンブル法を用いた理論研究も進めている。通常のタンパク質では圧力をかけると圧力変性が起き，αヘリックス構造やβシート構造などの2次構造は破壊される。しかし，AK16ペプチドでは圧力をかけるとαヘリックス構造の形成率が増えることが実験的に知られている。そこで我々は拡張アンサンブル法のひとつである温度・圧力に関する焼き戻し法を用いて，AK16ペプチドの構造の圧力依存性を調べた。その結果，圧力の増加にともない，αヘリックス構造の割合は途中までは減少するが，その後増加した。高圧側だけでとはいえ，圧力によりαヘリックス構造が増えるという実験結果を再現することができたのはこれが初めてである。さらに慣性半径を計算したところαヘリックス構造をとった状態では慣性半径は圧力とともに減少する，すなわち縮んでいるのに対し，アンフォールド状態の慣性半径はほとんど変化ないことがわかった。つまりαヘリックス構造は加圧にともない縮むために，高圧力条件下ではαヘリックス構造が増えるということが明らかになった。

B-1) 学術論文

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Hamiltonian Replica-Permutation Method and Its Applications to an Alanine Dipeptide and Amyloid- β (29-42) Peptides,” *J. Comput. Chem.* **34**, 2493–2497 (2013).

S. G. ITOH, T. MORISHITA and H. OKUMURA, “Decomposition-Order Effects of Time-Integrator on Ensemble Averages for the Nosé-Hoover Thermostat,” *J. Chem. Phys.* **139**, 064103 (10 pages) (2013).

Y. MORI and H. OKUMURA, “Pressure-Induced Helical Structure of a Peptide Studied by Simulated Tempering Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2079–2083 (2013).

H. OKUMURA and S. G. ITOH, “Transformation of a Design Peptide between the α -Helix and β -Hairpin Structures by a Helix-Strand Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulation,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 13852–13861 (2013).

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Replica-Permutation Method with the Suwa-Todo Algorithm beyond the Replica-Exchange Method,” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 570–581 (2013).

T. MORISHITA, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. MIKAMI, “On-the-Fly Reconstruction of Free-Energy Profiles Using Logarithmic Mean-Force Dynamics,” *J. Comput. Chem.* **34**, 1375–1384 (2013).

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Coulomb Replica-Exchange Method: Handling Electrostatic Attractive and Repulsive Forces for Biomolecules,” *J. Comput. Chem.* **34**, 622–639 (2013).

T. SAKAGUCHI and H. OKUMURA, “Cutoff Effect in the Nosé-Poincaré and Nosé-Hoover Thermostats,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 034001 (7 pages) (2013).

C. RUNGNIM, T. RUNGROTMONGKOL, S. HANNONGBUA and H. OKUMURA, “Replica Exchange Molecular Dynamics Simulation of Chitosan for Drug Delivery System Based on Carbon Nanotube,” *J. Mol. Graphics Modell.* **39**, 183–192 (2013).

Y. MORI and Y. OKAMOTO, “Free-Energy Analyses of a Proton Transfer Reaction by Simulated-Tempering Umbrella Sampling and First-Principles Molecular Dynamics Simulations,” *Phys. Rev. E* **87**, 023301 (4 pages) (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. OKUMURA, “Free-energy calculation of a protein as a function of temperature and pressure: Multibaric-multithermal molecular dynamics simulations,” *Proceedings of the 12th Joint European Thermodynamics Conference, JETC 2013*, M. Pilotelli and G. P. Beretta, Eds., (Snoopy, Brescia, Italy, 2013), pp. 494–498 (2013).

H. OKUMURA and S. G. ITOH, “Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation of Amyloid Destruction by Cavitation,” *Proceedings of the 4th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow*, (Hong Kong, China, 2013), ASCHT0199-T05-1-P (8 pages) (2013).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Introduction to molecular dynamics simulation and its application,” Sokendai Asian Winter School, Toki (Japan), December 2013.

H. OKUMURA, “Replica-permutation method for protein simulations and pressure-induced denaturation,” Sixth Japan-Korea Seminars on Biomolecular Sciences, Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan), November 2013.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for amyloid disruption by supersonic wave,” 2013 NCTS November Workshop on Critical Phenomena and Complex Systems, Academia Sinica, Taipei (Taiwan), November 2013.

H. OKUMURA, "Manifold correction and generalized-ensemble algorithms in molecular dynamics simulations," 2nd International Symposium on Hierarchy and Holism, National Center of Sciences, Tokyo (Japan), February 2013.

奥村久土,「アミノ酸・タンパク質・タンパク質複合体の階層をつなぐ計算分子科学: アミロイド線維形成を理解するために」山田研究会・統合バイオサイエンスシンポジウム「次世代バイオサイエンスの可能性 要素から全体へ: ポストゲノム時代における統合的生命科学研究はどうあるべきか?」伊良湖ビューホテル, 2013年 11月.

奥村久土,「各種統計アンサンブルの生成法, 拡張アンサンブル法」第7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, 2013年 10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-).

日本生物物理学会中部支部会幹事 (2013-).

学会誌編集委員

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

B-10) 競争的資金

オリオン公募研究,「アミノ酸・タンパク質・タンパク質複合体の階層をつなぐ計算分子科学: アミロイド線維形成を理解するために」奥村久土 (2013年度).

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」奥村久土 (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」奥村久土 (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」奥村久土 (2005年度-2007年度).

C) 研究活動の課題と展望

これらの研究を踏まえて, 今後以下の研究に取り組む。

アミロイド線維形成の初期過程においてはまずタンパク質の二量体ができ,それが成長してより大きなオリゴマーが形成される。しかし二量体・オリゴマーがどのように形成されるか,二量体・オリゴマーの構造はどのようなものであるのかは未だに明らかになっていない。そこで拡張アンサンブル分子動力学法を用いて,二量体・オリゴマー形成過程を原子レベルで明らかにする。高圧条件下におけるアミロイド線維の構造は常圧とは異なることが知られている。しかし,その具体的な構造も β シート構造形成に対する高圧力の効果もまだよくわかっていない。そこで高圧力まで調べることができる拡張アンサンブル法により,高圧力条件下でどのようにタンパク質が凝集し, β シート構造を形成するのかを解明する。

アミロイド線維を破壊する過程のシミュレーションも行う。近年,超音波を使ってキャビテーションによりアミロイド線維を破壊する実験報告がいくつかなされている。しかしながら,水中の気泡がどのようにアミロイド線維を破壊するのか原子レベルでの詳細は分かっていない。そこで超音波を模したサインカーブ状に時間変化する圧力をかけて,水中におけるアミロイド線維の非平衡分子動力学シミュレーションを行い,その詳細を調べる。

石 田 干 城 (助教) (2004 年 11 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 溶液内光励起反応過程およびエネルギー移動過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体の動的挙動に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) これまでに提案，改良・発展をさせてきた時間依存形式による溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する方法を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。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るためにさらなる方法論の拡張を行い，現在計算段階へと取り組んでいるところである。また，並行して進めていた光以外でもエネルギー移動過程を制御するような系の一つであるイオン液体の研究において，分子間相互作用の効果が顕著に表れるために上記のエネルギー移動に関する研究手法が一部有効であることを見出した。これらに関連して，イオン間相互作用下でのイオン液体中でのエネルギー移動・散逸のシミュレーションによる研究へと展開しているところである。
- b) 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た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きているところである。特に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，極性溶媒中での光励起後の生体分子中における分子間のエネルギー緩和過程の研究に関連した解析手法を一部応用し，イオン液体中でのイオン間相互作用とエネルギー移動・緩和を研究した。特に室温においてイオン液体は通常液体では過冷却状態において出現する動的不均一性を示したが，これらに関する陽イオンと陰イオンの寄与は同様なものではなく，イオンの大きさやイオン価数といったイオン種の特徴が陽・陰イオン間相互作用エネルギーの緩和過程の違いに顕著に表れることが分かった。また中間散乱関数の解析より，動的不均一性は空間的な構造不均一性と強く相関することが示唆された。

B-1) 学術論文

T. ISHIDA and H. SHIROTA, “Dicationic versus Monocationic Ionic Liquids: Distinctive Ionic Dynamics and Dynamical Heterogeneity,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 1136–1150 (2013).

B-3) 総説，著書

T. ISHIDA, “The Dynamical Properties on Ionic Liquids: Insights from Molecular Dynamics Study,” in *Ionic Liquids—New Aspects for the Future*, J. Kadokawa, Ed., InTech; Rijeka, Croatia, pp. 3–29 (2013).

B-10) 競争的資金

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

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

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

科研費基盤研究(C),「分子内及び分子間エネルギー移動を起源とする光機能発現の理論的解明」石田干城(2011年-2013年).

C) 研究活動の課題と展望

本年度は溶液内での光励起後の分子内エネルギー移動過程の解析方法の拡張と、その一部に関連してイオン液体中でのイオン間エネルギー相関やダイナミクスを分子動力学法により解析する研究活動を計画し、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解析方法を光による制御以外のエネルギー移動が起こる系などへの適用を行い、多くの知見と進展を得ることができた。今後は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取り組んでいきたい。またイオン液体の動的不均一性の研究に関しては、イオン分子のダイナミクスを詳細に解析する方法も発展させることができ、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、イオン液体に関して、統一した視点から物性などを理解できることを目指して研究を進めていきたい。

6-3 光分子科学研究領域

光分子科学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授) (2000 年 11 月 1 日 着任)

A-1) 専門領域：ナノ光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 先端的な近接場分光法の開発とその利用研究
- b) 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
- c) ナノ構造物質におけるキラリティと局所的な光学活性

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 14 fs のパルス幅を実現した。これにより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，また条件によってプラズモンの緩和にサイト依存性のあることを実測しつつある。また別な方向への発展として，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。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) 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，近接場測定で得られた二次元的形状の円盤状金微粒子におけるプラズモン波のイメージに対し，理論研究者と共同で新たな理論的枠組みに基づくモードの解析を行い，その起源をほぼ明らかにすることができた。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。我々は既に数年前に，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等に関して研究を進めている。これらの研究の結果として，有用な増強局在光電場を作るには，均一な配列構造ではなく，揺らぎのある構造が望ましいことを確立しつつある。これをさらに体系化するためにナノ構造の制御と観察波長の拡張が重要であり，それを実現するために，電子線描画装置の導入と，フェムト秒で近赤外域広帯域波長可変の近接場励起用光源の導入を進めた。
- c) 2次元のキラルな構造を持つ金ナノ構造体を電子線描画法で作成し，開発を進めている近接場円二色性イメージング装置を用い，局所的な光学活性を測定している。局所的な円二色性信号が巨視的な円二色性信号に比べて極めて大きくなる等，興味深い結果が得られてきている。また2次元のキラルな構造を二つのキラルでない（アキラル）部

分構造に分け，アキラルな部分構造の接近に従って系が光学活性を獲得するプロセスを追跡する研究を行っている。これらの発展として，金属ナノ構造と分子とのキラルな光学的相互作用に関する研究を視野に入れ，研究を推進している。

B-1) 学術論文

K. IMURA, K. UENO, H. MISAWA and H. OKAMOTO, “Optical Field Imaging of Elongated Rectangular Nanovoids in Gold Thin Film,” *J. Phys. Chem. C* **117**, 2449–2454 (2013).

S. KIM, K. IMURA, M. LEE, T. NARUSHIMA, H. OKAMOTO and D. H. JEONG, “Strong Optical Coupling between Mutually Orthogonal Plasmon Oscillations in a Silver Nanosphere-Nanowire Joined System,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4146–4153 (2013).

T. SHIMADA, K. IMURA, H. OKAMOTO and M. KITAJIMA, “Spatial Distribution of Enhanced Optical Fields in One-Dimensional Linear Arrays of Gold Nanoparticles Studied by Scanning Near-Field Optical Microscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4265–4269 (2013).

T. NARUSHIMA and H. OKAMOTO, “Circular Dichroism Nano-Imaging of Two-Dimensional Chiral Metal Nanostructures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 13805–13809 (2013).

T. NARUSHIMA and H. OKAMOTO, “Strong Nanoscale Optical Activity Localized in Two-Dimensional Chiral Metal Nanostructures,” *J. Phys. Chem. C* **117**, 23964–23969 (2013).

M. KITAJIMA, T. NARUSHIMA, T. KURASHINA, A. N. ITAKURA, S. TAKAMI, A. YAMADA, K. TERAISHI and A. MIYAMOTO, “Stress Inversion from Initial Tensile to Compressive Side During Ultrathin Oxide Growth of the Si(100) Surface,” *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 355007 (5 pages) (2013).

B-3) 総説，著書

G. HARTLAND, H. OKAMOTO, M. ORRIT and P. ZIJLSTRA, “Optical Studies of Single Metal Nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4090–4092 (2013).

H. OKAMOTO, “Nano-optical Studies on Physical and Chemical Characteristics of Noble Metal Nanostructures,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 397–413 (2013).

H. OKAMOTO and K. IMURA, “Visualizing the Optical Field Structures in Metal Nanostructures,” *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2230–2241 (2013).

岡本裕巳，「指紋領域のピコ秒赤外吸収スペクトル(スペクトルギャラリー)」*分光研究* **62**, 174–176 (2013).

B-4) 招待講演

成島哲也，岡本裕巳，「キラルなナノ構造体の局所光学活性——近接場ナノイメージング——」日本分光学会北海道支部シンポジウム，札幌，2013年3月。

成島哲也，「近接場光学顕微鏡によるナノスケール円偏光二色性イメージング」日本分光学会平成24年度中部支部東海・信州ブロック講演会，岡崎，2013年3月。

岡本裕巳，「金属ナノ微粒子の非線形光学トラップ」第60回応用物理学会春季学術講演会，厚木，2013年3月。

H. OKAMOTO, “Nano-Optical Visualization of Subwavelength Optical Field Structures and Chirality in Metal Nanostructures,” Symposium on Plasmon-Based Chemistry and Physics (ICP Preconference), Leuven (Belgium), 2013年7月。

K. IMURA and H. OKAMOTO, “Visualization and Optical Control of Localized Plasmons by Near-Field Optical Microscopy,” Symposium on Plasmon-Based Chemistry and Physics (ICP Preconference), Leuven (Belgium), 2013年7月.

H. OKAMOTO, “Near-Field Optical Visualization of Subwavelength Optical Fields and Chiralities in Metal Nanostructures,” Control and Applications of Light at the Nanoscale, Glasgow (U.K.), 2013年9月.

H. OKAMOTO, Y. NISHIYAMA, T. NARUSHIMA and K. IMURA, “Time-Domain Plasmon Dynamics Measurements by Optical Nanoscopy,” 246th National Meeting of the ACS, Symposium on Chemistry at the Space-Time Limit, Indianapolis (U.S.A.), 2013年9月.

岡本裕巳, 「パルスレーザーによる金属微粒子の捕捉の非線形光学効果」日本物理学会2013年秋季大会, 徳島, 2013年9月.

H. OKAMOTO, “Plasmon Dynamics and Chiralities Investigated by Optical Nanoscopy,” A Peter Wall Colloquium Abroad and The 73rd Okazaki Conference on Coherent and Incoherent Wave Packet Dynamics, Okazaki (Japan), 2013年11月.

H. OKAMOTO, “Visualizing the Optical Fields in Metal Nanostructures by Near-Field Optical Microscopy,” The Fourth Asian Spectroscopy Conference (ASC2013), Singapore, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

井村考平, ナノ 옵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 옵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).

橋谷田俊, 日本光学会 OPJ ベストプレゼンテーション賞 (2013).

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).

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2013–).

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-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), 「メゾ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).

科研費若手研究(B),「近接場超短パルスによるプラズモン波束のコヒーレント制御」西山嘉男 (2013年-).

光科学技術研究振興財団研究助成,「キラル物質に都合の良い光電場の発生とその相互作用に関する研究」成島哲也 (2013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,今後様々な金属ナノ構造に限らず種々の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。また,この実験手法で得られた成果をもとに 金属ナノ構造と分子のキラルな電磁気学的相互作用に基づく新たな物質機能の研究への展開も視野に入りたい。この他にも微粒子の光トラッピング等,ナノ光学に関わるいくつかの研究萌芽を見出しており,機会があればこれらも展開させたいが,現時点の研究室の体制ではそれらを大きく進展させるのは難しそうである。

大 島 康 裕 (教 授) (2004 年 9 月 1 日 着 任)

A-1) 専門領域：分子分光学，化学反応動力学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高強度な極短パルス光と分子との相互作用によって量子状態分布を非断熱的に移動する手法の開発を行ってきた。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、同位体種である D₂ とのクラスターの測定も行うことにより、内部回転に対するポテンシャル障壁の値を決定した。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。イオンイメージングについて、生成物分布が軸対象でない場合にも適用できる新しい配置を考案し、測定システムを構築した。本システムを用いて、フェムト秒ポンプ・プローブ法クーロン爆発イオンイメージにより、2 原子分子の

非断熱回転励起による時間依存空間配向分布の計測を行った。現在、右もしくは左回りに回転する波動関数の実時間発展の追跡に取り組んでいる。

B-1) 学術論文

S. MIYAKE and Y. OHSHIMA, “Injection-Seeded Optical Parametric Amplifier for Generating Chirped Nanosecond Pulses,” *Opt. Express* **21**, 5269–5274 (2013).

M. NAKAJIMA, H. TOYOSHIMA, S. SATO, K. TANAKA, K. HOSHINA, H. KOHGUCHI, Y. SUMIYOSHI, Y. OHSHIMA and Y. ENDO, “Electronic Spectroscopy of the HCCN Radical,” *J. Chem. Phys.* **138**, 164309 (10 pages) (2013).

M. HAYASHI and Y. OHSHIMA, “Sub-Doppler Electronic Spectra of the Benzene–(He)_n Complexes,” *Chem. Phys.* **419**, 131–137 (2013).

M. HAYASHI and Y. OHSHIMA, “Sub-Doppler Electronic Spectra of the Benzene–(H₂)_n Complexes,” *J. Phys. Chem. A* **117**, 9819–9830 (2013).

K. MIZUSE and A. FUJII, “Infrared Spectroscopy of Large Protonated Water Clusters H⁺(H₂O)_{20–50} Cooled by Inert Gas Attachment,” *Chem. Phys.* **419**, 2–7 (2013).

B-3) 総説, 著書

A. FUJII and K. MIZUSE, “Infrared Spectroscopic Studies on Hydrogen-Bonded Water Networks in Gas Phase Clusters,” *Int. Rev. Phys. Chem.* **32**, 266–307 (2013).

B-4) 招待講演

Y. OHSHIMA, “Coherent excitation of molecular motion by intense ultrashort pulses,” IMS Workshop on “Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements,” Okazaki (Japan), May 2013.

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-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,「水とクラスターのコヒーレント分光による動的な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。さらに、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も順調に進んでいる。早期に、回転量子波束の4Dイメージングを実現したい。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がりたい。

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、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。現在、性能や操作性の向上を目指した改良を行っている。このバージョンアップが終了次第、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
- g) バルク固体の極限コヒーレント制御

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。コヒーレント制御を実現するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルスを照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器 (APM) を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御された波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。
- b) APM を用いて、分子内の 2 個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉をデコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを実験的に検証した。さらに、固体パラ水素中の非局在化した量子状態 (vibron) の干渉を観測し制御する事に成功した。
- c) 光子場の振幅情報を分子の振動固有状態の量子振幅として転写する量子メモリーの開発を行なった。ここでは、フェムト秒光パルス対によって分子内に生成した 2 個の波束間の量子位相差をアト秒精度で操作し、これらの干渉の結果生成した第 3 の波束を構成する各振動固有状態のポピュレーションを観測することによって、光子場の振幅情報が高精度で分子内に転写されていることを証明することができた。また、フェムト秒光パルス対の時間間隔をアト秒精度で変化させることによって波束内の固有状態のポピュレーションの比率を操作できることを実証した。
- d) 分子メモリーを量子コンピューターに発展させるためには、c) で行ったポピュレーション測定だけでなく、位相の測定を行う必要がある。そこで我々は、c) の第 3 の波束の時間発展を別のフェムト秒パルスを用いて実時間観測した。これによって、ポピュレーション情報と位相情報の両方を分子に書き込んで保存し、読み出すことが可能であることを実証した。振動固有状態の組を量子ビットとして用いる量子コンピューターの可能性が示された。さらに、分子波

束を用いた量子フーリエ変換を開発した。

- e) 分子の振動波束を構成する振動固有状態の振幅と位相を強レーザー場で制御することに成功した。
- f) 極低温リュ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。
- g) パルク固体中の原子の超高速2次元運動をフェムト秒単位で制御し画像化する新しい光技術を開発した。

B-1) 学術論文

H. KATSUKI, Y. KAYANUMA and K. OHMORI, “Optically Engineered Quantum Interference of Delocalized Wavefunctions in a Bulk Solid: The Example of Solid Para-Hydrogen,” *Phys. Rev. B* **88**, 014507 (6 pages) (2013).

T. BREDTMANN, H. KATSUKI, J. MANZ, K. OHMORI and C. STEMMLE, “Wavepacket Interferometry for Nuclear Densities and Flux Densities,” *Mol. Phys.* **111**, 1691–1696 (2013).

H. KATSUKI, J. C. DELAGNES, K. HOSAKA, K. ISHIOKA, H. CHIBA, E. S. ZIJLSTRA, M. E. GARCIA, H. TAKAHASHI, K. WATANABE, M. KITAJIMA, Y. MATSUMOTO, K. G. NAKAMURA and K. OHMORI, “All-Optical Control and Visualization of Ultrafast Two-Dimensional Atomic Motions in a Single Crystal of Bismuth,” *Nat. Commun.* **4**, 2801 (2013).

B-4) 招待講演

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” Laser Science XXIX, (the 29th Annual Meeting of the American Physical Society), Hilton Bonnet Creek, Orlando (U.S.A.), October 2013.

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” Conference on Quantum Information and Quantum Control, Fields Institute, Toronto (Canada), August 2013.

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” Gordon Research Conference on “Quantm Control of Light and Matter,” Mount Holyoke College, South Hadley (U.S.A.), July–August 2013.

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” Quantum Dynamics and Spectroscopy in Condensed-Phase Materials and Bio-Systems, TSRC, Telluride (USA), July 2013.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Quantum Engineering with Picometer and Attosecond Precision,” Strasbourg Physique Seminaires, Strasbourg University, Strasbourg (France), May 2013.

K. OHMORI, “Spatiotemporal Quantum Engineering with Picometer and Attosecond Precision,” Atomic and laser physics seminar series, Department of Physics, University of Oxford, Oxford (U.K.), May 2013.

K. OHMORI, “Ultrafast Coherent Control of an Ultracold Rydberg Gas,” The 11th US-Japan Joint Seminar on Quantum Electronics and Laser Spectroscopy (The US-Japan QELS-11) “Ultimate Quantum Systems of Light and Matter—Control and Applications,” Nara (Japan), April 2013.

N. TAKEI, “Ultrafast coherent control of an ultracold Rydberg gas,” 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science: Hierarchical Structure from Quantum to Functions of Biological Systems, Hotel Kitano Plaza Rokkoso, Kobe (Japan), July 2013.

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).
- The 72nd Okazaki Conference on “Ultimate Control of Coherence” 組織委員 (2013).
- A Peter Wall Colloquium Abroad and The 73rd Okazaki Conference on “Coherent and Incoherent Wave Packet Dynamics” 組織委員 (2013).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

- 日本学術振興会日仏先端科学シンポジウムPGM (2010–2012).
- 日本学術振興会 HOPE ミーティング事業委員 (2012–).
- 日本学術振興会日独学術コロキウム 学術幹事 (2014).
- 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

University of Heidelberg, 客員教授, 2012年-

名古屋大学大学院理学研究科, 特別講義「量子動力学」, 2013年1月17日-18日.

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) 軟X線吸収分光法，光電子分光法による分子間相互作用の研究
- b) 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) 軟X線吸収分光法，光電子分光法による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, H. YUZAWA, T. HORIGOME, A. P. HITCHCOCK and N. KOSUGI, “Electrochemical Reaction of Aqueous Iron Sulfate Solutions Studied by Fe L-Edge Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343–16348 (2013).

H. YAMANE and N. KOSUGI, “Substituent-Induced Intermolecular Interaction in Organic Crystals Revealed by Precise Band-Dispersion Measurements,” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086602 (5 pages) (2013).

H. YAMANE, N. KOSUGI and T. HATSUI, “Transmission-Grating Spectrometer for Highly Efficient and High-Resolution Soft X-Ray Emission Studies,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **188**, 155–160 (2013).

J. PARK, S. W. JUNG, M.-C. JUNG, H. YAMANE, N. KOSUGI and H. W. YEOM, “Self-Assembled Nanowires with Giant Rashba Split Bands,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036801 (5 pages) (2013).

T. YAJIMA, S. SAKAKIBARA, S. NARITSUKA, H. YAMANE, N. KOSUGI and T. MARUYAMA, “Formation of Carbon Nanotube/n-Type 6H-SiC Heterojunction by Surface Decomposition of SiC and Its Electric Properties,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD01 (4 pages) (2013).

S. B. SINGH, L. T. YANG, Y. F. WANG, Y. C. SHAO, C. W. CHIANG, J. W. CHIOU, K. T. LIN, S. C. CHEN, B. Y. WANG, C. H. CHUANG, D. C. LING, W. F. PONG, M.-H. TSAI, H. M. TSAI, C. W. PAO, H. W. SHIU, C. H. CHEN, H.-J. LIN, J. F. LEE, H. YAMANE and N. KOSUGI, "Correlation between p-Type Conductivity and Electronic Structure of Cr-Deficient $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-0.1$)," *Phys. Rev. B* **86**, 241103(R) (6 pages) (2012).

V. KIMBERG, A. LINDBLAD, J. SOEDERSTROEM, O. TRAVNIKOVA, C. NICOLAS, Y. P. SUN, F. GEL'MUKHANOV, N. KOSUGI and C. MIRON, "Single-Molecule X-Ray Interferometry: Controlling Coupled Electron-Nuclear Quantum Dynamics and Imaging Molecular Potentials by Ultrahigh-Resolution Resonant Photoemission and Ab Initio Calculations," *Phys. Rev. X* **3**, 011017 (16 pages) (2013).

B. DIERKER, E. SULJOTI, K. ATAK, K. M. LANGE, N. ENGEL, R. GOLNAK, M. DANTZ, K. HODECK, M. KHAN, N. KOSUGI and E. F. AZIZ, "Probing Orbital Symmetry in Solution: Polarization-Dependent Resonant Inelastic Soft X-Ray Scattering on Liquid Micro-Jet," *New J. Phys.* **15**, 093025 (10 pages) (2013).

B-4) 招待講演

H. YAMANE, "Precise ARPES Experiments on Weakly Interacting Molecular Systems: New and Deeper Insights into Organic Electronic Properties," International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics VUVX2013, Hefei (China), July 2013.

N. KOSUGI, "X-ray absorption spectroscopy applied to molecular gas, liquid and solid: Experiment and theory," Special Lecture on Physical & Theoretical Chemistry, Institute of Chemistry and Biochemistry, Free University Berlin, Berlin (Germany), June 2013.

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).

長坂将成, 日本放射光学会奨励賞 (2013).

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 シンクロトロ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 (2008-2013).

ICESS 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).
ICESS-11 電子分光及び電子構造国際会議・共同議長, 国際プログラム委員長 (2009).
ICESS-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の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 (2008-2014).
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、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、国際共同研究に大きく貢献している。特に、最も基本的な分光法である光吸収分光と光電子分光に重点を置いて、放射光の分子科学応用を展開してきた。UVSOR-I から UVSOR-II に高度化されたことで、吸収エネルギーや光電子エネルギーの meV オーダーシフトが観測できるようになり、孤立分子や固体を対象とした研究から、クラスター、液体・溶液、有機薄膜などの弱い分子間相互作用系の局所構造解析を可能とした。さらに、UVSOR-II から UVSOR-III に高度化されたことで、輝度がさらに向上するとともに空間分解能が向上したので、現在、精力的にその場観測や顕微分光を軟X線領域で展開している。次の計画は光源に依存しない方法での時間変化の追跡をこれらの実験に組み合わせることである。

片 柳 英 樹 (助教) (2004 年 10 月 16 日 着 任)

A-1) 専門領域：物理化学

A-2) 研究課題：

- a) フラーレン類の放射光による解離性光イオン化機構の画像観測法による解明
- b) カーボンナノチューブ (CNT) の気相分光
- c) CNT の色素増感太陽電池 (DSSC) への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 気相におけるフルラーレン類 (C_{60} , C_{70}) の放射光による解離性イオン化の機構を明らかにするため、生成した解離フラグメントイオン $C_{60(70)-2n}^{z+}$ ($n \geq 1$; $z = 1-3$) の散乱速度分布の画像観測を行う装置を開発し、これを用いて各フラグメントの速度分布画像を測定した。この結果から分解反応におけるエネルギー分配やフラグメントの内部温度に関する知見が得られ、良く知られている段階的 C_2 放出機構以外の過程が分解反応に寄与している可能性が示唆された。
- b) 上記課題において、フルラーレン類の解離機構を明らかにするために開発された気相分光技術を、CNT に応用する。この目的に用いるための、CNT 分子線源および観測用真空装置を設計している。まず設計の指針として、分子研機器センターの MALDI 装置を用いて CNT の蒸発に適した方法・条件を明らかにするための予備実験を行った。また、本研究の試料として適した、市販の CNT 分散液を選択するため、装置開発室の AFM を利用して各種試料の状態を観察した。その結果、AFM 像から得られた各試料の CNT の長さが、気相での実験には長すぎることがわかったため、CNT の長さを制御する方法の検討を始めた。長さの制御された CNT の気相分光が実施できれば、CNT の種々の性質を長さの関数として測定できると考えている。
- c) DSSC は安価で環境負荷の少ない発電手法として期待されている。DSSC の高性能化、長寿命化に、上記の CNT の気相分光の知見を生かす事を試みている。最も重要な性能である光電変換効率を向上させるためには、発電を担う作用極 (負極) の改良に加えて、対極 (正極) における、電池セルに流入した電子を電解液に戻す、電荷移動反応を高速化する事が重要である。従来対極には触媒として白金が用いられていたが、高価であり、劣化が早いため、改善の方法が模索されていた。炭素は有望な代替物質として期待されており、CNT を用いた例もある。そこで我々は上記の CNT の気相分光の知見と DSSC の電気化学的な知見を組み合わせ、能率の良い対極を作成する事を試みている。現在までに、簡単な方法で、白金対極と比較しうる効率を持つ CNT 対極を作成できる事がわかった。一方、基礎科学的な観点でも、同じ試料を用いて気相分光および電気化学的手法による測定を行う事で、CNT が関与する電子移動反応についての統一的理解が得られると考えている。

B-10) 競争的資金

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 (2006年-2007年).

科研費基盤研究(C), 「フル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).

科研費基盤研究(C),「カーボンナノチューブ分子線源の開発と、これを用いた分光と気相反応機構の解明」片柳英樹 (2012年-2014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

(a)については、当初目的としていた結果を得るための実験は2013年の早期に終了し、装置をUVSORから引き上げて、現在はデータ解析および論文の作成を行っている。この手法自体は他の分子等にも有効に活用できるものの、現在の装置は試作品であるため、今後は、これを改善した小型軽量で移動及び設置調整が容易な観測用真空装置を製作し、ビームラインのユーザー利用等でも手軽にこの手法を実施できるようにする。これは(b)の装置と兼用する。(b)については、CNTの気相分光を行うための真空装置を早期に作成し、UVSORを利用して、まず気相CNTからの信号を得る事を目指す。初期にはCNTのイオン収量の測定が行いやすいと考えられる。(c)については今のところ試験的な実験を行ったのみであるため、今後系統的に対極を作成し、まず対極のみで電気化学的性質を測定し、これを気相分光の結果と比較して議論する事を目指す。その後電池セル全体の作成を試みる。以上のように、分子研での研究で成果を上げる試みに加えて、転出を前提とし、異動後の研究活動に円滑につながる事を意図して研究計画を工夫することが重要であると認識している。

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
- d) 量子ビームの発生と応用に関する研究

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。UVSOR 施設の次期計画の候補として、高繰り返し極紫外自由電子レーザーの開発を目指した研究開発に着手した。
- c) 外部レーザーを用いて電子パルス上に微細な密度構造を形成することでコヒーレント放射光をテラヘルツ領域において生成する研究を継続している。この手法により一様磁場中から準単色テラヘルツ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。光陰極を用いた電子源の開発を進めている。また、これら偏極量子ビームの応用研究の開拓を進めている。

B-1) 学術論文

M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA, C. SZWAJ, M. LE PARQUIRE, C. EVAIN, S. BIELAWSKI, M. ADACHI, T. TANIKAWA, S. KIMURA, M. KATOH, M. SHIMADA and T. TAKAHASHI, “Saturation of the Laser-Induced Narrowband Coherent Synchrotron Radiation Process: Experimental Observation at a Storage Ring,” *Phys. Rev. S. T. Accel. Beams* **16**, 020701 (8 pages) (2013).

M. ADACHI, H. ZEN, T. KONOMI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and M. KATOH, “Design and Construction of UVSOR-III,” *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 042013 (5 pages) (2013).

P. THOMA, A. SCHEURING, S. WUENSCH, K. IL'IN, A. SEMENOV, H-W HUEBERS, V. JUDIN, A-S. MUELLER, N. SMALE, M. ADACHI, S. TANAKA, S. KIMURA, M. KATOH, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, E. ROUSSEL, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI and M. SIEGEL, "High-Speed Y-Ba-Cu-O Direct Detection System for Monitoring Picosecond THz Pulses," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Tech.* **3**, 81–86 (2013).

Y. TAIRA, H. TOYOKAWA, R. KURODA, N. YAMAMOTO, M. ADACHI, S. TANAKA and M. KATOH, "Photon-Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Using Ultrashort Laser-Compton-Scattered Gamma-Ray Pulses," *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 053305 (5 pages) (2013).

H. NISHINO, M. HOSAKA, M. KATOH and Y. INOUE, "Photoreaction of *rac*-Leucine in Ice by Circularly Polarized Synchrotron Radiation: Temperature-Induced Mechanism Switching from Norrish Type II to Deamination," *Chem. –Eur. J.* **19**, 13929–13936 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. TANAKA, M. ADACHI, K. HAYASHI, M. KATOH, S. KIMURA, E. NAKAMURA, J. YAMAZAKI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, Y. TAIRA, N. YAMAMOTO, T. TAKAHASHI and H. ZEN, "Construction and Commissioning of Coherent Light Source Experiment Station at UVSOR," *Proc. 34th Internat. Free Electron Laser Conf.*, 460–462 (2012).

T. TOYODA, K. HAYASHI and M. KATOH, "Turn-By-Turn Bpm System Using Coaxial Switches and Arm Microcontroller at UVSOR," *Proc. Internat. Beam Instr. Conf.*, 112–116 (2012).

T. KONOMI, M. ADACHI, J. YAMAZAKI, K. HAYASHI and M. KATOH, "Status of UVSOR-III," *Proc. Internat. Particle Accel. Conf.*, 139–141 (2013).

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).

梶浦陽平, 第10回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2013).

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, 2013–).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–2012, 2013–).

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トロン光研究センター, 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-2012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-2013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トロン光源としては世界的にも最高レベルの性能を有するが, 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に成功し入射効率の向上へ向けて研究を進めている。真空封止型アンジュレータ1台を設置し, 立上調整を行った。加速器の安定性の向上を目指し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も目指す。これらと並行して, レーザー発振のダイナミクスの基礎研究やシード光注入による発振の安定化や制御に関する研究を継続する。X線共振器型自由電子レーザーなど, 次世代自由電子レーザー開発のための基礎研究である。一方, 施設の将来計画として, 多周回型直線加速器を用いた高繰り返しの極紫外自由電子レーザーの可能性を検討している。また, そのための要素技術開発として, 高エネルギー加速器研究機構などと協力し, 光陰極超伝導RF電子銃の開発を進めている。

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。量子ビーム基盤技術開発プログラムのもと, 2008年度から5年間をかけて, 新しい実験ステーションを完成した。今後さらに実用化に向けて研究開発を進める。

新しい量子ビーム源として, レーザーと電子ビームの相互作用による極短パルスガンマ線の発生に関する研究を進める。偏光可変性や極短パルス特性を活かした利用法の開拓を行う。また, 同じく新たな量子ビーム源として, スピン偏極電子源の開発を進めている。生体物質への照射などを手始めに, 将来的には逆光電子分光なども視野に入れながら, 応用を強く意識して開発に取り組んでいる。

光物性測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

木村 真一（准教授）（2002年4月1日～2013年6月30日）^{*}

A-1) 専門領域：物性物理学，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究
- b) 物質科学に向けた低エネルギー放射光を使った新しい分光法の開発
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究：磁性と伝導が複雑に絡み合うことにより新しい機能が現れる固体・薄膜について、低温・高圧・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光と高分解能三次元角度分解光電子分光により、機能性の起源である電子状態を詳細に決定している。また、それらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで、機能性固体・薄膜の電子状態の総合的な情報を得ている。
- 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。2012年度補正予算により、BL5U をスピン・軌道・角度分解光電子分光ビームラインに高度化する計画が認められ、建設を開始した。一方で、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ており、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

H. MIYAZAKI, H. MITANI, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, T. ITO and S. KIMURA, "Three-Dimensional Angle-Resolved Photoemission Spectra of EuO Thin Film," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **191**, 7–10 (2013).

H. J. IM, M. TSUNEKAWA, T. SAKURADA, M. IWATAKI, K. KAWATA, T. WATANABE, K. TAKEGAHARA, H. MIYAZAKI, M. MATSUNAMI, T. HAJIRI and S. KIMURA, "Strong Correlation Effects in the A-Site Ordered Perovskite $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy," *Phys. Rev. B* **88**, 205133 (5 pages) (2013).

B. KIM, P. KIM, W. JUNG, Y. KIM, Y. KOH, W. KYUNG, J. PARK, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, J. S. KIM, J. H. HAN and C. KIM, "Microscopic Mechanism for Asymmetric Charge Distribution in Rashba-Type Surface States and the Origin of the Energy Splitting Scale," *Phys. Rev. B* **88**, 205408 (7 pages) (2013).

S. TANAKA, M. MATSUNAMI and S. KIMURA, "Electron-Phonon Coupling Investigation via Phonon Dispersion Measurement in Graphite by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy," *Sci. Rep.* **3**, 3031 (6 pages) (2013).

- M. AITANI, Y. SAKAMOTO, T. HIRAHARA, M. YAMADA, H. MIYAZAKI, M. MATSUNAMI, S. KIMURA and S. HASEGAWA, “Fermi Level Tuning of Topological Insulator Thin Films,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 110112 (8 pages) (2013).
- Y. UFUKTEPE, A. H. FARHA, S. KIMURA, T. HAJIRI, K. IMURA, M. A. AL MAMUN, F. KARADAG, A. A. ELMUSTAFA and H. ELSAYED-ALI, “Superconducting Niobium Nitride Thin Films by Reactive Pulsed Laser Deposition,” *Thin Solid Films* **545**, 601–607 (2013).
- B. H. MIN, J. B. HONG, J. H. YUN, T. IIZUKA, S. KIMURA, Y. BANG and Y. S. KWON, “Optical Properties of Iron-Based Superconductor LiFeAs Single Crystal,” *New J. Phys.* **15**, 073029 (13 pages) (2013).
- Y. UFUKTEPE, A. H. FARHA, S. KIMURA, T. HAJIRI, F. KARADAG, M. A. AL MAMUN, A. A. ELMUSTAFA, G. MYNENI and H. E. ELSAYED-ALI, “Structural, Electronic, and Mechanical Properties of Niobium Nitride Prepared by Thermal Diffusion in Nitrogen,” *Mater. Chem. Phys.* **141**, 393–400 (2013).
- M. MATSUNAMI, T. HAJIRI, H. MIYAZAKI, M. KOSAKA and S. KIMURA, “Strongly Hybridized Electronic Structure of YbAl₂: An Angle-Resolved Photoemission Study,” *Phys. Rev. B* **87**, 165141 (5 pages) (2013).
- T. WATANABE, K. OKIMURA, T. HAJIRI, S. KIMURA and J. SAKAI, “Phase Selective Growth and Characterization of Vanadium Dioxide Films on Silicon Substrates,” *J. Appl. Phys.* **113**, 163503 (6 pages) (2013).
- J. YAMAGUCHI, A. SEKIYAMA, M. Y. KIMURA, H. SUGIYAMA, Y. TOMIDA, G. FUNABASHI, S. KOMORI, T. BALASHOV, W. WULFHEKEL, T. ITO, S. KIMURA, A. HIGASHIYA, K. TAMASAKU, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, S. YEO, S.-I. LEE, F. IGA, T. TAKABATAKE and S. SUGA, “Different Evolution of Intrinsic Gap in Strongly Correlated SmB₆ in Contrast to YbB₁₂,” *New J. Phys.* **15**, 043042 (12 pages) (2013).
- V. GURITANU, P. WISSGOTT, T. WEIG, H. WINKLER, J. SICHELSCHMIDT, M. SCHEFFLER, A. PROKOFIEV, S. KIMURA, T. IIZUKA, A. M. STRYDOM, M. DRESSEL, F. STEGLICH, K. HELD and S. PASCHEN, “Anisotropic Optical Conductivity of the Putative Kondo Insulator CeRu₄Sn₆,” *Phys. Rev. B* **87**, 115129 (5 pages) (2013).
- M. HOSAKA, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA, C. SZWAJ, M. LE PARQUIER, C. EVAIN, S. BIELAWSKI, M. ADACHI, H. ZEN, T. TANIKAWA, S. KIMURA, M. KATOH, M. SHIMADA and T. TAKAHASHI, “Saturation of the Laser-Induced Narrowband Coherent Synchrotron Radiation Process: Experimental Observation at a Storage Ring,” *Phys. Rev. S. T. Accel. Beams* **16**, 020701 (8 pages) (2013).
- J. SICHELSCHMIDT, A. HERZOG, H. S. JEEVAN, C. GEIBEL, F. STEGLICH, T. IIZUKA and S. KIMURA, “Far-Infrared Optical Conductivity of CeCu₂Si₂,” *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 065602 (4 pages) (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- K. IMURA, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, S. KIMURA, M. KANEKO, T. ITO, Y. NISHI, N. K. SATO and H. S. SUZUKI, “Angle Resolved Photoemission Spectroscopy on Mixed-Valent Sm_{1-x}Y₃S,” *J. Korean Phys. Soc.* **62**, 2028–2032 (2013).
- P. THOMA, A. SCHEURING, S. WÜNSCH, K. IL'IN, A. SEMENOV, H.-W. HÜBERS, V. JUDIN, A.-S. MÜLLER, N. SMALE, M. ADACHI, S. TANAKA, S. KIMURA, M. KATOH, N. YAMAMOTO, M. HOSAKA, E. ROUSSEL, C. SZWAJ, S. BIELAWSKI and M. SIEGEL, “High-Speed Y-Ba-Cu-O Direct Detection System for Monitoring Picosecond THz Pulses,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Tech.* **3**, 81–86 (2013).

B-3) 総説, 著書

S. KIMURA and H. OKAMURA, "Infrared and Terahertz Spectroscopy of Strongly Correlated Electron Systems under Extreme Conditions," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021004 (28 pages) (2013).

木村真一, 「インジウム化セリウムの磁性・非磁性境界の電子構造」, 「高温超伝導現象と用途開発最前線」エヌ・ティー・エス, pp. 460–466 (2013).

B-4) 招待講演

T. HAJIRI, T. ITO, R. NIWA, S. HIRATE, M. MATSUNAMI, B. H. MIN, Y. S. KWON and S. KIMURA, "Polarization-dependent three-dimensional ARPES study on $\text{Li}_{1+x}\text{FeAs}$ ($x = 0, 0.2$)," EMN Workshop on Iron-based Superconductors, Houston (U.S.A.), January 2013.

S. KIMURA, "Generation and Applications of THz Coherent Synchrotron Radiation," International Symposium on Advanced Synchrotron Light and Material Sciences, Tosu (Japan), March 2013.

S. KIMURA, "Infrared and Terahertz Synchrotron Radiation," 2nd International Henry Moseley School and Workshop on X-ray Science, Turunç (Turkey), June 2013.

S. KIMURA, "IR and THz SR in Japan," German Science Days in Kyoto, Workshop 7 "Use of Accelerator-Based Photon Sources: Present Status and Perspectives," Kyoto (Japan), October, 2013.

木村真一, 「UVSOR-III における真空紫外物性研究の現状と将来」物性研短期研究会「真空紫外・軟X線放射光物性研究の将来」, 柏, 2013年5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

- 8th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Member of International Advisory Committee (Long Island, U.S.A., September 2015).
- The 1st Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2014, Member of Steering Committee (Yokohama, Japan, April 2014).
- 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, 2013-2014).

(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

東京大学物性研究所, 嘱託研究員, 1995年4月-.

B-10) 競争的資金

文部科学省国家課題対応型研究開発推進事業「光・量子融合連携研究開発プログラム」, 「レーザー・放射光融合による光エネルギー変換機構の解明」, 「コヒーレント・テラヘルツ放射光, 逆光電子分光法による光ダイナミクス研究」, 木村真一 (2013年-2017年).

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).

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として, 放射光を使った角度分解光電子分光と赤外・テラヘルツ分光を推進し, いくつかの成果が得られた。これまでにやり残したことの1つとして, スピン・軌道・運動量を分解した電子構造の完全実験を可能にするビー

ムラインの開発を今後1 2年で行っていく。また、テラヘルツポンプ・光電子プローブ分光の開発を進める。さらに、研究分野を物質科学・分子科学のみならず、生命科学へも展開していきたい。

*) 2013 年 7 月 1 日大阪大学大学院生命機能研究科教授

光化学測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

繁 政 英 治（准教授）（1999年5月1日着任）

A-1) 専門領域：軟X線分子分光，光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 内殻電子励起ダイナミクスの研究
- b) 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
- c) 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
- d) 発光分光法による短波長強レーザー場中の原子分子過程の研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 我々の専用ビームライン BL6U は、40 ~ 400 eV の光エネルギー範囲において、分解能 10000 以上かつ光強度 10^{10} 光子数 / 秒以上の性能を有しており、低エネルギー領域における世界最先端ビームラインの一つである。2009年初秋以降、気体の高分解能電子分光を行うための実験装置の整備、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、原子や分子の内殻電子励起状態や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。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を協力研究として進めている。
- b) 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格段に深まった。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。
- c) 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。
- d) 日本のX線自由電子レーザー（XFEL）、SACLA の試験加速器として SPring-8 サイトに建設された SCSS において、極端紫外領域の強レーザー光に曝された原子分子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来た。SCSS の運転停止・移設に伴い、SACLA での発光分光実験を行っている。SACLA の利用研究として、Kr 原子に XFEL を集光照射し、二つの 1s 電子を剥ぎ取った、中空原子（内殻二正孔状態）の観測に世界に先駆けて成功した。今後も、二光子吸収など、X線領域における非線形過程の直接観測を目指した実験研究を進める。

B-1) 学術論文

H. IWAYAMA, N. SISOURAT, P. LABLANQUIE, F. PENENT, J. PALAUDOUX, L. ANDRIC, J. H. D. ELAND, K. BUČAR, M. ŽITNIK, Y. VELKOV, Y. HIKOSAKA, M. NAKANO and E. SHIGEMASA, "A Local Chemical Environment Effect in Site-Specific Auger Spectra of Ethyl Trifluoroacetate," *J. Chem. Phys.* **138**, 024306 (6 pages) (2013).

S.-M. HUTTULA, P. LABLANQUIE, L. ANDRIC, J. PALAUDOUX, M. HUTTULA, S. SHEINERMAN, E. SHIGEMASA, Y. HIKOSAKA, K. ITO and F. PENENT, “Decay of a 2p Inner-Shell Hole in an Ar⁺ Ion,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 113002 (5 pages) (2013).

M. NAKANO, F. PENENT, M. TASHIRO, T. P. GROZDANOV, M. ŽITNIK, S. CARNIATO, P. SELLES, L. ANDRIC, P. LABLANQUIE, J. PALAUDOUX, E. SHIGEMASA, H. IWAYAMA, Y. HIKOSAKA, K. SOEJIMA, I. H. SUZUKI, N. KOUCHI and K. ITO, “Single Photon K⁻² and K⁻¹K⁻¹ Double Core Ionization in C₂H_{2n} (n = 1–3), CO, and N₂ as a Potential New Tool for Chemical Analysis,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 163001 (5 pages) (2013).

M. N. PIANCASTELLI, R. GUILLEMIN, M. SIMON, H. IWAYAMA and E. SHIGEMASA, “Ultrafast Dynamics in C 1s Core-Excited CF₄ Revealed by Two-Dimensional Resonant Auger Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **138**, 234305 (5 pages) (2013).

K. TAMASAKU, M. NAGASONO, H. IWAYAMA, E. SHIGEMASA, Y. INUBUSHI, T. TANAKA, K. TONO, T. TOGASHI, T. SATO, T. KATAYAMA, T. KAMESHIMA, T. HATSUL, M. YABASHI and T. ISHIKAWA, “Double Core-Hole Creation by Sequential Attosecond Photoionization,” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 043001 (5 pages) (2013).

M. YABASHI, H. TANAKA, T. TANAKA, H. TOMIZAWA, T. TOGASHI, M. NAGASONO, T. ISHIKAWA, J. R. HARRIES, Y. HIKOSAKA, A. HISHIKAWA, K. NAGAYA, N. SAITO, E. SHIGEMASA and K. UEDA, “Compact XFEL and AMO Sciences: SACLA and SCSS,” *J. Phys. B* **46**, 164001 (19 pages) (2013).

Y. HIKOSAKA, M. FUSHITANI, A. MATSUDA, T. ENDO, Y. TOIDA, E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, K. TONO, T. TOGASHI, M. YABASHI, T. ISHIKAWA and A. HISHIKAWA, “Resonances in Three-Photon Double Ionization of Ar in Intense Extreme-Ultraviolet Free-Electron Laser Fields Studied by Shot-by-Shot Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **88**, 023421 (6 pages) (2013).

E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, H. IWAYAMA, J. R. HARRIES and L. ISHIKAWA (OKIHARA), “Resonance-Enhanced Three-Photon Single Ionization of Ne by Ultrashort Extreme-Ultraviolet Pulses,” *J. Phys. B* **46**, 164020 (5 pages) (2013).

J. R. HARRIES, M. NAGASONO, H. IWAYAMA and E. SHIGEMASA, “Towards Coherent Control of SASE Pulses Using Propagation through Helium Gas at Wavelengths Corresponding to Double Excitation,” *J. Phys. B* **46**, 164021 (5 pages) (2013).

H. IWAYAMA, K. NAGAYA, M. YAO, X. J. LIU, G. PRÜMPER, K. MOTOMURA, K. UEDA, N. SAITO, A. RUDENKO, L. FOUCHAR, M. NAGASONO, A. HIGASHIYA, M. YABASHI, T. ISHIKAWA, H. OHASHI and H. KIMURA, “Frustration of Photoionization of Ar Nanoplasma Produced by Extreme Ultraviolet FEL Pulses,” *J. Phys. B* **46**, 164019 (6 pages) (2013).

M. NAKANO, P. SELLES, P. LABLANQUIE, Y. HIKOSAKA, F. PENENT, E. SHIGEMASA, K. ITO and S. CARNIATO, “Near-Edge X-Ray Absorption Fine Structures Revealed in Core Ionization Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **111**, 123001 (5 pages) (2013).

B-4) 招待講演

H. IWAYAMA, “Collective spontaneous emission of He gas irradiated by intense EUV-FEL pulses,” Intense Field, Short Wavelength Atomic and Molecular Processes-2, Xi’an (China), July 2013.

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).

SR106 (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AOFSSR (放射光研究アジア - オセアニアフォーラム)プログラム委員 (2007).

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

第24回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2010).

第25回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2011).

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共同利用施設専門委員 (2005–2006).

(財)高輝度光科学研究センター利用研究課題選定委員会選定委員 (2007–2009, 2013–).

(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 (2011–2012).

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, Elsevier, Guest Editor (2010).

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 (2010–2012). (岩山洋士)

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎光科学」2013年12月3日–6日.

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), 「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継続し, 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する。これにより, 内殻電子励起状態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。これにより, 短波長領域での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ニクスの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー，非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特に近年のマイクロ固体フォトニクス [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，新たなフォトニクス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 1.5 サイクル中赤外光からのコヒーレント軟 X 線（波長：~5 nm）・アト秒（200~300 as）発生などをマイクロ固体フォトニクスで実証した。特に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，さらには世界ではじめての自動車エンジン搭載，走行実験に成功した。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

K. FURUI, J. HAYASHI, T. OKADA, N. NAKATSUKA, T. TAIRA, T. HORI and F. AKAMATSU, “Study on Laser Induced Ignition for Methane-Air Mixtures with Pico-Second Pulse Duration Laser,” *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. B* **78**, 2004–2014 (2012). (in Japanese)

M. HEMMER, A. THAI, M. BAUDISCH, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and J. BIEGERT, “18- μ J Energy, 160-kHz Repetition Rate, 250-MW Peak Power Mid-IR OPCPA,” *Chin. Opt. Lett.* **11**, 013202 (3 pages) (2013).

V. KEMLIN, D. JEGOUSO, J. DEBRAY, P. SEGONDS, B. BOULANGER, B. MENAERT, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Widely Tunable Optical Parametric Oscillator in a 5 mm-Thick 5%MgO:PPLN Partial Cylinder,” *Opt. Lett.* **38**, 860–862 (2013).

M. TSUNEKANE, N. PAVEL and T. TAIRA, “Simultaneously 3-Point Ignitable, Nd:YAG/Cr:YAG Ceramic Micro-Lasers,” *Rev. Laser Eng.* **41**, 119–124 (2013). (in Japanese)

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “High Peak Power, Passively Q-Switched Yb:YAG/Cr:YAG Micro-Lasers,” *IEEE J. Quantum Electron.* **49**, 454–461 (2013).

Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA, “Orientation Control of Micro-Domains in Anisotropic Laser Ceramics,” *Opt. Mater. Express* **3**, 829–841 (2013).

R. BHANDARI and T. TAIRA, “Palm-Top Size Megawatt Peak Power Ultraviolet Microlaser,” *Opt. Eng.* **52**, 076102 (6 pages) (2013).

R. BHANDARI, N. TSUJI, T. SUZUKI, M. NISHIFUJI and T. TAIRA, “Efficient Second to Ninth Harmonic Generation Using Megawatt Peak Power Microchip Laser,” *Opt. Express* **21**, 28849–28855 (2013).

V. KEMLIN, D. JEGOUSO, J. DEBRAY, E. BOURSIER, P. SEGONDS, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA, G. MENNERAT, J. MELKONIAN and A. GODARD, “Dual-Wavelength Source from 5%MgO:PPLN Cylinders for the Characterization of Nonlinear Infrared Crystals,” *Opt. Express* **21**, 28886–28891 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SATO and T. TAIRA, “Fundamental Sciences in Orientation Control Process for Anisotropic Laser Ceramics,” *8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS8)* (2012).

R. BHANDARI and T. TAIRA, “Megawatt Peak Power UV Microlaser,” *SPIE Photonics West, San Francisco*, 8604-4 (2013).

T. TAIRA, “Laser Ignition,” *Session A, Joint Plenary Sessions, OPTICS & PHOTONICS International Congress 2013 (OPIC '13)* (2013).

R. BHANDARI and T. TAIRA, “High Repetition Rate MW Peak Power Green Microchip Laser,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC'13), OPIC'13, LDC/LIC1-3* (2013).

M. HEMMER, A. THAI, M. BAUDISCH, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and J. BIEGERT, “3.1 μ m Wavelength, 19 μ J Energy, 160 kHz Repetition Rate OPCPA for Strong-Field Physics,” *The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'13), OPIC'13, ALPS1-4* (2013).

- Y. SATO and T. TAIRA**, “Temperature Dependence of the Pump Absorption Efficiency under Hot-Band Pumping of Nd:YAG,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC2-2 (2013).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Ignition Lasers Operating for Wide Temperature Range,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC2-3 (2013).
- A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Pulse Energy Increase by Emission Cross-Section Control in Passively Q-Switched Nd:YVO₄/Cr⁴⁺:YAG laser,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC2-4 (2013).
- T. TAIRA, S. MORISHIMA, K. KANEHARA, N. TAGUCHI, A. SUGIURA and M. TSUNEKANE**, “World First Laser Ignited Gasoline Engine Vehicle,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC3-1 (2013).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Yb:YAG/Cr:YAG Passively Q-Switched Microlaser for Ignition,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC4-4 (2013).
- J. HAYASHI, N. NAKATSUKA, K. FURUI, T. OKADA, T. TAIRA and F. AKAMATSU**, “Characteristics of Laser Ignition in Methane/Air Premixed Gas with Pico-Second Pulse Duration Laser,” *The 1st Laser Ignition Conference (LIC’13), OPIC’13*, LIC8-5 (2013).
- R. BHANDARI, N. TSUJI, T. SUZUKI, M. NISHIFUJI and T. TAIRA**, “118 nm VUV Generation Using Microchip Laser,” *CLEO/Europe-IQEC 2013*, CA-1.1 (2013).
- A. THAI, M. BAUDISCH, M. HEMMER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and J. BIEGERT**, “250 MW Peak Power Ultrafast Mid-IR OPCPA,” *CLEO/Europe-IQEC 2013*, CF/IE-9.6 (2013).
- T. TAIRA**, “Impact of Giant Microphotonics at Pulse Gap,” *Pacific-Rim Laser Damage 2013*, 8786-18 (2013).
- M. HEMMER, A. THAI, M. BAUDISH, F. SILVA, D. R. AUSTIN, H. ISHIZUKI, T. TAIRA, A. COUAIRO, D. FACCIO and J. BIEGERT**, “High Average Power Few-Cycle Pulses in the Mid-IR, Self-Compression and Continuum Generation,” *CLEO 2013*, CM2L.3 (2013).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “High Repetition Rate MW Peak Power at 532 nm Using Microchip Laser,” *CLEO 2013*, SJW2A.26 (2013).
- A. KAUSAS and T. TAIRA**, “Pulse Energy Increase by Emission Cross-Section Control in Passively Q-Switched Nd:YVO₄/Cr⁴⁺:YAG Laser,” *CLEO 2013*, CTh4I.3 (2013).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Discussions on the Pump Absorption Efficiency Under Hot-Band Pumping of Nd:YAG,” *CLEO 2013*, CTh4I.5 (2013).
- R. BHANDARI, N. TSUJI, T. SUZUKI, M. NISHIFUJI and T. TAIRA**, “Efficient Second to Ninth Harmonic Generation Using Megawatt Peak Power Microchip Laser,” *2013 Nonlinear Optics (NLO)*, NM1A.4 (2013).
- V. KEMLIN, D. JEGOUSO, J. DEBRAY, E. BOURSIER, P. SEGONDS, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and G. MENNERAT**, “Widely and Independently Tunable Cylindrical OPOs for Difference Frequency Generation Experiments,” *2013 Nonlinear Optics (NLO)*, NTu2B.1 (2013).
- T. TAIRA and H. ISHIZUKI**, “Large-Aparture PPMgLN for High Energy Parametric Process,” *2013 Nonlinear Optics (NLO)*, NTu2B.3 (2013).
- M. ARZAKANTSYAN, J. AKIYAMA, Y. SATO and T. TAIRA**, “Optical Characterization of Yb Doped Fluorapatite Anisotropic Ceramics,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM1A.4 (2013).
- H. ISHIZUKI and T. TAIRA**, “Characterization of 8 mol% Mg-Doped Congruent LiTaO₃ for High-Energy Quasi-Phase Matching Device,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM4A.15 (2013).

- Y. SATO and T. TAIRA**, “Accurate Interferometric Evaluation of Thermo-Mechanical and -Optical Properties of YAG, YVO₄, and GdVO₄,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM4A.16 (2013).
- S. ILAS, A. SZEMJONOV, P. LOISEAU, G. AKA and T. TAIRA**, “Growth and Characterization of YAl₃(BO₃)₄ Single Crystals,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM4A.19 (2013).
- M. TSUNEKANE and T. TAIRA**, “Compact and Wide Temperature Acceptance of VCSEL-Pumped Micro-Laser for Laser Ignition,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, ATu3A.58 (2013).
- V. KEMLIN, D. JEGOUSO, J. DEBRAY, E. BOURSIER, P. SEGONDS, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and G. MENNERAT**, “All-Parametric Dual-Wavelength Source for Difference Frequency Generation Experiments,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, MW3B.10 (2013).
- M. BAUDISCH, A. THAI, M. HEMMER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and J. BIEGERT**, “5-Cycle, 160-kHz, 20-μJ Mid-IR OPCPA,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AF1A.7 (2013).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “Megawatt Peak Power, kHz Repetition Rate at 532 nm Using [100]-Cut Nd:YAG Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AF2A.8 (2013).
- T. TAIRA**, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignition,” *International Workshop on Luminescent Materials 2013 (LumiMat'13)*, I-3 (2013).
- Y. SATO and T. TAIRA**, “Micro Domain Control for Anisotropic Laser Ceramics,” *International Workshop on Luminescent Materials 2013 (LumiMat'13)*, I-4 (2013).
- M. ARZAKANTSYAN and T. TAIRA**, “Fabrication of Yb:FAP Anisotropic Ceramics,” *9th Laser Ceramics Symposium (2013 LCS)*, E-2 (2013).
- T. TAIRA**, “Giant Micro-Photonics for Energy,” *Optics & Photonics Taiwan, International Conference 2013 (OPTIC 2013)*, 2013-FRI-S0304-I001 (2013).

B-3) 総説，著書

- 平等拓範, 「レーザー点火」*レーザー研究* **41**, 3 (2013).
- 平等拓範, 「レーザーエンジン点火」*オプトロニクス* **32**, 178–181 (2013).
- 平等拓範, 常包正樹, 金原賢治, 森島信悟, 田口信幸, 杉浦明光, 「7. ジャイアントパルスマイクロレーザーによるエンジン点火の可能性」*プラズマ・核融合学会誌* **89**, 238-241 (2013).
- Y. SATO, J. AKIYAMA, and T. TAIRA**, “Fundamental Investigations in Orientation Control Process for Anisotropic Laser Ceramics,” *Phys. Status Solidi C* **10**, 896–902 (2013).
- 平等拓範, 「先端計測を拓くジャイアントマイクロフォトニクス」*日本結晶成長学会誌* **40**, 175–183 (2013).
- 齊川次郎, 石垣直也, 宇野進吾, 廣木知之, 東條公資, 井戸豊, 平等拓範, 「全固体深紫外パルスレーザーの開発とその応用」*島津評論* **69**, 293-302 (2013).
- R. BHANDARI and T. TAIRA**, “Megawatt Peak Power UV Microlaser,” *Proceedings of SPIE* **8604**, 860405 (6 pages) (2013).

B-4) 招待講演

- M. ITO**, “Director-General of IMS,” Okazaki Conference, Okazaki (Japan), August 2013.
- 古谷博秀, 平等拓範, 赤松史光, 「レーザー点火技術の今後を考える～レーザー技術と燃焼技術の融合～」第50回燃焼シンポジウムワークショップ, 名古屋, 2012年12月.

Y. SATO and T. TAIRA, “Fundamental Sciences in Orientation Control Process for Anisotropic Laser Ceramics,” 8th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications (LCS8), Nizhny Novgorod (Russia), December 2012.

T. TAIRA, “Solid-state photonics toward giant micro-photonics,” Sokendai Asian Winter School “Frontiers in Photo-Molecular Science,” Okazaki (Japan), January 2013.

S. MORISHIMA, K. KANEHARA, M. TSUNEKANE, T. TAIRA, N. TAGUCHI and A. SUGIURA, “Potential of Laser Ignition Technology for Next Generation SI Engines,” 33rd Annual Meeting of The Laser Society of Japan, Himeji (Japan), January 2013.

T. TAIRA, “Closing Remarks: Prospects of Laser Ignition,” 33rd Annual Meeting of The Laser Society of Japan, Himeji (Japan), January 2013.

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Optical-Parametric Oscillation with 0.5J-Class Output Energy Using 10-mm-Thick PPMgLN Device,” 33rd Annual Meeting of The Laser Society of Japan, Himeji (Japan), January 2013.

平等拓範, 「量子の力でエンジンを回す! ~ マイクロチップレーザーが拓く次世代火力発電・自動車エンジン ~」大阪大学技術懇親会「先進光源と産業応用」大阪, 2013年2月.

平等拓範, 「マイクロ固体フォトリソの最前線」日本光学会(応用物理学会)光波シンセシス研究グループ研究会「未来を切り開く最先端フォトリソ研究」仙台, 2013年2月.

平等拓範, 「レーザー点火プラグ——ジャイアントマイクロフォトリソへの誘い」光産業技術振興協会第4回光材料・応用技術研究会/日本フォトリソ協議会2013年3月定例会, 東京, 2013年3月.

平等拓範, 「第1講 イントロダクション」第13回レーザー学会東京支部研究会「マイクロチップレーザー光源の研究開発とその実用への展開」東京, 2013年3月.

常包正樹, 「第2講 エンジン点火用マイクロチップレーザーの研究開発」第13回レーザー学会東京支部研究会「マイクロチップレーザー光源の研究開発とその実用への展開」東京, 2013年3月.

佐藤庸一, 「第4講 異方性レーザーセラミックス 磁場配向プロセスの理論」第13回レーザー学会東京支部研究会「マイクロチップレーザー光源の研究開発とその実用への展開」東京, 2013年3月.

ラケシュ・バンダリ, 「第5講 マイクロチップレーザーによるメガワットUV発生」第13回レーザー学会東京支部研究会「マイクロチップレーザー光源の研究開発とその実用への展開」東京, 2013年3月.

石月秀貴, 「第6講 10mm厚のPPMgLNからの0.5J級出力OPO」第13回レーザー学会東京支部研究会「マイクロチップレーザー光源の研究開発とその実用への展開」東京, 2013年3月.

平等拓範, 「ジャイアントマイクロフォトリソによるエネルギー変換」電子情報通信学会2013年総合大会, 岐阜, 2013年3月.

R. BHANDARI and T. TAIRA, “High Repetition Rate MW Peak Power Green Microchip Laser,” The 1st Laser Ignition Conference '13 (LIC'13), OPIC '13, Yokohama (Japan), April 2013.

M. HEMMER, A. THAI, M. BAUDISCH, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and J. BIEGERT, “3.1 μ m Wavelength, 19 μ J Energy, 160 kHz Repetition Rate OPCPA for Strong-Field Physics,” The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'13), OPIC '13, Yokohama (Japan), April 2013.

T. TAIRA, “Laser Ignition,” Session A, Joint Plenary Sessions, OPTICS & PHOTONICS International Congress 2013 (OPIC '13), Yokohama (Japan), April 2013.

T. TAIRA, S. MORISHIMA, K. KANEHARA, N. TAGUCHI, A. SUGIURA and M. TSUNEKANE, “World First Laser Ignited Gasoline Engine Vehicle,” The 1st Laser Ignition Conference '13 (LIC'13), OPIC '13, Yokohama (Japan), April 2013.

T. TAIRA, “Impact of Giant Microphotonics at Pulse Gap,” Pacific-Rim Laser Damage 2013, Shanghai (China), May 2013.

M. HEMMER, A. THAI, M. BAUDISH, F. SILVA, D. R. AUSTIN, H. ISKIZUKI, T. TAIRA, A. COUAIRO, D. FACCIO and J. BIEGERT, “High Average Power Few-Cycle Pulses in the Mid-IR, Self-Compression and Continuum Generation,” CLEO 2013, San Jose (U.S.A.), June 2013.

平等拓範,「ジャイアントマイクロフォトンクスにより拓かれる先端計測」日本学術振興会結晶成長の科学と技術第161委員会第82回研究会プログラム「先端計測を拓く結晶材料」東京, 2013年7月.

平等拓範,「マイクロチップレーザーが拓く次世代応用～分子を加工して省エネからモノづくりまで～」名古屋国際見本市委員会 TECH Biz EXPO 2013, 名古屋, 2013年10月.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignition,” International Workshop on Luminescent Materials 2013 (LumiMat'13), Kyoto (Japan), November 2013.

Y. SATO and T. TAIRA, “Micro Domain Control for Anisotropic Laser Ceramics,” International Workshop on Luminescent Materials 2013 (LumiMat'13), Kyoto (Japan), November 2013.

T. TAIRA, “Laser Ignitions Toward Giant Micro-Photonics,” ENSCP, Paris (France), November 2013.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for Energy,” Optics & Photonics Taiwan, International Conference 2013 (OPTIC 2013), Zhongli (Taiwan), December 2013.

T. TAIRA, “High Energy Mid-IR Generation by Using Large-Aperture PPMgLN,” National Chiao Tung University, Hsinchu (Taiwan), December 2013.

B-5) 特許出願

特願 2013-011649,「光学材料及びその製造方法」平等拓範, 秋山 順(自然科学研究機構)2013年.

特願 2013-013865,「姿勢調整装置」水谷伸雄, バンダリ ラケシュ, 平等拓範(自然科学研究機構)2013年.

特願 2013-063230,「半導体レーザー励起固体レーザー装置を利用する車載式点火装置」常包正樹, 平等拓範, 金原賢治(自然科学研究機構),(株)日本自動車部品総合研究所,(株)デンソー)2013年.

B-6) 受賞, 表彰

齋川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞(1998).

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).

平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞(1999).

平等拓範, 他, 第51回(社)日本金属学会金属組織写真奨励賞(2001).

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞(2001).

平等拓範, 他,(社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞(2002).

平等拓範, 文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者)(2004).

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

齋川次郎, 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).
石月秀貴, 平等拓範, 第37回(社)レーザー学会業績賞(進歩賞)(2013).

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 (2011-2013), 事前書面審査 (2013-2016).
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).
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 (2008-2012).
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 (2008-2012), 実行委員 (2012-).
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 (2009-2015).
科学技術交流財団「ジャイアントマイクロフォトニクス」研究会座長 (2009-2011).
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 (2009-2012).
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).
科学技術交流財団「ジャイアントマイクロフォトニクスIII」研究会座長 (2013-2015).

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共同統括議長 (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 (2012-2015).

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).

OSA, 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 (2011–2012).

Optics & Photonics International Congress 2012 (OPIC2012), Advanced Laser & Photon Source (ALPS 12), 国際会議実行委員会およびプログラム委員会委員 (2011–2012).

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

Laser Damage of SPIE, プログラム委員 (2011–2012).

(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 (2011–2012).

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

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).

International Workshop on Holography and Related Technologies 2013 (IWH 2013), 国際会議プログラム委員会委員 (2013).

Optics & Photonics International Congress 2014 (OPIC2014), 国際会議組織委員会委員 (2013–2014).

9th Laser Ceramics Symposium (LCS): International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications, 国際会議諮問委員 (2013).

SPIE Photonics Europe 2014 —Laser Sources and Applications (EPE111), 国際会議委員会共同議長 (2013–2014).

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–), 幹事 (2008–).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2011–2013).

日本学術振興会生体ひかりイメージング技術と応用第185委員会委員 (2011–2014).

学会誌編集委員

Journal of Optical Materials, ELSEVIER, 編集委員会委員 (2010–2013).

Journal of Optical Materials Express, The Optical Society (OSA), シニア編集委員会委員 (2010–2016).

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 (2008–2011).

日本原子力研究開発機構任期付研究員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，2013年．

仏国国立パリ高等化学学校 (ENSCP—Chimie Paris Tech) 客員教授，2013年．

B-9) 学位授与

KONG, Weipeng, 「Edge-pumped Yb:YAG ceramics microchip laser for high-power mode control」, 2013年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

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

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

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

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

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

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

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

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

科学技術振興機構産学共同シーズイノベーション化事業，育成ステージ，「車載型マイクロレーザー点火エンジンの低燃費・高出
力特性の実証研究」研究リーダー，平等拓範(シーズ育成プロデューサ (株)日本自動車部品総合研究所)(2008年-2011年)．

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

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発プログラム(機器開発タイプ)「次世代質量イメージングのためのUVマイ
クロチップレーザーを用いた計測システムの開発」平等拓範(2010年-2013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-2012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)．

科研費基盤研究(C)，「大口径広帯域擬似位相整合デバイスを用いた高出力超短パルス発生の研究」石月秀貴(2013年
-2015年)．

NEDO，「高性能ジャイアントパルスマイクロチップレーザー(GP-MCL)の開発」再委託(研究代表 リコー)(2013年-2014年)．

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発プログラム(実証・実用化タイプ)「次世代質量イメージング用UVマイク
ロチップレーザー」の実用実証化」平等拓範(2013年-2015年)．

B-11) 産学連携

(株)ロンボン研究所,「マイクロ固体フォトニクスの基礎研究」平等拓範(2013年).

(株)リコー,「高出力レーザー光源の研究」平等拓範(2013年).

(株)デンソー,「高輝度マイクロチップレーザー励起光学系の研究」平等拓範(2013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，2 μm から 20 μm まで波長帯域の広がった超短光パルスのスペクトル情報を失わずに，可視光領域に波長変換することに成功した。この波長変換によって，中赤外スペクトルの情報を，可視光用検出器を使って計測することができるので，この技術によって，高速な赤外分光を行うことが可能となる。
- b) 前述の広帯域中赤外光パルスの光電場波形を直接計測する手法を開発した。光電場波形を計測する手法としては，電気光学サンプリング法が有名だが，現在のところ，テラヘルツ領域など，周波数の低い光についてしか適応できなかった。本研究では，電気光学サンプリング法と周波数分解光ゲート法とを組み合わせることによって，原理的には，測定できる周波数に制限のない方法を確立した。具体的には，前述の 6.9 fs のパルスについて，上記の手法を適応させ，光電場の振動する様子を直接的に観測することに成功した。この手法はプレスリリースされ，新聞にも掲載された。
- 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フッ化物ファイバーをレーザー媒質として，50 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いため，長波長への波長変換に適していると同時に，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

Y. NOMURA, H. SHIRAI and T. FUJI, “Frequency-Resolved Optical Gating Capable of Carrier-Envelope Phase Determination,” *Nat. Commun.* **4**, 2820 (11 pages) (2013).

Y. NOMURA, Y.-T. WANG, T. KOZAI, H. SHIRAI, A. YABUSHITA, C. W. LUO, S. NAKANISHI and T. FUJI, “Single-Shot Detection of Mid-Infrared Spectra by Chirped-Pulse Upconversion with Four-Wave Difference Frequency Generation in Gases,” *Opt. Express* **21**, 18249–18254 (2013).

T. FUJI and Y. NOMURA, “Generation of Phase-Stable Sub-Cycle Mid-Infrared Pulses from Filamentation in Nitrogen,” *Appl. Sci.* **3**, 122–138 (2013).

M. YEUNG, B. DROMEY, D. ADAMS, S. COUSENS, R. HÖRLEIN, Y. NOMURA, G. D. TSAKIRIS and M. ZEPF, “Beaming of High-Order Harmonics Generated from Laser–Plasma Interactions,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 165002 (5 pages) (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NOMURA and T. FUJI, “Coherent control of mid-infrared pulse generation by using four-wave mixing through filamentation,” *UFO IX*, Tu3.6 (2013).

T. FUJI, Y. NOMURA, Y.-T. WANG, A. YABUSHITA and C.-W. LUO, “Single-shot detection of mid-infrared spectra by chirped-pulse upconversion with four-wave difference frequency generation in gases,” *CLEO/Europe-IQEC 2013 (Munich, Germany)*, CF/IE-12.3 (2013).

T. FUJI, Y. NOMURA, Y.-T. WANG, A. YABUSHITA and C.-W. LUO, “Carrier-envelope phase of ultrashort pulses generated by optical rectification process,” *CLEO/Europe-IQEC 2013 (Munich, Germany)*, CF/IE-P.38 (2013).

T. FUJI and Y. NOMURA, “Pulse characterization with absolute carrier-envelope phase value,” *CLEO-PR & OECC/PS 2013 (Kyoto, Japan)*, WB3-3 (2013).

T. FUJI, Y. NOMURA, Y.-T. WANG, A. YABUSHITA, C.-W. LUO, T. KOHZAI and S. NAKANISHI, “Chirped pulse upconversion of mid-infrared pulses with four-wave difference frequency generation in gases,” *CLEO-PR & OECC/PS 2013 (Kyoto, Japan)*, TuC1-5 (2013).

T. FUJI and Y. NOMURA, “Complete waveform characterization of ultrashort pulses,” *CLEO: Science and Innovations 2013 (San Jose, CA, U.S.A.)*, CW1H.8 (2013).

T. FUJI, Y. NOMURA, Y.-T. WANG, A. YABUSHITA and C.-W. LUO, “Mid-infrared chirped-pulse upconversion with four-wave difference frequency generation in gases,” *CLEO: Science and Innovations 2013 (San Jose, CA, U.S.A.)*, JM4K.4 (2013).

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,” *EPJ Web of Conferences* **41**, 11003 (2013)

T. FUJI, Y. NOMURA, H. SHIRAI and N. TSURUMACHI, “Frequency-resolved optical gating with electro-optic sampling,” *EPJ Web of Conferences* **41**, 12001 (2013).

B-4) 招待講演

T. FUJI and Y. NOMURA, “Generation of ultrabroadband infrared continuum by using four-wave mixing through filamentation,” Short Pulse Strong Field Laser Physics International Symposium Honoring See Leang Chin, Quebec City (Canada), May 2013.

T. FUJI and Y. NOMURA, “Coherent control of mid-infrared pulse generation by using four-wave mixing through filamentation,” Fundamentals and Applications of Laser Filaments, Okazaki (Japan), April 2013.

野村雄高,「新しい赤外コヒーレント光源の開発」日本分光学会先端レーザー分光部会研究会, 岡崎, 2013年 2月.

藤 貴夫,「超短光パルスの測定方法」JP-NetS2013, 福井, 2013年 9月.

B-5) 特許出願

特願 2013-027042,「赤外光スペクトル計測装置及び方法」藤 貴夫,野村雄高(自然科学研究機構)2013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).

HILAS 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).

HILAS 国際会議プログラム委員(2014).

CLEO/USA2014国際会議プログラム委員(2014).

B-10) 競争的資金

(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,「ソ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).

科研費若手研究(B),「中赤外領域における高繰り返しフェムト秒パルス光源の開発」野村雄高(2013年-2014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高速な赤外分光に応用することができた。ファイバーレーザーの開発では、1.8 μm を中心波長とした 50 fs のパルスを発振器から直接発生させることに成功した。今後は、これらの光源や分光法の特徴をいかし、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線磁気円二色性や紫外光電子磁気円二色性光電子顕微鏡などの分光学的手法を用いた磁性薄膜の表面磁性解析
- b) X線吸収微細構造法を用いた固体の熱的性質
- c) 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、W(110) 上に成長させた Co 薄膜の磁性を XMCD, XMLD (X線磁気線二色性) 法によって検討し、Co として極めて珍しい反強磁性相を見出した。
- b) 硬 X線吸収微細構造 (XAFS) 分光法を用いて、マルテンサイト変態を呈する MnNi 合金における協奏的な Invar/anti-Invar 特性があることを見出した。この結果はプレスリリースを行い、新聞にも掲載された。
- c) 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、3000Pa までの気体存在下で硬 X線光電子分光測定が可能な装置を製作した。実際に燃料電池動作下での光電子分光測定に成功した。

B-1) 学術論文

K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl-phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces," *J. Phys. Chem. C* **117**, 22843–22851 (2013).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, K. NAGASAWA, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827–18834 (2013).

O. SEKIZAWA, T. URUGA, M. TADA, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, "New XAFS Beamline for Structural and Electronic Dynamics of Nanoparticle Catalysts in Fuel Cells under Operating Conditions," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012020 (6 pages) (2013).

K. EGUCHI, Y. TAKAGI, T. NAKAGAWA and T. YOKOYAMA, "Passivating Effect of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)Ag and Si₃N₄/Si(111)-(8×8) Buffer Layers," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012129 (6 pages) (2013).

T. YOKOYAMA and K. EGUCHI, “Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in Mn Alloys,” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 075901 (5 pages) (2013).

B-3) 総説，著書

T. YOKOYAMA and K. EGUCHI, “Anisotropic Thermal Expansion and Cooperative Invar/Anti-Invar Effects in MnNi Alloy,” *Photon Factory Activity Report Part A: Highlights and Facility Report 2012*, pp. 22–23 (2013).

横山利彦，江口敬太郎，「Invar 合金の非熱膨張特性の起源解明」*PF News* **31(3)**, 14–18 (2013).

B-4) 招待講演

T. YOKOYAMA, “Novel Spectroscopic Methodology for Materials Science,” RCMS-IGER Seminar, Nagoya University, Nagoya, November 2013.

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「分子スピンの総括班事務局 (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, 「物性科学概論」2013年.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員教授, 2011年-2013年.

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-.

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費, 「時分割DXAFS-PEEMの開発と固体表面上の光励起 - 電子移動過程の直接観測」上村洋平 (2013年).

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ド分布マッピング」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).

B-11) 産学連携

共同研究, 富士フイルム株式会社, 「無機機能性材料の固体構造解析」横山利彦 (2003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、2011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、2011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行い、燃料電池動作下(湿った酸素中)での硬X線光電子分光測定に世界で初めて成功した。さらなる展開を目指す。

今年度7月から、昨年度に転出した中川剛志助教の後任として、上村洋平助教が着任した。今後、ピコ秒時間分解X線吸収微細構造分光法の開発的研究を進めるために準備中である。

唯 美津木 (准教授) (2008 年 10 月 1 日 ~ 2013 年 3 月 31 日) *)

A-1) 専門領域：錯体化学，触媒化学，物理化学

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) 表面分子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) 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。更に，表面の化学修飾を利用して，固定化した金属種の安定性や選択性を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 錯体の配位子を銑型分子とした表面分子インプリンティング触媒の調製を行った。鈴木カップリング反応の反応特性を調べ，表面分子インプリンティングによる形状選択性の効果を検討した。
- c) Ce 系酸化物をドーブした Ni/SBA-16 触媒を調製し，メタンドライリフォーミング反応の特性と Ce のドーブによる Ni 粒子のシンタリングの違いを明らかにした。
- 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，実膜厚の MEA に対して，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。その解析を通じて，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，第 2 金属の添加による構造速度論の変化を明らかにした。
- e) SPring-8 の X 線ナノビームを用いた in situ 走査型顕微 XAFS，in situ X 線ラミノグラフィー XAFS を立ち上げ，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 粒内部の化学状態の空間分布の計測を行った。

B-1) 学術論文

S. MURATSUGU and M. TADA, "Molecularly Imprinted Ru Complex Catalysts Integrated on Oxide Surfaces," *Acc. Chem. Res.* **46**, 300–311 (2013).

M. WAKI, S. MURATSUGU and M. TADA, "Rate Enhancement for Hexose Sugar Oxidation on an Ethynylpyridine-Functionalized Pt/Al₂O₃ Catalyst with Induced Chirality," *Chem. Commun.* **49**, 7283–7285 (2013). [Inside Back Cover]

S. MURATSUGU, M. H. LIM, T. ITHO, W. THUMRONGPATANARKS, M. KONDO, S. MASAOKA, T. S. A. HOR and M. TADA, "Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO₂ for Selective Alcohol Oxidation," *Dalton Trans.* **42**, 12611–12619 (2013). [Inside Front Cover]

S. ZHANG, S. MURATSUGU, N. ISHIGURO and M. TADA, "Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane," *ACS Catal.* **3**, 1855–1864 (2013).

S. MURATSUGU, Z. WENG and M. TADA, "Surface Functionalization of Supported Mn Clusters to Produce Robust Mn Catalysts for Selective Epoxidation," *ACS Catal.* **3**, 2020–2030 (2013).

S. NAGAMATSU, T. ARAI, M. YAMAMOTO, T. OHKURA, H. OYANAGI, T. ISHIZAKA, H. KAWANAMI, T. URUGA, M. TADA and Y. IWASAWA, "Potential-Dependent Restructuring and Hysteresis in the Structural and Electronic Transformations of Pt/C, Au(Core)-Pt(Shell)/C, and Pd(Core)-Pt(Shell)/C Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Characterized by In Situ X-Ray Absorption Fine Structure," *J. Phys. Chem. C* **117**, 13094–13107 (2013).

N. ISHIGURO, T. SAIDA, T. URUGA, O. SEKIZAWA, K. NAGASAWA, K. NITTA, T. YAMAMOTO, S. OHKOSHI, T. YOKOYAMA and M. TADA, "Structural Kinetics on a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS," *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827–18834 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

O. SEKIZAWA, T. URUGA, M. TADA, K. NITTA, K. KATO, H. TANIDA, K. TAKESHITA, S. TAKAHASHI, M. SANO, H. AOYAGI, A. WATANABE, N. NARIYAMA, H. OHASHI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. FURUKAWA, T. OHATA, T. MATSUSHITA, Y. ISHIZAWA, T. KUDO, H. KIMURA, H. YAMAZAKI, T. TANAKA, T. BIZEN, T. SEIKE, S. GOTO, H. OHNO, M. TAKATA, H. KITAMURA, T. ISHIKAWA, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, "New XAFS Beamline for Structural and Electronic Dynamics of Nanoparticle Catalysts in Fuel Cells under Operating Conditions," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012020 (6 pages) (2013).

T. TSUJI, T. URUGA, K. NITTA, K. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, M. SUZUKI, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, M. TADA, H. OHKOSHI, H. YAMAZAKI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, Y. TERADA, N. NARIYAMA, K. TAKESHITA, A. FUJIWARA, S. GOTO, M. YAMOTO, M. TAKATA and T. ISHIKAWA, "Development of Fast Scanning Microscopic XAFS Measurement System," *J. Phys.: Conf. Ser.* **430**, 012019 (6 pages) (2013).

M. SUZUKI, N. KAWAMURA, M. MIZUMAKI, Y. TERADA, T. URUGA, A. FUJIWARA, H. YAMAZAKI, H. YUMOTO, T. KOYAMA, Y. SENBA, T. TAKEUCHI, H. OHASHI, N. NARIYAMA, K. TAKESHITA, H. KIMURA, T. MATSUSHITA, Y. FURUKAWA, T. OHATA, Y. KONDO, J. ARIAKE, J. RICHTER, P. FONS, O. SEKIZAWA, N. ISHIGURO, M. TADA, S. GOTO, M. YAMAMOTO, M. TAKATA and T. ISHIKAWA, "A Hard X-Ray Nanospectroscopy Station at SPring-8 BL39XU," *J. Phys.: Conf. Ser.* 012017 (4 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

M. TADA, "Hard X-Ray Time-Resolved/Space-Resolved XAFS Analysis for Heterogeneous Metal Catalysts," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021013 (8 pages) (2013).

唯美津木, 「問題 3.19 燃料電池」, 「問題と解説で学ぶ表面科学」, 共立出版, p. 122 (2013).

唯美津木, 石黒 志, 「白金合金カソード触媒の in situ リアルタイム XAFS 構造解析」, 「次世代燃料電池開発の最前線」, シーエムシー出版, p. 148–154 (2013).

唯美津木, 「第 3 節 時間・空間分解 X 線吸収微細構造法による触媒構造解析」, 「触媒の設計・反応制御事例集」, (株) 技術情報協会, p. 727–733 (2013).

邨次 智, 唯美津木, 「位置選択的反応を指向した表面モレキュラーインプリンティング Ru 錯体触媒の創製」, ナノ学会会報 **11**, 71–77 (2013).

才田隆広, 唯美津木, 「固体高分子形燃料電池における電極接合体内部における白金触媒の分布・化学状態の観察」*放射光* **26**, 72–83 (2013).

B-4) 招待講演

唯美津木, 「Ce 系複合酸化物固溶体 - 金属界面でのメタンリフォーミング」分子研研究会, 岡崎, 2013年 1月.

M. TADA, “Surface/Interface-Mediated Catalysis on Oxide-Supported Metal Catalysts,” I²CNER International Workshop Advanced Materials Transformations, Fukuoka, January 2013.

唯美津木, 「表面を媒体とした触媒反応場の構築」日本化学会第93回春季年会特別企画「配位プログラミングの化学——超構造体創製から化学素子への展開」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「放射光 XAFS を利用した燃料電池 MEA の時間分解・空間分解構造解析」日本化学会第93回春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS 解析 応用とその成果」草津, 2013年 3月.

唯美津木, 「固体表面での分子レベル触媒構造の構築とその機能の可視化」日本化学会第93回春季年会(女性化学者奨励賞受賞講演)草津, 2013年 3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).

唯美津木, 第1会日本化学会女性化学者奨励賞 (2013).

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).

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

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

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

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

科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業研究シーズ探索プログラム(物質・機能探索分野)「酵素インスパイアード触媒表面の創製によるテ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,表面モレキュラー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。

*) 2013年4月1日名古屋大学物質科学国際研究センター教授

電子物性研究部門

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，新規な自己ドーブ型有機導体の強磁場 ESR を用いた研究，新規な金属錯体や導電性分子物質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

S. JIN, K. FURUKAWA, M. ADDICOAT, L. CHEN, S. TAKAHASHI, S. IRLE, T. NAKAMURA and D. JIANG, "Large Pore Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks," *Chem. Sci.* **4**, 4505–4511 (2013).

Y. FUNASAKO, T. INAGAKI, T. MOCHIDA, T. SAKURAI, H. OHTA, K. FURUKAWA and T. NAKAMURA, "Organometallic Ionic Liquids from Octamethylferrocenium Cations. Preparation, Thermal Properties, Crystal Structures, and Magnetic Properties," *Dalton Trans.* **42**, 8317–8327 (2013).

S. JIN, X. DING, X. FENG, M. SUPUR, K. FURUKAWA, S. TAKAHASHI, M. ADDICOAT, M. E. EL-KHOULY, T. NAKAMURA, S. IRLE, S. FUKUZUMI, A. NAGAI and D. JIANG, "Charge Dynamics in A Donor–Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions," *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 2017–2021 (2013).

Y. MORINAKA, S. SATO, A. WAKAMIYA, H. NIKAWA, N. MIZOROGI, F. TANABE, M. MURATA, K. KOMATSU, K. FURUKAWA, T. KATO, S. NAGASE, T. AKASAKA and Y. MURATA, "X-Ray Observation of a Helium Atom and Placing a Nitrogen Atom Inside He@C₆₀ and He@C₇₀," *Nat. Commun.* **4**, 1554 (5 pages) (2013).

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, 2013–).

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 (2012).

Asia Pacific EPR/ESR Symposium 2014, Nov. 12th–16th, 2014, Nara, Japan, Program Chair (Program Committee) (2014).

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」2013年前期.

学習院大学大学院理学研究科, 「物性物理学Ⅱ」2013年前期.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「機能物性科学」2013年5月7日–6月18日.

名古屋大学大学院工学研究科, 「応用物理学特論」2013年11月11日–13日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「先端磁気共鳴計測による電子対相関の解明」中村敏和(2013年-2015年).

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ドYNAMIX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”のスピンドYNAMIX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ドESRによるスピンドYNAMIX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ドYNAMIX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。

分子機能研究部門

平 本 昌 宏 (教授) (2008年4月1日着任)

A-1) 専門領域：有機半導体，有機太陽電池，有機エレクトロニクスデバイス

A-2) 研究課題：

- a) 有機半導体の pn 制御の機構解明
- b) ドーピングと第3分子導入との統合による高効率有機薄膜太陽電池の開発
- c) 有機太陽電池用共蒸着膜の結晶化 / 相分離方法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 昨年度までに、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。今年度は、ドーピング機構について詳細に研究した。

ケルビンバンドマッピング法によって、キャリア濃度を正確に評価する方法を確立し、各ドーパントのイオン化率を測定した結果、単独のフラレン (C_{60})、フタロシアニン (H_2Pc) へのドーピングにおいて、ドナーとして働く Cs_2CO_3 が約 10%、アクセプターとして働く MoO_3 が約 2% であることが分かった。この値は、Si 中のドーパントのイオン化率の 100% よりかなり小さく、有機半導体の比誘電率が無機半導体に比べて小さく、正負電荷が分離しにくいことが原因と考えている。さらに、 $C_{60}:H_2Pc$ 共蒸着膜では、 C_{60} 、 H_2Pc 各単独膜に比べて、約 10 倍のキャリアが発生し、イオン化率も 50% から 90% まで増大し、ドーピング増感が起こることを発見した。

- 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、第3分子を共蒸発させ、共蒸着膜の結晶化 / 層分離を行ってルート形成すれば増大できる。

以上の考えに基づき、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行った。 $C_{60}:H_2Pc$ 共蒸着膜に対して応用したところ、無機太陽電池に近い、 $0.25 \mu m$ もの少数キャリア拡散距離を観測した。さらに、 C_{70} とルブレン誘導体、チオフェン誘導体の共蒸着膜にも適用し、本方法の一般性を検証している。

- c) 有機薄膜太陽電池においては、光生成した電子とホールに対するルートを確保するために、共蒸着膜の結晶化 / 相分離を行って縦型超格子状のナノ構造を形成することが効率向上に不可欠である。今年度は、第3共蒸発分子を用いてルート形成する方法を一般化するため、光学顕微鏡で C_{60} と H_2Pc を識別して観測可能な、比較的大きな数 100 nm の幅を持つ縦型超格子構造を作成し、セル特性との関係を探った。今後、超格子幅をナノレベルまで減少させ、どのような有機半導体の組み合わせにも応用できる技術を完成する。

B-1) 学術論文

N. ISHIYAMA, T. YOSHIOKA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Tuning of Barrier Parameters of *n*-Type Schottky Junction in Photovoltaic Co-Deposited Films by Doping," *Appl. Phys. Express* **6**, 012301 (3 pages) (2013).

N. ISHIYAMA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Tandem Organic Solar Cells Formed in Co-Deposited Films by Doping," *Org. Electron.* **14**, 1793–1796 (2013).

M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "*pn*-Homojunction Organic Solar Cells Formed in Phase-Separated Co-Deposited Films," *Appl. Phys. Lett.* **103**, 263303 (4 pages) (2013).

M. KUBO, Y. SHINMURA, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Junction Formation by Doping in H₂Pc:C₆₀ Co-Evaporated Films for Solar Cell Application," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **581**, 13–17 (2013).

T. YOSHIOKA, M. KUBO, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Evaluation of Carrier Concentration by C–V Measurements for *p,n*-Controlled C₆₀ Films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **579**, 1–4 (2013).

T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO, "Effect of Co-Evaporant Induced Crystallization on Needle Growth of Phthalocyanine Thin Films," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **578**, 63–67 (2013).

Y. SHINMURA, M. KUBO, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Improved Photovoltaic Characteristics by MoO₃-Doping to Thick Hole Transporting Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR12 (4 pages) (2013).

K. YOKOYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Double Co-Deposited Layered Organic Photovoltaic Cells with Sensitivity through the Visible to Near-Infrared," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR06 (4 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 嘉治寿彦, 「有機薄膜太陽電池」, 「太陽電池技術ハンドブック」, オーム社(株)第10章 (2013).

嘉治寿彦, 「短絡光電流の増大方法—第3共蒸発分子導入」, 「太陽電池技術ハンドブック」, オーム社(株)第10章細目10 (2013).

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」, *応用物理* **82(6)**, 480–486 (2013).

平本昌宏, 新村祐介, 「フタロシアニン単独薄膜におけるpnホモ接合形成」(研究所シリーズ 分子科学研究所) *O plus E* **35(4)**, 413–417 (2013).

平本昌宏, 「固体型有機太陽電池の開発動向」, 「2013太陽光発電技術大全」, 電子ジャーナル, 第2編第1章第5節 (2013).

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」, *月刊ディスプレイ*, 8月号特集「有機系太陽電池」 **19(8)**, pp. 55–61 (2013).

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」, 「人工光合成——システム構築に向けての最新動向技術——」, 福住俊一監修, シーエムシー出版, 第9.1章, pp. 211–220 (2013).

平本昌宏, 久保雅之, 石山仁大, 「有機薄膜太陽電池のためのバンドギャップサイエンス」, 特集「期待を集める有機光エレクトロニクス」, *月刊オプトロニクス* No. **384**, pp. 50–54 (2013).

嘉治寿彦, 「共蒸発分子誘起結晶化法による有機薄膜太陽電池のドナー: アクセプター混合膜の結晶化」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念寄稿, *Molecular Electronics and Bioelectronics* **24(4)**, 230–235 (2013).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, "Photovoltaic Energy Development—Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells—," Chimie Paristech–IMS 3rd Joint Symposium: "Frontier in Molecular Science Based on Photo and Material," IMS, Okazaki (Japan), February 2013.

M. HIRAMOTO, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells," 7th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, M&BE7, Fukuoka International Congress Center, Fukuoka (Japan,) March 2013.

M. KUBO, "pn-Homojunction Organic Solar Cells Formed in the Thick Phase-Separated Co-Deposited Films by Doping," KJF-ICOME2013 (KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics), Busan (Korea), August 2013.

M. HIRAMOTO, "Bandgap Science for Organic Thin-Film Solar Cells," Global Photovoltaic Conference 2013 (GPVC 2013), The 8th Aseanian Conference on Dye-Sensitized & Organic Solar Cells (DSC-OPV8), Busan (Korea), November 2013.

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」CREST「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」研究領域第1回公開シンポジウム, 豊田工業大学, 名古屋, 2013年1月.

嘉治寿彦,「様々なアクセプタを用いた有機薄膜太陽電池の共蒸発分子誘起結晶化法による光電流向上」電気情報通信学会有機エレクトロニクス研究会(OME)ウイック愛知, 名古屋, 2013年1月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池太陽電池の現状と将来」第14回自然科学研究機構シンポジウム「分子が拓くグリーン未来」学術総合センター(一橋講堂)東京, 2013年3月.

平本昌宏,「バンドギャップサイエンス」第5回有機薄膜太陽電池サテライトミーティング, かながわサイエンスパーク(KSP)西棟701会議室, 川崎, 2013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」近畿化学協会機能性色素部会「次世代の色素・顔料技術, その新たな展開」大阪科学技術センター, 大阪, 2013年5月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の基礎」先導的物質変換領域(ACT-C)第2回領域会議特別講演, 富士ソフトアキバプラザ5階アキバホール, 東京, 2013年6月.

平本昌宏,「共蒸着膜へのドーピングによる有機薄膜太陽電池」CREST有機太陽電池シンポジウム——用途開発と産業展開への道——, 京都大学宇治構内おうばくプラザ・きはだホール, 宇治, 2013年7月.

平本昌宏,「有機薄膜太陽電池の開発」TECH Biz EXPO2013(第3回次世代ものづくり基盤技術産業展)ポートメッセ名古屋, 2013年10月.

平本昌宏,「有機系太陽電池コース」PV Tutorial(SEMI ジャパン)東京市ヶ谷, 2013年10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」文部科学省「革新的ハイパフォーマンス・コンピューティング・インフラ(HPCI)の構築」HPCI戦略分野2「新物質・エネルギー創成」計算物質科学イニシアティブ(CMSI)計算分子科学研究拠点第3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, 京都, 2013年11月.

平本昌宏,「有機半導体のpn制御と有機薄膜太陽電池」2013年度後期物性研究所短期研究会「エネルギーと新材料の物性・物質科学」東京大学物性研究所, 柏, 2013年11月.

嘉治寿彦,「有機薄膜太陽電池のドナー:アクセプター混合層の共蒸発分子誘起結晶化」有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 同志社大学京田辺キャンパス, 京田辺, 2013年9月.

嘉治寿彦,「共蒸発分子誘起結晶化法の研究開発とその有機薄膜太陽電池応用」第4回有機分子・バイオエレクトロニクスの未来を拓く若手研究者討論会, レイクフォレストリゾート, 京都, 2013年9月.

平本昌宏,「有機半導体の基礎, 特に, 有機薄膜太陽電池, pn制御」分子工学特別講演会(京都大学化学研究所)桂キャンパス, 京都, 2013年12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」関西化学フォーラム「次世代太陽電池研究の最前線」関西学院大学神戸三田キャンパス, 三田, 2013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」高分子学会有機エレクトロニクス研究会「有機薄膜太陽電池の研究最前線」東工大蔵前会館, 東京, 2013年12月.

B-6) 受賞, 表彰

嘉治寿彦, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞 (2013).

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).

The 40th International Symposium on Compound Semiconductors (ISCS 2013), Program Committee Member, “Organic Semiconductors and Flexible Materials,” Kobe Convention Center, Kobe, Japan, May 19-23 (2013).

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 (2012-2013). (嘉治寿彦)

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(2013年度))」, 2013年10月29日.

京都大学大学院エネルギー科学研究科, 「先進エネルギー生成学I(修士)」 「先進エネルギー生成学特論I(博士)」客員教授, 2013年度後期.

京都大学大学院工学研究科, 「分子工学特論第三」(修士) 2013年12月9日-10日.

B-9) 学位授与

石山仁大, 「Design of the Energy Structures of Photovoltaic Organic Co-deposited Films by Impurity Doping」, 2013年9月, 博士(理学)

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).

NEDO 「太陽光発電システム未来技術研究開発」, 「超階層ナノ構造を有する高効率有機薄膜太陽電池の研究開発」, 平本昌宏(分担)(2006年度-2009年度).

科学技術振興機構CREST 研究, 「二酸化炭素排出抑制に資する革新的技術の創出」, 「有機薄膜太陽電池の高効率化に関する研究」, 平本昌宏(分担)(2008年度-2009年度).

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-2014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-2018年).

科研費基盤研究(B)「共蒸着膜のpn制御による15%効率有機タンデム太陽電池の開発」平本昌宏(2013年-2015年).

科研費若手研究(B)「共蒸発分子誘起結晶化法の異種材料展開と原理探求」嘉治寿彦(2013年-2014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

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5名(久保, 新村, 菊池, 山品, 安部)を雇用している。2013年は, 嘉治助教, 中尾研究員, 杉原(秘書)と私の4名とあわせ, 9名のグループで研究を行った。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)の推進のために, セル作製と測定をすべて大気にさらさず行うことのできる, 新型蒸着装置を導入した。有機半導体のドーピングによるpn制御技術はほぼ確立できたので, 多くの有機半導体の組み合わせから成る共蒸着膜に対して一般的有効なセル設計方法を開発している。効率向上を実際に示し, 次の段階のプロジェクトにつなげることが必要である。有機半導体を無機半導体なみに取り扱えるレベルに早期に到達することが必要である。

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。来年度より, 博士課程学生1名が参加する予定。

江 東 林 (准教授) (2005 年 5 月 1 日 着任)

A-1) 専門領域：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二次元高分子を合成するための新しい反応を開拓した。アジン結合反応を開拓し，新奇な 共役系二次元高分子の合成に成功した。得られた二次元高分子は，特異な蛍光発光能を示し，ナノチャンネルにおいて水素結合によりゲスト分子とドッキングすることで蛍光が著しく消光されることを見だし，二次元高分子の蛍光センサーとしての可能性を示した（アメリカ化学会誌 *J. Am. Chem. Soc.* 2013）。スクアライン結合で連結した二次元高分子の構築に成功し，優れた光触媒として機能することを見出した（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, hot paper）。フェナジン結合で共役系が二次元的にのびている高分子を合成し，類のない高いキャリア移動度を示すことを突き止めた。ナノチャンネルに電子アクセプターを導入することで，光電変換における二次元高分子の高い潜在性を明らかにした（*Nature Commun.* 2013）。電子ドナーとアクセプターからなる二次元高分子の構築手法を確立し（*Chem. Sci.* 2013），その特異な電荷分離状態や電荷ダイナミクスを解明した（ドイツ化学会誌 *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, cover page）。これらの成果は，二次元高分子という分野を大きく前進させると共に，分野の基礎を築くものとして注目されている。構造を完全に制御した高分子の設計，合成及び機能開拓に新しい道筋を示した（科学新聞，化学工業日報，日経産業新聞，日刊工業新聞，Nanotech Japan トピックス等に記事報道）。
- b) 多孔性共役高分子に関して，蛍光発光性ポリマーの合成に着目した。三次元構造を活かすことで，コア - シェル構造を有する共役高分子の合成に成功した。コアとシェアにそれぞれ構造の異なる共役高分子を導入することにより，強く発光する一連の共役高分子を合成した。興味深いことに，シェアの厚みにより，蛍光発光波長を制御することができ，発光性高分子の新しい構築手法として注目されている。さらに，多孔性媒体としての貯蔵機能を開拓し，超吸着能を有する一連の多孔性共役高分子の合成に成功した。特に，有害物質であるアミン類に対して，何と自分重量の7倍も相当するアミンを吸着することができ，かつ簡単な処理で再利用することができる特徴を持ち合わせている。これは，多孔性物質の貯蔵機能の設計に新しい指針を与えたものとして注目されている。

B-1) 学術論文

S. DALAPATI, S. JIN, J. GAO, Y. XU, A. NAGAI and D. JIANG, “An Azine-Linked Covalent Organic Framework,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17310–17313 (2013).

J. GUO, Y. XU, S. JIN, L. CHEN, T. KAJI, Y. HONSHO, M. A. ADDICOAT, J. KIM, A. SAEKI, H. IHEE, S. SEKI, S. IRLE, M. HIRAMOTO, J. GAO and D. JIANG, “Conjugated Organic Framework with Three-Dimensionally Ordered Stable Polymer with Delocalized π Clouds,” *Nat. Commun.* **4**, 2736 (2013).

S. JIN, K. FURUKAWA, M. ADDICOAT, L. CHEN, S. TAKAHASHI, S. IRLE, T. NAKAMURA and D. JIANG, “Large Pore Donor–Acceptor Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Sci.* **4**, 4505–4511 (2013).

X. CHEN, M. ADDICOAT, S. IRLE, A. NAGAI and D. JIANG, “Control Crystallinity and Porosity of Covalent Organic Frameworks through Managing Interlayer Interactions Based on Self-Complementary π -Electronic Force,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 546–549 (2013).

A. NAGAI, X. CHEN, X. FENG, X. DING, Z. GUO and D. JIANG, “A Squaraine-Linked Covalent Organic Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 3770–3774 (2013). (Hot Paper)

S. JIN, X. DING, X. FENG, M. SUPUR, K. FURUKAWA, S. TAKAHASHI, M. ADDICOAT, M. E. EL-KHOULY, T. NAKAMURA, S. IRLE, S. FUKUZUMI, A. NAGAI and D. JIANG, “Charge Dynamics in a Donor–Acceptor Covalent Organic Framework with Periodically Ordered Bicontinuous Heterojunctions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 2017–2021 (2013). (Inside Cover)

X. FENG, Y. DONG and D. JIANG, “Star-Shaped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks,” *CrystEngComm* **15**, 1508–1511 (2013). (Themed Issue for COFs)

Y. XU, A. NAGAI and D. JIANG, “Core-Shell Conjugated Microporous Polymers: A New Strategy for Exploring Color-Tunable and -Controllable Light Emissions,” *Chem. Commun.* **49**, 1591–1593 (2013). (Inside Cover)

X. LIU, Y. XU, Z. GUO, A. NAGAI and D. JIANG, “Super Absorbent Conjugated Microporous Polymers: A Synergistic Structural Effect on Exceptional Uptake of Amines,” *Chem. Commun.* **49**, 3233–3235 (2013).

B-3) 総説，著書

D. JIANG, S. JIN, Y. XU and X. LIU, “Design, Synthesis, and Functions of Conjugated Microporous Polymers,” in *Nanoporous Materials: Synthesis and Applications*, Taylor & Francis Books, Chapter 2 (2013).

Y. XU, S. JIN, H. XU, A. NAGAI and D. JIANG, “Conjugated Microporous Polymers: Design, Synthesis and Applications Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8012–8031 (2013). (Cover Page)

B-4) 招待講演

D. JIANG, “Covalent Organic Frameworks: Predesignable Molecular Structure and Functional Exploration,” Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Okazaki (Japan), January 2013.

D. JIANG, “Covalent Organic Frameworks: A Versatile Platform for Designing Semiconducting Structures with Inborn Intra- and Intermolecular Orderings,” 2013 MOF young investigator symposium, Shanghai (China), May 2013.

D. JIANG, “Light-Emitting Conjugated Polymers with Microporous Network Architectures,” International Symposium on Aggregation-Induced Emission, Wuhan (China), May 2013.

D. JIANG, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 11th China-Japan Joint Symposium on Conduction and Photoconduction in Organic Solids and Related Phenomena, Changchun (China), September 2013.

D. JIANG, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 9th IUPAC International Symposium on Novel Materials and Their Synthesis, Shanghai (China), October 2013. (Keynote Lecture)

D. JIANG, “Two-Dimensional Polymers as a Novel Functional Material Platform,” The 6th China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Suzhou (China), October 2013.

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).

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, IMS, Okazaki, Jan. 19–21, Organizer (2013).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Soochow University, Changchun, October 25–28, Organizer (2013).

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–2015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ポリマーの謎に迫る。

西村勝之(准教授)(2006年4月1日着任)

A-1) 専門領域：固体核磁気共鳴，構造生命科学

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 NMR による解析
- b) 固体 NMR によるタンパク質構造解析手法開発のための試料調製
- c) 安定同位体非標識試料を対象とした固体 NMR 信号帰属法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミノ酸特異的に安定同位体標識した膜表在性タンパク質ヒト由来 PLC- δ 1 PH ドメイン (hPH) およびその部位特異的変異体について，基質結合に伴う分子内アロステリック相互作用について，溶液 NMR による解析を行った。その結果，hPH 分子内に存在する相互作用ネットワークが，基質結合に伴い再構成されることで，基質結合部位から離れた部位の環境変化を誘起することを発見した。
- b) 固体 NMR による，難溶性，または結晶化タンパク質の立体構造解析手法の確立のため，モデルタンパク質として，大腸菌由来 3 本膜貫通型タンパク質，ウイルス由来 2 本膜貫通型タンパク質，および大腸菌由来水溶性タンパク質の発現系構築，および精製条件の検討を行った。
- c) 有機溶剤に不溶な有機低分子，高分子が多数存在する。これらの試料は構造が不均一な非結晶試料であり，固体 NMR が有効な解析手段である。しかし，安定同位体非標識試料であるため，その構造解析に適用可能な方法は極めて限定的である。このため，これら試料を対象とした固体 NMR による信号帰属法，および分子間の近接原子情報を取得する手法の開発を検討した。

B-1) 学術論文

T. ASAKURA, Y. SUZUKI, K. YAZAWA, A. AOKI, Y. NISHIYAMA, K. NISHIMURA, F. SUZUKI and H. KAJI, “Determination of Accurate ^1H Positions of (Ala-Gly) $_n$ as a Sequential Peptide Model of *Bombyx mori* Silk Fibroin before Spinning (Silk I),” *Macromolecules* **46**, 8046–8050 (2013).

M. TANIO and K. NISHIMURA, “Intramolecular Allosteric Interaction in the Phospholipase C- δ 1 Pleckstrin Homology Domain,” *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1834**, 1034–1043 (2013).

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, 2013–2014).

日本核磁気共鳴学会選挙管理委員 (2005).

学会の組織委員等

The 25th International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems 組織委員, 実行委員 (2013–2016).

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

総合研究大学院大学統合生命科学教育プログラム, 「細胞膜の構造と物質輸送(基礎生体分子科学)」, 2013年11月26日.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「非標識固体試料解析のための固体NMR新規測定法開発」, 西村勝之 (2013年–2015年).

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

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

(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

本年度, ナノプラットフォーム事業により600MHzのNMRを導入頂き, これを機に, 分子材料を対象とした固体NMR解析依頼を頂くようになった。既存の固体NMR測定法の多くは, 選択的安定同位体標識した試料を前提としており, 天然存在比同位体を観測して, 構造解析する手法は極めて限られている。今後, これらの試料を対象とした測定法の開発も行って行きたい。また, 本装置は, グループ所有の装置で測定ができなかった3重共鳴の測定が可能であり, 今後3重共鳴の測定法開発も行って行きたい。

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) 水素結合性ドナーであり，かつ，電子アクセプターでもあるシアナニル酸は，機能性超分子集合体の構成成分分子として注目されている。シアナニル酸の分子・結晶構造は，これまで六水和物のもののみが知られていたが，今回，新たな水和異性体であるシアナニル酸二水和物を見いだすことに成功し，その分子・結晶構造をX線結晶構造解析により決定した。単位格子の体積は六水和物のもののおよそ半分で，六水和物の結晶に見られた水分子からなるネットワークは形成されていなかった。
- b) 高い平面性を有する 共役分子は，優れた半導体特性を示す分子として注目を集めているが，溶解性が乏しいという欠点を持つ。そこで，N-Boc ピロールを熱変換ユニットにもつ π 共役分子を設計・合成し，その構造をX線結晶構造解析により決定した。2,5位に種々のアリール基を持つ N-Boc ピロール誘導体は良好な溶解性を示し，示差熱・熱重量分析により Boc 基が脱離することを確認した。熱変換後は平面構造へと変化し，紫外可視吸収スペクトル，サイクリックボルタンメトリー測定において物性変化が観測された。

B-1) 学術論文

E. HASEGAWA, E. TOSAKA, A. YONEOKA, Y. TAMURA, S. TAKIZAWA, M. TOMURA and Y. YAMASHITA, "Photoinduced Electron Transfer Reaction of α -Bromomethyl Substituted Benzocyclic β -Keto Esters with Amines: Selective Reaction Pathways Depending on Nature of Amine Radical Cations," *Res. Chem. Intermed.* **39**, 247–267 (2013).

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 π 相互作用・立体障害といった新しいツールによる分子集合体設計、特に、格子状多孔性有機超分子構造体の構築に取り組みたい。また、ハロゲン原子と窒素原子あるいは π 電子系との間のノンコバレントな相互作用(C-X \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。

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電子構造解析

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。昨年度に引き続いて、単電荷トンネル素子回路の根幹パーツ群（トンネル/静電接合，クーロン島，ワイヤ/アンカー）の構造バリエーションの増強を進めた。特に、ナノ計測グループからの要請を受け、三端子系分子（単電荷トランジスタ/ターンスタイル）の主鎖と側鎖のサイズを系統的に延長したサンプル群の汎用合成プロセスの開拓を行った。さらに、100 nm ~ 1000 nm 級の超大型分子鎖の精密合成の要請も受けたので、その探索実験も進めている。
- 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・冨田・山田 G，産総研・浅井 G らと実施している。昨年度までに、「基準系」となる被覆分子ワイヤ群の単一分子電子伝導特性について詳細に明らかにした。本年度からは、分子ワイヤ内の定位置に電子構造変調を加えた場合の伝導特性変化について系統的解明を始めた。その第一歩として、主鎖中央部に、「各種置換基ベースの構造変調」，及び「各種拡張パイ共役系ベースの構造変調」を加えた試料群を作成した。その物性評価は、現在進行中である。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/計測研究を京大・田中(一) G と実施中である。さらに、これら電子/光/磁気機能ユニットを集積化した大型分子群を、マイクロ~ナノ電子回路システムに組み込み、機能発現させるための探索研究を、本年度後半よりスタートした新学術領域研究「分子アーキテクニクス：単一分子の組織化と新機能創成（代表：阪大/冨田）」において始めた。
- c) 複数の電子機能ユニットを集積化した巨大単一分子系の「基板上に設置した状態での分子形状」や「複合的量子構造」を、走査型トンネル顕微鏡の分光イメージング法により、官能基分解能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。その根幹技術は、高分解能 STM 観測に必須な高品位測定試料（巨大分子が、平坦/清浄基板上に、絡み合うことなく個別に配置した試料）の作成技術であり、その汎用化を目指した研究から進めている。昨年度、最も単純な被覆分子ワイヤ群（主鎖：10 nm ~ 120 nm 長クラス）について、エレクトロスプレー法による高品位試料の作製法を確立した。この方法論の一般化を進めるため、本年度は、トンネル接合系を導入した二端子/三端子系（主鎖/側鎖：10 nm 長クラス）について、各種条件（溶媒系，試料作成シーケンス等）を最適化した結果、再現性よく高品位試料を作成し、官能基分解能レベルの STM イメージを得ることが可能となった。

B-1) 学術論文

T. YOKOYAMA, Y. KOGURE, M. KAWASAKI, S. TANAKA and K. AOSHIMA, "Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Long Oligothiophene Wires Deposited on Au(111) Using Electrospray Ionization," *J. Phys. Chem. C* **117**, 18484–18487 (2013).

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

新学術領域研究の分子開発人にもなったので, 6~8研究グループに対して, 各々専用仕様の巨大分子の設計施工を, 若干名で行わなくてはならない。結局, 「はじめの一步」の分子開発は, 自分の理想的な分子像の追求がベースとなるので, 妥協の無い個人戦になるものである。よって, 少々無謀な個人戦は覚悟の上である。しかし, 実験に専念する時間を削られては, ひとたまりもないのである(怒)。そこどころ, よろしゅうに。

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) 新規なセンサー型転写調節因子の構造と機能に関する研究
- b) 細胞内の遷移金属イオンの恒常性維持に関するタンパク質の構造機能相関解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヘム(鉄ポルフィリン錯体),およびビタミン B12(コバラミン錯体)は,代表的な遷移金属含有型補欠分子族であり,タンパク質中に存在するこれらの分子が活性中心として機能することにより,多様な生理機能を発現することはよく知られている。ヘムタンパク質に関する研究は,これまでに数多く報告されており,新規な研究対象とはならないと考えられがちであるが,近年になって,ヘムおよびヘムタンパク質の新規な生理機能が次々と報告され始め,多くの研究者の注目を集めている。それらの代表的な例として,酸素,CO,NOなどのガス分子に対するセンサーとしての機能を有し,遺伝子発現制御,走化性制御,セカンドメッセンジャーの合成・分解を介した多様な生理機能制御などに関する一群のヘムタンパク質がある。ガス分子センサータンパク質においては,分子中に組込まれたヘムがセンサー活性中心として機能することにより,新規な生理機能を発現している。当研究室でもこれまでの研究において,ヘムを活性中心とする一連のガス分子センサータンパク質の構造機能相関解明に関する研究を行ってきた。また近年,遷移金属イオン・遷移金属含有補欠分子族の新規な生理機能として,こららが生体系におけるシグナルセンシング・シグナル伝達に関与している例が報告され,生物無機化学の新たな研究対象として大きな注目を集めている。本研究では,ビタミン B12(コバラミン)をセンサー活性中心として利用している,新規な光センサー型転写調節因子 CarH,ヘム(鉄プロトポルフィリン)分子をシグナル分子とする新規な転写調節因子 HrtR および PefR を研究対象とし,これらセンサー型転写調節因子による光・ヘム分子センシング,外部シグナル(光,ヘム分子)によるセンサー型転写調節因子の機能制御,ならびに外部シグナルに応答した遺伝子発現制御の分子機構解明を目的とした研究を行っている。
- b) 鉄,銅,コバルト等の遷移金属イオンは,必須微量元素として生物には必須のものであり,その濃度が不足した場合には欠乏症による不具合がある一方で,必要量以上の遷移金属イオンが細胞内に存在すると細胞毒性を示す。したがって,生物は細胞内の遷移金属イオン濃度を適正に維持し,その恒常性を保つために精緻な制御システムを発達させている。また,細胞内では金属イオンのみならず,ヘムや鉄硫黄クラスターといった金属イオン含有型補欠分子族についても厳密な制御システムが存在している。本研究では,このような制御系の中でも特に,鉄含有補欠分子族であるヘムの細胞内濃度制御に関わるヘム輸送タンパク質,ならびに遷移金属イオンセンサーとして機能する一連の転写調節因子を対象とし,それらの構造機能相関の解明を目的とした研究を行っている。

B-1) 学術論文

K. NAKATANI, H. ISHIKAWA, S. AONO and Y. MIZUTANI, “Heme-Binding Properties of Heme Detoxification Protein from *Plasmodium falciparum*,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **439**, 477–480 (2013).

T. ISHIDA and S. AONO, “A Model Theoretical Study on Ligand Exchange Reactions of CooA,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6139–6148 (2013).

B-3) 総説, 著書

S. AONO, “The Dos family of globin-related sensors using PAS domains to accommodate haem acting as the active site for sensing external signals,” *Adv. Microbial Physiol.* **63**, 273–327 (2013).

B-4) 招待講演

S. AONO, “Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-based Sensor Protein Aer2,” 5th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Seoul (Korea), February 2013.

S. AONO, “Signal sensing and signal transduction in heme sensor proteins,” 223rd The Electrochemical Society Meeting, Tronto (Canada), May 2013.

S. AONO, “Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-Based Sensor Protein Aer2,” 6th Japan-Korea Seminar on Biomolecular Sciences Experiments and Simulations, Okazaki (Japan), November 2013.

S. AONO, “Biological signal transduction using heme as a signaling molecule,” The 64th Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Okinawa (Japan), November 2013.

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, 2012–2013).

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–).

Chemistry Letters, Section Editor (2013–).

B-8) 大学での講義，客員

岡山大学大学院医歯薬学総合研究科，「先端薬学特論」2013年 6月.

東京工業大学生命理工学部生命工学科，「生命理工学特別講義第三」2013年 7月.

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)「生体機能制御に関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).

科研費挑戦的萌芽研究「生物の環境センシング機能を基盤とした高感度な環境汚染物質検出システムの構築」青野重利(2013年-2014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するタンパク質群の構造機能相関解明を進めていきたいと考えている。

桑 島 邦 博 (教授) (2007 年 1 月 1 日 ~ 2013 年 3 月 31 日) *)

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オレイン酸複合体の抗腫瘍活性
- b) マルトデキストリン・グルコシダーゼの非可逆熱変性

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が腫瘍細胞を選択的に細胞死に導く作用のあることが分かっている。腫瘍細胞に対する選択性をさらに明確にするため，正常細胞に分類されるヒト末梢血単核球の培養細胞を用いて，蛋白質 - オレイン酸複合体の細胞死活性を調べた。蛋白質として，ヒト α ラクトアルブミン，ヤギ α ラクトアルブミン，イヌ乳リゾチーム，アポミオグロビン， β_2 ミクログロブリンを用い，モルテン・グロビュール状態にあるこれらの蛋白質とオレイン酸との複合体を熱処理法により作成した。各複合体のヒト末梢血単核球に対する細胞死活性を調べた。その結果，いずれの複合体も無害であり，腫瘍細胞 L1210 に対する顕著な細胞死活性を示した以前の結果と合わせて，複合体が腫瘍細胞を選択的に細胞死に導くことが改めて確認された。
- b) 大腸菌の細胞質酵素である，マルトデキストリン・グルコシダーゼ (MalZ) の熱変性を，差吸収スペクトルと分子研に設置されている示差走査型カロリメーター (MicroCal VP-DSC) を用いて解析した。その結果，MalZ の熱変性は非可逆的であり，現象論的には最も単純な非可逆 1 段転移で表されることが分かった。熱変性の律速段階は立体構造の協同的なアンフォールディングであり，天然構造が一気にアンフォールディングして非可逆的に変性状態にいたる。MalZ はアミノ酸残基数 604 の巨大な球状蛋白質であり，単ドメイン蛋白質として大きすぎるために，非可逆変性を示すと考えられる。

B-1) 学術論文

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. TAKENAKA, A. MUKAIYAMA, T. K. CHAUDHURI, K. KATO and K. KUWAJIMA, "The H/D-Exchange Kinetics of the *Escherichia coli* Co-Chaperonin GroES Studied by 2D NMR and DMSO-Quenched Exchange Methods," *J. Mol. Biol.* **425**, 2541–2560 (2013).

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, T. TAKENAKA, T. K. CHAUDHURI, M. YAGI-UTSUMI, J. CHEN, K. KATO and K. KUWAJIMA, "The Use of Spin Desalting Columns in DMSO-Quenched H/D-Exchange NMR Experiments," *Protein Sci.* **22**, 486–491 (2013).

K. MAKABE, T. NAKAMURA and K. KUWAJIMA, "Structural Insights into the Stability Perturbations Induced by N-Terminal Variation in Human and Goat α -Lactalbumin," *Protein Eng., Des. Sel.* **26**, 165–170 (2013).

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "Native-State Heterogeneity of β_2 -Microglobulin as Revealed by Kinetic Folding and Real-Time NMR Experiments," *J. Mol. Biol.* **425**, 257–272 (2013).

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "The Molten Globule of β_2 -Microglobulin Accumulated at pH 4 and Its Role in Protein Folding," *J. Mol. Biol.* **425**, 273–291 (2013).

T. NAKAMURA, T. AIZAWA, R. KARIYA, S. OKADA, M. DEMURA, K. KAWANO, K. MAKABE and K. KUWAJIMA, "Molecular Mechanisms of the Cytotoxicity of Human α -Lactalbumin Made Lethal to Tumor Cells (HAMLET) and Other Protein-Oleic Acid Complexes," *J. Biol. Chem.* **288**, 14408–14416 (2013).

A. OCHI, K. MAKABE, R. YAMAGAMI, A. HIRATA, R. SAKAGUCHI, Y. M. HOU, K. WATANABE, O. NUREKI, K. KUWAJIMA and H. HORI, "The Catalytic Domain of Topological Knot tRNA Methyltransferase (TrmH) Discriminates between Substrate tRNA and Nonsubstrate tRNA via an Induced-Fit Process," *J. Biol. Chem.* **288**, 25562–25574 (2013).

E. OHMAE, Y. MIYASHITA, S. TATE, K. GEKKO, S. KITAZAWA, R. KITAHARA and K. KUWAJIMA, "Solvent Environments Significantly Affect the Enzymatic Function of *Escherichia coli* Dihydrofolate Reductase: Comparison of Wild-Type Protein and Active-Site Mutant D27E," *Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteomics* **1834**, 2782–2794 (2013).

H. SEKIGUCHI, A. NAKAGAWA, K. MORIYA, K. MAKABE, K. ICHIYANAGI, S. NOZAWA, T. SATO, S. ADACHI, K. KUWAJIMA, M. YOHDA and Y. C. SASAKI, "ATP Dependent Rotational Motion of Group II Chaperonin Observed by X-Ray Single Molecule Tracking," *PLoS One* **8**, e64176 (2013).

M. YAGI-UTSUMI, T. KUNIHARA, T. NAKAMURA, Y. UEKUSA, K. MAKABE, K. KUWAJIMA and K. KATO, "NMR Characterization of the Interaction of GroEL with Amyloid β as a Model Ligand," *FEBS Lett.* **587**, 1605–1609 (2013).

Q. ZHANG, J. CHEN, K. KUWAJIMA, H. M. ZHANG, F. XIAN, N. L. YOUNG and A. G. MARSHALL, "Nucleotide-Induced Conformational Changes of Tetradecameric GroEL Mapped by H/D Exchange Monitored by FT-ICR Mass Spectrometry," *Sci. Rep.* **3**, 1247 (2013).

B-4) 招待講演

K. KUWAJIMA, "Sequential four-state folding/unfolding of goat α -lactalbumin and its N-terminal variants," 5th Korea-Japan Seminar on Biomolecular Sciences—Experiments and Simulations, High1 Resort, Kanwon-do (Korea), February 2013.

K. KUWAJIMA, "Sequential four-state folding/unfolding of goat α -lactalbumin and its N-terminal variants," the 17th Hiroshima International Symposium on Synchrotron Radiation—*Progress in materials science and synchrotron radiation*, Hiroshima University, Hiroshima, February–March 2013.

K. KUWAJIMA, "Molecular mechanisms of cytotoxicity of HAMLET and other protein-oleic acid complexes," International Symposium on Protein Folding and Its Biological Significance, Okazaki Conference Center, Okazaki, March 2013.

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, 2012–).

日本生物物理学会運営委員 (1992–1993, 1999–2000).

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

日本生化学会評議員 (2005–).

学会の組織委員等

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

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

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

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

日本生物物理学会第45回年会, 横浜(パシフィック横浜)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, 2013).

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

The 12th KIAS Protein Folding Winter School, “Molecular Mechanisms of Protein Folding,” High1 Resort, Kanwon-do (Korea), January 21-25, 2013.

最終講義, “My studies on protein folding,” 岡崎コンファレンスセンター, 2013年3月6日.

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「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-).

C) 研究活動の課題と展望

2013年3月末に分子研を定年退職し,実験装置は全て整理したため,実験研究を継続できる研究環境にはない。今後は,
計算機を用いて蛋白質のフォールディング開始部位を予測し,フォールディング速度過程について既知の実験結果との比較
研究を行う予定である。

*) 2013年3月31日退職

2013年4月1日総合研究大学院大学学融合推進センター特任教授

加藤 晃一 (教授) (2008年4月1日着任)

A-1) 専門領域：構造生物学，タンパク質科学，糖鎖生物学，NMR 分光学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) プロテアソームによるタンパク質分解活性は，プロテアソーム活性化因子 (PA) とよばれるタンパク質複合体により厳密に制御されている。我々は，サブユニット選択的に重水素で標識した PA28 ヘテロ 7 量体を用いた中性子小角散乱実験に基づき，本複合体が 3 つの α サブユニットと 4 つの β サブユニットが互い違いに配置されたリング構造をしていることを明らかにした。また，NMR および分子生物学的手法による解析から， α サブユニットのループがプロテアソーム内への基質の出入り口を取り囲むように配置し，基質の出入りを抑制するゲートキーパーの役割を演じていることが示唆された。一方，古細菌のプロテアソーム結合タンパク質 PbaB は，ホモ 4 量体を形成した状態で，7 量体構造を有する 20S プロテアソーム α リングと相互作用していることを，X 線結晶構造解析および電子顕微鏡解析によって明らかにした。さらに PbaB は，プロテアソーム活性化能とシャペロン活性を併せ持つユニークなタンパク質であることを突きとめた。また，NMR 解析により，大腸菌の分子シャペロンである GroEL とアンフォールド状態にあるモデル基質タンパク質との相互作用の構造的基盤を明らかにすることに成功した。
- b) 細胞膜に存在する α -ジストログリカン (α DG) 上の糖鎖は，ラミニンなどの細胞外マトリックスタンパク質との相互作用を通じて，細胞膜の構造の維持や細胞間相互作用に重要な役割を果たしている。先天性筋ジストロフィー疾患においては， α DG 上の糖鎖構造の形成不全が細胞間コミュニケーションの異常をもたらし，これにより重篤な病変が引き起こされる。先天性筋ジストロフィー原因遺伝子の 1 つである *AGO61* のノックアウトマウスを作出してその表現型解析を行った結果，*AGO61* の欠損に伴い α DG 上のラミニン結合性を示す糖鎖の発現が消失し，脳の層形成の不全が起きることを見出した。さらに，この遺伝子にコードされたタンパク質は， α DG 上の特定の位置に結合したマンノース残基へ N-アセチルグルコサミンを連結させるはたらきを担っており，これによりラミニン結合性を示す糖鎖が形成される起点となる糖鎖構造を作る重要な酵素であることを明らかにした。
- c) 細胞膜上の糖鎖は，クラスター化することで超分子構造を形成し，動的な分子認識場として機能している。クラスター化した糖鎖がその機能を発現するメカニズムを理解するためには，NMR による精密構造解析を実現するための適切な膜モデルを設計することが有用である。我々は，糖脂質ガングリオシド GM1, GM2 または GM3 を組込んだ小型バイセルを調製した。これらのガングリオシドは単独では水中で巨大な会合体を形成してしまうが，バイセルへ組込むことで，サイズの制御されたクラスターモデルを構築することができた。これらのガングリオシド含有バイセルを用いて α シヌクレイン (α Syn) との相互作用解析を行った結果， α Syn と糖脂質クラスターとの間に形成される過渡的な複合体を捉えることに成功した。また，グラム陰性菌の細胞膜表層を覆うリポド A を含有したミセルを用いて，抗菌ペプチド ザルコトキシン IA の相互作用機構の構造基盤を解明した。NMR 解析の結果に基づき，ザルコトキシン IA は N 末端領域を介してリポド A と結合し，ランダムコイルから α ヘリックス構造へと構造変化することを明らかにした。

B-1) 学術論文

T. YAMAGUCHI, T. UNO, Y. UEKUSA, M. YAGI-UTSUMI and K. KATO, “Ganglioside-Embedding Small Bicelles for Probing Membrane-Landing Processes of Intrinsically Disordered Proteins,” *Chem. Commun.* **49**, 1235–1237 (2013).

Y. KAMIYA, K. YANAGI, T. KITAJIMA, T. YAMAGUCHI, Y. CHIBA and K. KATO, “Application of Metabolic ¹³C Labeling in Conjunction with High-Field Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy for Comparative Conformational Analysis of High Mannose-Type Oligosaccharides,” *Biomolecules* **3**, 108–123 (2013).

M. YAGI-UTSUMI, Y. YAMAGUCHI, P. BOONSRI, T. IGUCHI, K. OKEMOTO, S. NATORI and K. KATO, “Stable Isotope-Assisted NMR Characterization of Interaction between Lipid A and Sarcotoxin IA, a Cecropin-Type Antibacterial Peptide,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **431**, 136–140 (2013).

G. MONDAL, H. YAGI, K. KATO and B. P. CHATTERJEE, “Multidimensional HPLC Analysis of N-Linked Glycans of Serum Alpha-1-Acid Glycoprotein in Chronic Hepatitis B and Hepatitis B-Induced Liver Cirrhosis Patients,” *Trends Carbohydr. Res.* **5**, 11–19 (2013).

M. SUGIYAMA, H. SAHASHI, E. KURIMOTO, S. TAKATA, H. YAGI, K. KANAI, E. SAKATA, Y. MINAMI, K. TANAKA and K. KATO, “Spatial Arrangement and Functional Role of α Subunits of Proteasome Activator PA28 in Hetero-Oligomeric Form,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **432**, 141–145 (2013).

S. KITAZAWA, T. KAMEDA, M. YAGI-UTSUMI, K. SUGASE, N. J. BAXTER, K. KATO, M. P. WILLIAMSON and R. KITAHARA, “Solution Structure of the Q41N Variant of Ubiquitin as a Model for the Alternatively Folded N₂ State of Ubiquitin,” *Biochemistry* **52**, 1874–1885 (2013).

K. KUMOI, T. SATOH, K. MURATA, T. HIROMOTO, T. MIZUSHIMA, Y. KAMIYA, M. NODA, S. UCHIYAMA, H. YAGI and K. KATO, “An Archaeal Homolog of Proteasome Assembly Factor Functions as a Proteasome Activator,” *PLoS One* **8**, e60294 (2013).

T. FUJIMORI, Y. KAMIYA, K. NAGATA, K. KATO and N. HOSOKAWA, “Endoplasmic Reticulum Lectin XTP3-B Inhibits Endoplasmic Reticulum-Associated Degradation of a Misfolded α 1-Antitrypsin Variant,” *FEBS J.* **8**, 1563–1575 (2013).

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, T. TAKENAKA, T. K. CHAUDHURI, M. YAGI-UTSUMI, J. CHEN, K. KATO and K. KUWAJIMA, “The Use of Spin Desalting Columns in DMSO-Quenched H/D-Exchange NMR Experiments,” *Protein Sci.* **22**, 486–491 (2013).

T. YAMAGUCHI, Y. KAMIYA, Y.-M. CHOO, S. YAMAMOTO and K. KATO, “Terminal Spin Labeling of a High-Mannose-Type Oligosaccharide for Quantitative NMR Analysis of Its Dynamic Conformation,” *Chem. Lett.* **42**, 544–546 (2013).

M. YAGI-UTSUMI, T. KUNIHARA, T. NAKAMURA, Y. UEKUSA, K. MAKABE, K. KUWAJIMA and K. KATO, “NMR Characterization of the Interaction of GroEL with Amyloid β as a Model Ligand,” *FEBS Lett.* **587**, 1605–1609 (2013).

S.-J. YOON, N. UTKINA, M. SADILEK, H. YAGI, K. KATO and S. HAKOMORI, “Self-Recognition of High-Mannose Type Glycans Mediating Adhesion of Embryonal Fibroblasts,” *Glycoconjugate J.* **30**, 485–496 (2013).

N. NISHIDA, M. YAGI-UTSUMI, F. MOTOJIMA, M. YOSHIDA, I. SHIMADA and K. KATO, “Nuclear Magnetic Resonance Approaches for Characterizing Interactions between the Bacterial Chaperonin GroEL and Unstructured Proteins,” *J. Biosci. Bioeng.* **116**, 160–164 (2013).

E. KURIMOTO, K. KUROKI, Y. YAMAGUCHI, M. YAGI-UTSUMI, T. IGAKI, T. IGUCHI, K. MAENAKA and K. KATO, “Structural and Functional Mosaic Nature of MHC Class I Molecules in Their Peptide-Free Form,” *Mol. Immunol.* **55**, 393–399 (2013).

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. TAKENAKA, A. MUKAIYAMA, T. K. CHAUDHURI, K. KATO and K. KUWAJIMA, “The H/D-Exchange Kinetics of the *Escherichia coli* Co-Chaperonin GroES Studied by 2D NMR and DMSO-Quenched Exchange Methods,” *J. Mol. Biol.* **425**, 2541–2560 (2013).

K. ARAKI, S. IEMURA, Y. KAMIYA, D. RON, K. KATO, T. NATSUME and K. NAGATA, “Ero1- α and PDIs Constitute a Hierarchical Electron Transfer Network of Endoplasmic Reticulum Oxidoreductases,” *J. Cell Biol.* **202**, 861–874 (2013).

S. HORIMOTO, S. NINAGAWA, T. OKADA, H. KOBAYASHI, T. SUGIMOTO, Y. KAMIYA, K. KATO, S. TAKEDA and K. MORI, “The Unfolded Protein Response Transducer ATF6 Represents a Novel Transmembrane-Type Endoplasmic Reticulum-Associated Degradation Substrate Requiring both Mannose Trimming and SEL1L Protein,” *J. Biol. Chem.* **288**, 31517–31527 (2013).

H. YAGI, N. NAKAGAWA, T. SAITO, H. KIYONARI, T. ABE, T. TODA, S. W. WU, K. H. KHOO, S. OKA and K. KATO, “AGO61-Dependent GlcNAc Modification Primes the Formation of Functional Glycans on α -Dystroglycan,” *Sci. Rep.* **3**, 3288 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. NAKAYAMA, T. ISHII, Y. UEKUSA, K. KATO and S. KUMAZAWA, “Interaction of tea catechins with phospholipids—Roles in their tastes and biological activities,” *J. Food Drug Anal.* **20 (Suppl. 1)**, 305–308 (2012).

B-3) 総説, 著書

矢木宏和, 加藤晃一, 「IgG-Fc と Fc 受容体の複合体形成における糖鎖の役割」*実験医学* **31**, 1602–1606 (2013).

加藤晃一, 山口拓実, 「NMR 原理」*揺らぎ・ダイナミクスと生体機能* 寺嶋正秀編, 化学同人, pp. 69–79 (2013).

矢木宏和, 加藤晃一, 「神経幹細胞の幹細胞性維持における複合糖質の役割」*生化学* **85**, 1012–1016 (2013).

山口拓実, 「ランタニドイオンを活用した常磁性 NMR 法による糖鎖の動的構造解析」*日本化学会生体機能関連化学部会 ニュースレター Vol. 28 (No. 2)*, 14–17 (2013).

Y. ZHANG, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “New NMR tools for characterizing the dynamic conformations and interactions of oligosaccharides,” *Chem. Lett.* **42**, 1455–1462 (2013).

B-4) 招待講演

K. KATO, “Structural views of carbohydrate–protein interaction systems as potential therapeutic targets,” Kasetsart University Special Seminar, Bangkok (Thailand), January 2013.

T. YAMAGUCHI and K. KATO, “NMR approaches to the molecular basis of oligosaccharide functions,” 2013 Asian Core Winter School, Busan (Korea), January 2013.

加藤晃一, 「生命分子複合体の動態解明への実験的アプローチ」*京都大学原子炉実験所特別講演会*, 京都, 2013年 2月.

K. KATO, “Conformational dynamics and interactions of oligosaccharides in physiological and pathological contexts,” Fifth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, High1 Resort (Korea), February 2013.

M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, Y. UEKUSA and K. KATO, “NMR approaches for characterizing molecular recognition process of intrinsically disordered proteins,” Fifth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, High1 Resort (Korea), February 2013.

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. TAKENAKA, J. CHEN, K. KATO and K. KUWAJIMA, “Structural fluctuations of free GroES and the GroES bound to the single-ring chaperonin SR1 studied by hydrogen/deuterium exchange and 2D NMR,” Fifth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, High1 Resort (Korea), February 2013.

K. KATO, “Molecular and structural basis for N-glycan-dependent determination of glycoprotein fates in cells,” Glycobiology Gordon Research Conference, Ventura (U.S.A.), March 2013.

加藤晃一, 「NMRによる糖鎖クラスターのダイナミクスと相互作用の解析」糖鎖集合状態の変化による幹細胞近接場制御についての討論会, 岡崎, 2013年3月.

加藤晃一, 「NMRとSANSによるタンパク質の動的構造解析」中性子連携研究会, 東京, 2013年3月.

加藤晃一, 「NMRを用いた生体分子のダイナミクスの解析」大阪市立大学分子ナノ情報解析センターユーザーズミーティング, 大阪, 2013年4月.

加藤晃一, 「生命分子のダイナミクスと自己組織化」国際高等研究所研究プロジェクト「分子基盤に基づく生体機能への揺らぎとダイナミックネットワークの解明」第1回研究会, 木津川, 2013年5月.

K. KATO, “Structural glycobiology for biophysical decoding sweet messages,” 8th Asian Biophysics Association (ABA) Symposium, Jeju (Korea), May 2013.

M. YAGI-UTSUMI and K. KATO, “NMR approaches for characterizing interactions between GroEL and intrinsically disordered proteins,” 8th Asian Biophysics Association (ABA) Symposium, Jeju (Korea), May 2013.

矢木真穂, 「NMR法を用いたアミロイドの構造研究」第4回「アルツハイマー病診断・治療薬創出に向けた革新的探索系構築に関する研究会」大府, 2013年6月.

加藤晃一, 「立体構造からみた糖鎖の不均一性」第32回日本糖質学会年会, 大阪, 2013年8月.

山口拓実, 加藤晃一, 「NMRを用いた糖鎖のコンフォメーション揺らぎとクラスター特性の解析」国際高等研究所研究プロジェクト「分子基盤に基づく生体機能ネットワークとダイナミクスの解明」第2回研究会, 木津川, 2013年8月.

加藤晃一, 「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」国際高等研究所研究プロジェクト「分子基盤に基づく生体機能ネットワークとダイナミクスの解明」第2回研究会, 木津川, 2013年8月.

加藤晃一, 「NMRを用いた生命分子のダイナミクス解析」第2回立命館大学BKC生体分子ネットワークセミナー, 草津, 2013年8月.

K. KATO, “Dynamic organization of biomolecular systems for promotion of integrative functions,” Summer School 2013 “Bioorganization”, Okazaki (Japan), August 2013.

K. KATO, “Atomic anatomy of antibody as glycoprotein,” World Biopharma Week China Focus 2013, Shanghai (China), September 2013.

加藤晃一, 「バイオ医薬品の構造をみる」日本バイオイメージング学会第22回学術集会, 東京, 2013年9月.

加藤晃一, 「糖鎖が担うタンパク質社会の秩序維持」市民公開講座・第99回分子科学フォーラム, 岡崎, 2013年9月.

加藤晃一, 「生命分子の動的秩序形成におけるマイクロ-マクロ関連の探査と設計原理の探求」新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」第1回公開シンポジウム, 岡崎, 2013年10月.

山口拓実,「常磁性効果を活用した糖鎖の立体構造解析——NMR と分子動力学計算によるコンフォメーション空間の探査——」日本分光学会 NMR 分光部会平成25年度講習会,名古屋,2013年10月.

K. KATO, “NMR characterization of dynamic conformational ensembles of oligosaccharides and intermolecular interactions in glycolipid clusters,” 5th Asia-Pacific NMR Symposium 2013, Brisbane (Australia), October 2013.

加藤晃一,「糖鎖の機能解明を目指したNMRアプローチ」第52回NMR 討論会,金沢,2013年11月.

加藤晃一,「タンパク質社会の秩序維持における糖鎖の役割」お茶の水女子大学糖鎖科学教育研究センター第6回公開シンポジウム,東京,2013年11月.

加藤晃一,「糖鎖を見る:分子模型からムービーへ」生理学研究所研究会「構造の多様性に立脚した糖鎖機能の解明に向けて」岡崎,2013年11月.

山口拓実,加藤晃一,「生命分子アッセムブリーにおける分子間相互作用のダイナミクスの精密解析」山田研究会・統合バイオサイエンスシンポジウム,田原,2013年11月.

K. KUMOI, T. SATOH, K. MURATA, T. HIROMOTO, T. MIZUSHIMA, Y. KAMIYA, M. NODA, S. UCHIYAMA, M. SUGIYAMA, H. YAGI and K. KATO, “An archaeal homolog of proteasome assembly chaperone forms a homotetramer and functions as proteasome activator,” Sixth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Science: Experiments and Simulation, Okazaki (Japan), November 2013.

K. KATO, “Structural biology of glycoconjugates: Sugar chains as therapeutic targets,” Yonsei-IMS Seminars on Biomolecular Sciences: Protein Structure and Diseases, Busan (Korea), December 2013.

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「若手の力フォーラム」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).

山口拓実,第15回日本糖質学会ポスター賞(2013).

Zhang Ying,糖鎖科学中部拠点奨励賞(2013).

山口拓実,第7回バイオ関連化学シンポジウム講演賞(2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

- 日本バイオイメーシング学会評議員 (1995-).
- 日本生化学学会評議員 (2002-).
- 日本糖質学会評議員 (2003-), 理事 (2013-).
- 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 (2010-2012).

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).
- 第27回生体系磁気共鳴国際会議 (ICMRBS) 実行委員 (2013-).

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-).
- 独立行政法人科学技術振興機構戦略研究推進部外部評価委員 (2012-).
- 経済産業省 第3者委員会委員 (2013).
- 文部科学省研究振興局 委員会評価者 (2013-).

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-).

競争的資金等の領域長等

- 新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」領域代表者 (2013-).

その他

- (株)グライエンス 科学技術顧問 (2004-).
- (株)グライエンス 取締役 (2005-2013).
- 総合研究大学院大学統合生命科学特別委員会委員長 (2013-).

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」2013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」2013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, 「基礎生体分子科学」2013年.

B-9) 学位授与

Mahesh Shantilaji Chandak, 「Structural Fluctuations of the *Escherichia coli* Co-chaperonin GroES Studied by the Hydrogen/Deuterium-Exchange Method」2013年9月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究「タンパク質の一生」, 「タンパク質社会における糖鎖の機能解明を目指したNMR 構造生物学」加藤晃一 (2003年-2004年).

科研費特定領域研究「ゲノム情報科学」, 「糖タンパク質の構造グライコミクスを展開するためのデータベース構築」加藤晃一 (2003年-2004年).

(財)科学技術交流財団, 「糖鎖科学名古屋拠点研究会」加藤晃一 (2003年-2004年).

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

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

科研費特定領域研究「グライコミクス」, 「NMR を利用した構造グライコミクス」加藤晃一 (2005年-2006年).

科研費萌芽研究, 「味覚修飾タンパク質クルクリンの機能発現メカニズムの解明と応用」加藤晃一 (2005年-2006年).

ノバルティス研究奨励金, 「NMR 構造生物学によるパーキンソン病発症メカニズムの解明」加藤晃一 (2006年).

科研費基盤研究(B), 「タンパク質分解における糖鎖修飾系とユビキチン修飾系のクロストークの構造的基盤」加藤晃一 (2006年-2007年).

科研費新学術領域研究「揺らぎが機能を定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-2013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-).

科研費新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」(総括班)「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現の研究に関する総括」加藤晃一 (2013年-).

科研費新学術領域研究「生命分子システムにおける動的秩序形成と高次機能発現」(計画研究)「生命分子の動的秩序形成におけるマイクロ・マクロ関連の探査と設計原理の探求」加藤晃一 (2013年-).

B-11) 産学連携

協和発酵キリン(株)抗体研究所,「ヒトIgG1とヒトFc受容体IIIaとの結合状態の構造解析」加藤晃一 (2013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 (2013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 (2013年).

大陽日酸(株)「タンパク質の安定同位体標識技術の開発」加藤晃一 (2013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 (2013年).

C) 研究活動の課題と展望

生命分子素子がダイナミックな集合離散を通じて動的な秩序構造を形成するメカニズムを明らかにするとともに, 生命分子集団の自己組織系に内在する精緻にデザインされた不安定性をあぶり出し, 機能発現にいたる時空間的展開の原理を理解することを目指す。そのために, 生命システムの動的秩序形成におけるマイクロ・マクロ関連の探査を可能とする物理化学的計測手法の開発に一層力を注ぐ。特に, 超高磁場NMR分光法, 量子ビーム溶液散乱などの計測手法を駆使して, 細胞内のタンパク質分解装置であるプロテアソームや, 細胞内および細胞表面において糖鎖認識に関わる生命分子システムを対象に, それらの離合集散のダイナミクスを解明することに取り組む。

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) チトクローム P450 によるアルカンの水酸化反応は，ステロイドホルモン合成など多くの生体反応において鍵となる反応である。これらの水酸化反応では，非常に大きい水素 - 重水素間での速度論的同位体効果が報告されていて，水素原子のトンネル効果によると考えられている。チトクローム P450 は，鉄 4 価オキソポルフィリン - カチオンラジカル (Compound I) とよばれる反応活性種を用いて反応する。我々は，Compound I モデル錯体を用いてアルカンの水酸化反応における水素原子トンネル効果の寄与を検討した。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，低温条件ではかなりの水素原子トンネル効果の寄与があること，その寄与の大きさがアルカンの C-H 結合の強さや Compound I モデル錯体の活性度により変化することを見いだした。
- b) 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高い不斉選択性を示すのことは，多くの研究者が注目している点である。最近我々は，マンガン 4 価サレン錯体とヨードシリアレンとの反応により，ヨードシリアレン付加体の合成，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，ヨードシリアレ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。本年度我々は，この解明された構造を基に，ヨードシリアレンの構造や錯体の対アニオンが付加錯体の反応性や不斉選択性にどのように影響するかを研究した。また，コバルトサレン錯体の電子構造を研究し，コバルトに配位する軸位配位子と混合原子価状態の関係を解明した。
- 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，有機溶媒の可溶性次亜塩素酸の合成に成功し，これにより低温中鉄 3 価ヘムに次亜塩素酸イオンが配位した錯体の合成，同定，反応性の解明に世界で初めて成功した。

B-1) 学術論文

T. KURAHASHI and H. FUJII, "Unique Ligand Radical Character of an Activated Cobalt Salen Catalyst that is Generated by Aerobic Oxidation of a Cobalt(II) Salen Complex," *Inorg. Chem.* **52**, 3908–3919 (2013).

C. WANG, T. KURAHASHI and H. FUJII, "Oxygen-Atom Transfer from Iodosylarene Adducts of a Manganese(IV) Salen Complex: Effect of Arenes and Anions on I(III) of the Coordinated Iodosylarene," *Inorg. Chem.* **52**, 9557–9566 (2013).

B-4) 招待講演

藤井 浩, 「高原子価鉄オキソヘム錯体による酸化反応と反応性制御機構」第46回酸化反応討論会, 筑波大, つくば, 2013年11月.

藤井 浩, 「高原子価鉄オキソポルフィリン錯体を用いた酵素反応の研究」山形大学理学部, 山形, 2013年8月.

藤井 浩, 「軸配位子による高原子価鉄オキソヘム錯体の反応性の制御機構」分子研研究会「生体配位化学の最前線と展望」岡崎, 2013年2月.

藤井 浩, 「金属酵素の活性部位の電子構造と酵素反応」分子研研究会「生物物質科学の展望」岡崎, 2013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

山形大学大学院理工学専攻物質生命化学研究科, 集中講義「物質生命化学特別講義I」2013年8月7日–8日.

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(B),「次亜塩素酸錯体の反応性と反応選択性の分子機構の解明及びそれに基づく制御法の開発」藤井浩(2014年-2017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

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) 急速溶液交換法による膜タンパク質の構造変化計測系の構築
- c) 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析
- d) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 古細菌型ロドプシンは7回膜貫通型ヘリックスからなり，通常，*all-trans*型レチナールを発色団として結合する。*trans-cis*異性化によって引き起こされるタンパク質の構造変化によって，イオンポンプ，イオンチャンネル，光センサーと様々な機能を発現することが知られている。時間分解赤外分光法により機能発現に至る分子構造の変化を解析することで，タンパク質骨格や側鎖，さらには水分子の構造変化まで明らかにすることが可能である。本年度は，古細菌型ロドプシンでありながら，*11-cis*型レチナールを結合することが可能な Middle rhodopsin (MR) の構造変化解析を行い，これまでに見られたことのないβシート構造の変化を観測することに成功した (Y. Furutani *et al. J. Phys. Chem. B*, 2013)。*all-trans*レチナールが *13-cis*へと光異性化した後，細胞外側領域に存在すると推定されるβシートにまで構造変化が伝播している可能性を示唆する結果である。
- b) 膜タンパク質は神経伝達物質，味物質，匂い分子，ATP，カルシウムイオンなど様々な分子やイオンを結合し，情報伝達やエネルギー変換などの機能を発現している。これらの機能発現機構を解明するためには，生体分子やイオンの結合・解離に伴う構造変化を時分割で解析する手法が必要である。ストップフローで用いる圧縮空気作動型ポンプにより，膜タンパク質試料の上部の緩衝液を急速に置換する手法を開発した。塩化物イオンや硝酸イオンを結合するハ口ロドプシンに対して，本手法を適用し，そのイオン結合に伴う赤外吸収スペクトル変化の時分割計測に成功した (Y. Furutani *et al. BIOPHYSICS*, 2013)。ステップスキャン法を用いることで，2.5 msecでの時分割計測を行い，緩衝液交換が25 msec程度で終了していることを硝酸イオンのNO伸縮振動より確認した。また，ハ口ロドプシンのイオン取込み反応をレチナールのC=C伸縮振動により追跡した。本手法は，イオンチャンネル，トランスポーター，イオンポンプ，受容体等の様々な膜タンパク質に適用可能な手法である。
- c) 動物は外界の光情報を，視覚のみならず体内時計の調節などの「非視覚」の用途にも用いている。哺乳類では，メラノプシンという光受容タンパク質が「非視覚」の光受容に関わることがわかっている。前年度までに，ヒトとマウスのメラノプシンを，哺乳培養細胞を用いて大量調製することに成功していた。今年度は，それらのメラノプシンについて分光学的・生化学的な性質を解析した。その結果，動物種の異なるメラノプシンの間で熱安定性が異なることが，「非視覚」機能に重要であることを示唆する知見が得られた。
- d) イオンチャンネルは，細胞内外での物質のやりとりを担う膜タンパク質である。近年様々なイオンチャンネルのX線結晶構造解析が進展しているが，個々のチャン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イオンチャンネルのうち，two-pore型と呼ばれるタイプのチャンネルについて，哺乳

培養細胞を用いて大量調製した試料に対して赤外分光解析を行い、そのイオンチャネルが持つ特徴的なイオン選択性を生み出すメカニズムの理解につながる結果を得た。

B-1) 学術論文

Y. FURUTANI, T. OKITSU, L. REISSIG, M. MIZUNO, M. HOMMA, A. WADA, Y. MIZUTANI and Y. SUDO, “Large Spectral Change Due to Amide Modes of a β -Sheet upon the Formation of an Early Photointermediate of Middle Rhodopsin,” *J. Phys. Chem. B* **117**, 3449–3458 (2013).

H. GUO, T. KIMURA and Y. FURUTANI, “Distortion of the Amide-I and -II Bands of an α -Helical Membrane Protein, *pharaonis* Halorhodopsin, Depends on Thickness of Gold Films Utilized for Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy,” *Chem. Phys.* **419**, 8–16 (2013).

Y. FURUTANI, T. KIMURA and K. OKAMOTO, “Development of a Rapid Buffer-Exchange System for Time-Resolved ATR-FTIR Spectroscopy with the Step-Scan Mode,” *BIOPHYSICS* **9**, 123–129 (2013).

M. KOYANAGI, E. TAKADA, T. NAGATA, H. TSUKAMOTO and A. TERAOKA, “Homologs of Vertebrate Opn3 Potentially Serve as a Light Sensor in Nonphotoreceptive Tissue,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 4998–5003 (2013).

H. TSUKAMOTO and D. L. FARRENS, “A Constitutively Activating Mutation Alters the Dynamics and Energetics of a Key Conformational Change in a Ligand-Free G Protein-Coupled Receptor,” *J. Biol. Chem.* **288**, 28207–28216 (2013).

B-3) 総説，著書

古谷祐詞, 「微生物型ロドプシンの光誘起イオン輸送メカニズムの解明」『オプトジェネティクス——光工学と遺伝学による行動制御技術の最前線——』NTS, pp. 69–78 (2013).

B-4) 招待講演

Y. FURUTANI, “Water Molecules and Ions in Membrane Proteins Studied by FTIR Spectroscopy,” The 5th International Conference as the 2012 OCARINA Annual International Meeting, Osaka (Japan), March 2013.

Y. FURUTANI, “Stimulus-Induced Difference FTIR Spectroscopy Reveals Structural Dynamics of Membrane Proteins,” 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science Hierarchical Structure from Quantum to Functions of Biological Systems, Kobe (Japan), July 2013.

Y. FURUTANI, “Water Molecules and Ions in Membrane Proteins Studied by Stimulus-Induced Difference FTIR Spectroscopy,” Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Kobe (Japan), August 2013.

Y. FURUTANI, “Water Molecules and Ions in Membrane Proteins Studied by FTIR Spectroscopy,” Annual Meeting on Photochemistry 2013, Matsuyama (Japan), September 2013.

Y. FURUTANI, “Stimulus-Induced Difference FTIR Spectroscopy on Ion-Channel and Ion-Pump Proteins,” Sixth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, Okazaki (Japan), November 2013.

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).

古谷祐詞, 第6回(2013年度)分子科学会奨励賞(2013).

塚本寿夫, 平成24年度日本生物物理学会中部支部講演会優秀発表者(2013).

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).

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, 「統合生命科学シリーズ」2012年7月8日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎生体分子科学」2012年11月12日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「構造生体分子科学」2013年12月19, 24日.

B-9) 学位授与

郭 浩, 「Investigation of measurement conditions of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy and its application to membrane proteins」2013年3月, 博士(理学)

藤原邦代, 「時間分解フーリエ変換赤外分光計測による光駆動型塩化物イオンポンプタンパク質ファラオニス・ハロドプシンのイオン輸送機構に関する研究」2013年9月, 博士(理学)

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、「イオンチャン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ンネルの機能的発現と分子機構解析」古谷祐詞（2012年–2013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、「イオンチャンネル蛋白質の物理・化学刺激によるゲート開閉の分子機構解明」古谷祐詞（2013年）.

科研費若手研究(B)「哺乳動物が環境光を感知するためのメラノプシンの分子特性の解明」塚本寿夫（2013年–2014年）.

C) 研究活動の課題と展望

研究室を主催してから開発に取り組んできた急速溶液交換時間分解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。木村哲就助教（現所属；理化学研究所城生体金属科学研究室）の手助けのもと、株式会社ユニソクと共同で開発したシステムである。現在、海外の共同研究者とトランスポーターの輸送機構に着目した研究へと発展させている。塚本寿夫特任助教が立ち上げた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、チャンネルロドプシン、メラノプシン、哺乳動物カリウムイオンチャン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) 自己集積型金属錯体触媒の設計・開発
- c) 新しい遷移金属錯体の創製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) パラジウム錯体触媒，ロジウム錯体触媒などを両親媒性高分子によって機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさきがけて成功した。とくに最近では鉄ナノ粒子触媒の固定化と水中での水素化触媒を実現した。
- b) 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，さらに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。自己集積型触媒により ppb レベルでの有機分子変換触媒を達成した。
- c) 新しいピンサー錯体の合成方法論を確立し，それら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。

B-1) 学術論文

Y. M. A. YAMADA, H. OHTA, Y. YUYAMA and Y. UOZUMI, “Polymeric Bimetallic Catalyst-Promoted In-Water Dehydrative Alkylation of Ammonia and Amines with Alcohols,” *Synthesis* **45**, 2093–2100 (2013).

R. HUDSON, G. HAMASAKA, T. OSAKO, Y. M. A. YAMADA, C.-J. LI, Y. UOZUMI and A. MOORES, “Highly Efficient Iron(0) Nanoparticle-Catalyzed Hydrogenation in Water in Flow,” *Green Chem.* **15**, 2141–2148 (2013).

H. ZHOU and Y. UOZUMI, “Asymmetric Sonogashira Coupling with a Chiral Palladium Imidazoindole Phosphine Complex,” *Synlett* 2550–2554 (2013).

A. OHTAKA, E. SAKAGUCHI, T. YAMAGUCHI, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, O. SHIMOMURA and R. NOMURA, “A Recyclable “Boomerang” Linear Polystyrene-Stabilized Pd Nanoparticles for the Suzuki Coupling Reaction of Aryl Chlorides in Water,” *ChemCatChem* **5**, 2167–2169 (2013).

M. MINAKAWA, H. BAEK, Y. M. A. YAMADA, J. W. HAN and Y. UOZUMI, “Direct Dehydrative Esterification of Alcohols and Carboxylic Acids with a Macroporous Polymeric Acid Catalyst,” *Org. Lett.* **15**, 5798–5801 (2013).

B-3) 総説，著書

Y. UOZUMI, “C–C Bond-Forming Reactions via the Heck Reaction,” *Comprehensive Chirality* **4**, 2–17 (2012).

Y. UOZUMI, “C–C Bond-Forming Reactions via Cross-Coupling,” *Comprehensive Chirality* **4**, 18–32 (2012).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of Amphiphilic Pincer Complexes,” 2013 Asian Core Winter School, Busan (Korea), January 2013.

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Catalysis toward Ideal Chemical Processes,” 3rd IMS-CHIMIE PARISTECH Joint Symposium, Okazaki (Japan), February 2013.

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of an Amphiphilic Pincer Complexes,” 96th Canadian chemistry Conference and Exhibition, Quebec (Canada), May 2013.

B-6) 受賞, 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

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

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

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

魚住泰広, 井上学術賞 (2010).

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 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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

コンビナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).

有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).

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

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

OMCOS 14 組織委員 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第116委員会委員 (1998–).

日本学術振興会科学研究費補助金第一次審査員 (2002–2006).

科学振興調整費審査委員 (2003–2004).

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

学会誌編集委員

日本化学会速報誌編集委員 (2001–2002).

SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (2002–).

Tetrahedron Asymmetry 誌アドバイザー - ボード (2002–).

SYNFACTS 誌編集委員 (2005–).

ACS Combinatorial Science 誌エディトリアルアドバイザーボード (2010–).

The Chemical Record 編集委員 (2010–).

その他

科学技術振興機構CREST 研究「水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製」研究リーダー (2002–2007).

理化学研究所研究チームリーダー (2007–).

経済産業省グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発プロジェクト 研究チームリーダー (2008–2012).

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」研究副リーダー (2011–2016).

B-8) 大学での講義，客員

九州大学大学院理学府, 2013年6月14日–15日.

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造」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に実現しつつある。その過程で従来の有機合成手法では獲得し得ない疎水性相互作用に立脚した新規な反応駆動概念を提案することができた。特に均一触媒系でさえ未開拓であった高立体選択的不斉Suzukiカップリング反応を水中不均一で達成したことは大きな成果である。またナノパラジウム粒子の高分子マトリクス内での発生・分散と固定化に成功し, アルコール酸化やハロゲン化芳香族の脱ハロゲン反応など, グリーン化学の中心課題を解決してきた。他の金属種(W, Ru, Rh, Cu)に適用範囲を拡張しつつある。今後さらに基礎科

学的論証を重ねる予定である。さらに金属架橋高分子の自己集積触媒の開発に注力しつつあり、マイクロ流路内の層流界面での自己集積錯体触媒膜の創製に成功した。

独自に開発した高立体選択的不斉ユニットである pyrroloimidazolone 骨格ならではの有効な利用を推進しつつあり、上述の水中不斉触媒プロセスの達成に加えて、新しいピンサー型錯体触媒の設計・開発に至っている。その過程で見いだしたりガンド導入法によるピンサー錯体構築は従来の種々のピンサー型錯体調製と全く異なる錯体形成経路を経ることから、従来法では合成困難であった立体規制に富むピンサー型錯体の自在調製に道筋をつけた。発展に注力したい。

現時点では競争的研究資金の獲得も順調であり、研究設備などは充足している。大学院生ならびに博士研究員の確保も問題ない。水中機能性固定化触媒に関するCREST研究が2008年3月に終了し、続いてその成果を実践的に発展させるため経済産業省(NEDO)プロジェクトを2008年9月に開始し、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す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

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) 金属錯体を用いた電気化学的多電子酸化還元反応
- c) 金属錯体の規則配列による反応場構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水の四電子酸化反応を促進する金属錯体触媒の開発に取り組んだ。具体的には、酸素発生触媒機能の向上を目的とし、プロトン共役電子移動・基質捕捉などの機能を付与した金属錯体の合成と機能評価を行った。その結果、プロトン共役電子移動部位の導入は酸素発生に伴う過電圧の低下に、基質捕捉サイトの導入は触媒反応速度の向上にそれぞれ有効であることを見出した。
- b) 種々の多電子酸化還元反応に対する金属錯体触媒の開発および機能評価を行った。具体的には、二酸化炭素の多電子還元、水の二電子還元(水素発生)、水の四電子酸化(酸素発生)を促進する金属錯体を合成、構造解析し、それらの触媒反応速度を電気化学的手法により算出した。その結果、いくつかの金属錯体が電極表面において極めて高い活性を有することが判明した。
- c) 自己集合作用を利用した金属錯体の規則配列と反応場構築を試みた。具体的には、高い対称性(D_{4h})を有するパドルフィール型二核錯体に、相補的な分子間アレーン-パーフルオロアレーン相互作用が可能な官能基を導入し、規則構造の構築を促した。その結果、パドルフィール錯体の軸位が細孔内に配置された多孔性フレームワーク構造を創り出すことに成功した。

B-1) 学術論文

T. ITOH, M. KONDO, M. KANAIKE and S. MASAOKA, "Arene-Perfluoroarene Interactions for Crystal Engineering of Metal Complexes: Controlled Self-Assembly of Paddle-Wheel Dimers," *CrystEngComm* **15**, 6122–6126 (2013).

S. MURATSUGU, M. H. LIM, T. ITOH, W. THUMRONGPATANARAKS, M. KONDO, S. MASAOKA, T. S. A. HOR and M. TADA, "Dispersed Ru Nanoclusters Transformed from a Grafted Trinuclear Ru Complex on SiO_2 for Selective Alcohol Oxidation," *Dalton Trans.* **42**, 12611–12619 (2013).

B-3) 総説，著書

近藤美欧，正岡重行，「金属錯体を用いた水の酸化触媒の創製と人工光合成への挑戦」『人工光合成 実用化に向けた最新技術』情報機構，84–94 (2013).

岡村将也，正岡重行，「プロトン共役電子移動を示す有機配位子を導入した多電子移動錯体触媒」『ペトロテック』**36**，1613–617 (2013).

M. YOSHIDA and S. MASAOKA, “Cerium(IV) in an Acidic Solution: A ‘Non-Innocent’ Oxidant,” in *Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects*, A. Izyumov and G. Plaksin, Eds., Nova Science Publishers, Inc., 177–185 (2013).

B-4) 招待講演

正岡重行, 「太陽系外惑星での光合成～錯体化学の視点から～」若手研究者による分野間連携研究ワークショップ, ICT文化ホール, 石垣島, 2013年11月.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」愛知教育大学理科共通コキウム, 愛知教育大学, 刈谷, 2013年11月.

S. MASAOKA, “Multi-electron transfer reactions catalyzed by transition metal complexes,” Biomimetic Material Conversion in Coordination Chemistry, 63rd JSCC Symposium, University of the Ryukyus, Okinawa (Japan), November 2013.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Artificial Transition Metal Complexes,” Molecular mechanism of light-driven water oxidation: Photosystem II and artificial photosynthesis, The 51st Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, Kyoto International Conference Center, Kyoto (Japan), October 2013.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Metal Complexes,” International Symposium for the 70th anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Tohoku University, Sendai (Japan), September 2013.

正岡重行, 「太陽系外惑星での光合成～錯体化学の視点から～」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ワークショップ「低温度星まわりの生命居住可能惑星における植物特性の考察とその観測に向けて」テーマA(理論・実験)ワークショップ, 浜名湖ロイヤルホテル, 浜名湖, 2013年9月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする小分子の多電子酸化還元反応」山形大学理学部・テニユアトラックシンポジウム「微小空間・機能の可視化技術」山形大学理学部, 山形, 2013年7月.

S. MASAOKA, “Water Oxidation by Mono- and Multinuclear Metal Complexes,” IMS Asian International Symposium: Japan-China Joint Coordination Chemistry Symposium for Young Scientists on Advanced Coordination Materials, Institute for Molecular Science, Okazaki (Japan), June 2013.

S. MASAOKA, “Water Oxidation by Mononuclear and Multinuclear Metal Complexes: Mechanisms and a New Catalyst Design,” The 1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-1), Kyushu University, Fukuoka (Japan), June 2013.

S. MASAOKA, “Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes,” Asian International Symposium—Inorganic Chemistry/Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry—, Ritsumeikan University, Kusatsu (Japan), March 2013.

S. MASAOKA, “Development of highly-active oxygen evolving catalysts toward visible-light-induced water splitting,” 人工光合成研究の最前線 挑戦する若手研究者, JSTさきがけ「光エネルギーと物質変換」研究領域研究成果報告会, 立命館大学, 草津, 2013年3月.

正岡重行, 「植物のデザインに学ぶ人工光合成～金属錯体による酸素発生反応～」第14回自然科学研究機構シンポジウム「分子が拓くグリーン未来」学術総合センター(一橋講堂)東京, 2013年3月.

正岡重行, 「人工光合成研究の立場から考える太陽系外惑星での光合成」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ワークショップ「低温度星まわりの生命居住可能惑星における植物特性の考察とその観測に向けて」伊豆修善寺ホテル滝亭, 伊豆, 2013年3月.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes," 2012 OCARINA Annual International Meeting, OCARINA, Osaka (Japan), March 2013.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする人工光合成～現状と将来像～」第一回自然科学研究機構コロキウム「自然科学の将来像」ザ・プリンス箱根, 箱根, 2013年2月.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」東北大学卓越大学院研究会「金属錯体の固体物性最前線」東北大学, 仙台, 2013年2月.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Mono- and Multinuclear Metal Complexes," The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki (Japan), January 2013.

B-6) 受賞, 表彰

岡村将也, 錯体化学会第63回討論会学生講演賞 (2013).

中村 豪, 平成25年度(第4回)総合研究大学院大学学長賞 (2013).

吉田将己, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

中村 豪, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

岡村将也, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

村瀬雅和, 第2回CSJ 化学フェスタ2012優秀ポスター賞 (2012).

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

錯体化学会ホームページ委員 (2013-).

錯体化学会若手部会九州支部世話人 (2006-2010).

錯体化学会若手部会事務局 (2006).

学会の組織委員等

総研大アジア冬の学校2013主催 (2013).

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-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, 2013年4月-.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「配位不飽和な自己集合性多核錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」正岡重行 (2013年-2015年).

科研費新学術領域(公募研究)「水の酸化の超高効率化を目指した超分子錯体触媒の創製」正岡重行 (2013年-2014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,「酸素発生型光合成への挑戦:機構理解と新機能創出」
正岡重行(2013年).

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).

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。そのために,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方法の開拓,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く。

6-6 協奏分子システム研究センター

階層分子システム解析研究部門

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

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "Native-State Heterogeneity of β_2 -Microglobulin as Revealed by Kinetic Folding and Real-Time NMR Experiments," *J. Mol. Biol.* **425**, 257–272 (2013).

A. MUKAIYAMA, T. NAKAMURA, K. MAKABE, K. MAKI, Y. GOTO and K. KUWAJIMA, "The Molten Globule of β_2 -Microglobulin Accumulated at pH 4 and Its Role in Protein Folding," *J. Mol. Biol.* **425**, 273–291 (2013).

M. S. CHANDAK, T. NAKAMURA, K. MAKABE, T. TAKENAKA, A. MUKAIYAMA, T. K. CCAUDHURI, K. KATO and K. KUWAJIMA, "The H/D-Exchange Kinetics of the *Escherichia coli* Co-Chaperonin GroES Studied by 2D NMR and DMSO-Quenched Exchange Methods." *J. Mol. Biol.* **425**, 2541–2560 (2013).

B-4) 招待講演

S. AKIYAMA, "KaiC as a Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock," 6th Japan-Korea Seminars on Biomolecular Science: Experiments and Simulation, Okazaki (Japan), November 2013.

秋山修志,「タンパク質時計のブラックボックスを開く」大阪大学蛋白質研究所セミナー第4回神経科学と構造生物学の融合研究会,自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター,岡崎,2013年11月.

S. AKIYAMA, “KaiC as a Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science, “Hierarchical Structure from Quantum to Functions of Biological Systems,” Kobe (Japan), July 2013.

S. AKIYAMA, “Circadian Pacemaker of Cyanobacteria by Intra-Molecular Feedback Regulation of KaiC ATPase,” IMS Workshop on “Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements,” Okazaki (Japan), June 2013.

S. AKIYAMA, “Tracking and Visualizing Intramolecular Feedback in Cyanobacterial Clock Protein KaiC,” The 5th Japan-Taiwan joint meeting on neutron and X-ray scattering, Tokai (Japan), February 2013.

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).

日本生物物理学会中部支部長(2013-).

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).

文部科学省,学術振興会,大学共同利用機関等の委員等

SPring-8利用研究課題審査委員会(2011-).

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(2009-2011,2013-).

日本放射光学会「放射光」会誌編集委員(2013-).

日本結晶学会「日本結晶学会」会誌編集委員(2010-2012).

B-8) 大学での講義,客員

岡崎統合バイオサイエンスセンターサマースクール,講師,2013年8月22日-24日.

北海道大学大学院講義,集中講義「ナノテクノロジー・ナノサイエンス概論I ナノバイオシステム論」,2013年8月7日-9日.

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).

科研費若手研究(B),「溶液中における時計タンパク質 KaiC の動態解析」向山厚 (2013年-2014年).

科研費基盤研究(B),「時計タンパク質の固有周波数の分子科学的解明」秋山修志 (2013年-2015年).

C) 研究活動の課題と展望

向山助教,博士研究員,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について生物物理学,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った。分子科学研究所へ着任してから2年目を迎え,その間集中して取り組んできた分子時計システムについての研究成果を取りまとめる段階となり,現在その準備を進めている。

液中高速AFMとX線溶液散乱システムの立ち上げに取り組んでおり,近い時期に,分子システムの動的構造解析手段が整備される見通しである。次年度は,種々の分子システムについて応用研究を行うだけでなく,同時に計測効率や精度の向上に取り組みたい。

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) 凝縮相化学動力学過程の量子理論
- b) 分子システムの環境適応性の理論

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光合成を行う藍色細菌や緑色植物の光化学系 II 反応中心における初期電荷分離過程の様態は、同じく光合成を行う紅色細菌のそれとは大きく異なることが明らかになってきた。紅色細菌の反応中心ではスペシャル・ペアからの電荷分離は数ピコ秒の時間スケールで起こる事が明らかになっているが、藍色細菌や緑色植物の光化学系 II 反応中心での初期電荷分離はスペシャル・ペアの隣にあるアクセサリ・クロロフィルから数百フェムト秒～1ピコ秒の時間スケールで起こることが明らかになりつつある。我々は、凝縮相量子動力学の視点から光化学系 II 反応中心で見られるような超高速光誘起電子移動反応の可能性やその原因を解析している。タンパク質の運動が色素分子の電子状態に及ぼす揺らぎ/タンパク質の再配置過程の時間スケールと色素の電子励起の量子力学的非局在化との競合が光誘起電子移動反応の速度を制御し、電子供与体と電子受容体との結合が数十 cm^{-1} 程度である状況においてでさえ数百フェムト秒の時間スケールの電荷分離が実現し得ることを理論的に示した。
- 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

A. ISHIZAKI, "Interaction between Quantum Mixing and Environmental Dynamics Controlling Ultrafast Photoinduced Electron Transfer and Its Temperature Dependence," *Chem. Lett.* **43**, 1406–1408 (2013).

L. BANCHI, G. COSTAGLIOLA, A. ISHIZAKI and P. GIORDA, "An Analytical Continuation Approach for Evaluating Emission Lineshapes of Molecular Aggregates and the Adequacy of Multichromophoric Förster Theory," *J. Chem. Phys.* **138**, 184107 (14 pages) (2013).

B-3) 総説, 著書

石崎章仁, 「光合成光捕集系における電子エネルギー移動と量子コヒーレンス」『レーザー研究』**41**, 391–397 (2013).

B-4) 招待講演

A. **ISHIZAKI**, “Quantum aspects in photosynthetic light harvesting—old roots, new shoots,” Sixth Korea-Japan Seminars on Biomolecular Sciences: Experiments and Simulations, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Electronic and vibrational wave packets in photosynthetic energy transfer,” Quantum Simulation of Open Quantum Systems, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, Freiburg (Germany), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Electronic and vibrational wave packets in photosynthetic energy transfer,” Vancouver-Okazaki Workshop on Coherent and Incoherent Wave Packet Dynamics, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), November 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” International Conference on Computational Modeling Methods and Applications, Northeast Normal University, Changchun, Jilin (China), September 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. **ISHIZAKI**, “Quantum dynamical aspects of efficient energy transfer in photosynthetic light harvesting,” The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa (Singapore), August 2013.

石崎章仁, 「光合成光捕獲系におけるエネルギーと電子の移動」CMSI 第1部会「新物質新量子相の基礎科学」夏の学校2013, 蔵王, 2013年8月.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” Quantum Effects in Condensed-phase Systems, Telluride Science Research Center, Telluride (U.S.A.), July 2013.

A. **ISHIZAKI**, “Quantum aspects in photosynthetic light harvesting—old roots, new shoots,” The 15th Japan-Korea Symposium on Molecular Science: Quantum to Life, Kobe (Japan), July 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” Quantum Transport in Light-Harvesting Bio-nanostructures, Florence (Italy), March 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

石崎章仁, 「植物・細菌の光捕獲戦略」若手研究者による分野間連携研究プロジェクトワークショップ「太陽系外惑星のハビタビリティと光合成」修善寺, 2013年3月.

石崎章仁, 「分子システムが見せる自律性の理解に向けて」第1回NINS Colloquium「自然科学の将来像」箱根, 2013年2月.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” International Workshop on Quantum Biology: Facts and Future Prospects, Indian Institute of Technology Rajasthan, Jodhpur (India), January 2013.

A. **ISHIZAKI**, “What do we learn about light harvesting systems from long-lived electronic coherence?” The 72nd Okazaki Conference on Ultimate Control of Coherence, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2013.

A. **ISHIZAKI**, “TBA,” 7th Winter School on Quantum Information Science in Taiwan, Kaohsiung (Taiwan), January 2013. (スケジュールの不都合によりキャンセル)

A. **ISHIZAKI**, “Photosynthetic Light Harvesting: Recent Advances in Theoretical and Experimental Studies,” SOKENDAI Asian Winter School, Frontiers in Photo-Molecular Science, Okazaki (Japan), January 2013.

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 22nd Solvay Conference on Chemistry, Scientific Secretary (2010).

その他

The Netherlands Foundation for Fundamental Research on Matter, external reviewer (2013).

Research Grant Council of Hong Kong, external reviewer (2012).

B-8) 大学での講義，客員

Wissenschaftskolleg zu Berlin, Fellow 2012–2013, 2013年 2月–3月，5月–6月.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「光合成光捕獲系における電子エネルギー移動ダイナミクスとその環境適応性の分子理論」石崎章仁 (2013年–2017年).

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–2013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力学の理論的解析」石崎章仁 (2006年–2008年).

C) 研究活動の課題と展望

米国における助教授人事を途中で辞退し、帰国・着任してから2年が経過しようとしている。当面の科学的課題は、これまで取り組んできた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の卓越した効率の物理化学的理解に加えて、環境応答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。この研究課題を通して、一般に、電子構造・分子力学という歴史的進展の先にある分子システムがその機能を自律的に発現させるための分子力学自由度の条件を探りたい。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。しかし、更なる研究の広がりや深まり・国際競争力増強のためにはグループの拡充が重要課題の一つであることは言うまでもない。ヒューマンリソースは真剣に議論すべきクレーショナルな問題である。

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) 操作的観点による物理学理論の再構築および情報理論の発展

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。これを契機に新しいレーザー発振の原理や新しい準粒子の凝縮体生成メカニズムへの研究に着手した。
- 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。また、非ガウスモードの典型例であるラゲールガウスモードを用いて光の偏光状態を推定する方法を提案し、実装した。
- 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。そして、少数サンプルに対する情報量に関する研究に着手した。

B-1) 学術論文

Y. SUSA, Y. SHIKANO and A. HOSOYA, "Reply to "Comment on 'Optimal Probe Wavefunction of Weak-Value Amplification'"", *Phy. Rev. A* **87**, 046102 (2 pages) (2013).

T. HORIKIRI, Y. MATSUO, Y. SHIKANO, A. LOGGLER, S. HOFLING, A. FORCHEL and Y. YAMAMOTO, "Temperature Dependence of Highly Excited Exciton Polaritons in Semiconductor Microcavities," *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 084709 (10 pages) (2013).

A. U. HARDAL, P. XUE, Y. SHIKANO, O. E. MUSTEAPLIOGLU and B. C. SANDERS, “Discrete-Time Quantum Walk with Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond Coupled to a Superconducting Flux Qubit,” *Phys. Rev. A* **88**, 022303 (11 pages) (2013).

Y. SHIKANO, E. SEGAWA, A. PEREZ and J. WANG, “A Special Issue on Theoretical and Mathematical Aspects of Discrete Time Quantum Walks,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1555–1556 (2013).

Y. SHIKANO, “From Discrete Time Quantum Walk to Continuous Time Quantum Walk in Limit Distribution,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1558–1570 (2013).

M. GONULOL, E. AYDINER, Y. SHIKANO and O. E. MUSTEAPLIOGLU, “Survival Probability in a Quantum Walk on a One-Dimensional Lattice with Partially Absorbing Traps,” *J. Comput. Theor. Nanosci.* **10**, 1596–1600 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. SHIKANO, “Counter-factual Phenomenon in Quantum Mechanics,” in *Quantum Bio-Informatics V*, Springer, pp. 463–472 (2013).

B-4) 招待講演

鹿野 豊, 「データ駆動型科学研究の将来像」第2回 NINS Colloquium セッション2 : ピックデータと仮説形成 : 複雑系の理解に向けて, ヤマハリゾート「つま恋」掛川, December 2013.

Y. SHIKANO, “光渦を使った量子トモグラフィ,” Symposium on New Frontiers of Quantum Photonic Network, 電気通信大学, 調布, November 2013.

Y. SHIKANO, “On Fluctuation-Dissipation Theorem in Non-equilibrium Steady State,” ELiTES thermal noise workshop 2, Jena University, Jena (Germany), August 2013.

鹿野 豊, 「反転分布のないレーザー発振に向けて」NAIST グリーンフォトンクス研究会「有機レーザーを目指して」奈良先端科学技術大学院大学, 生駒, August 2013.

Y. SHIKANO, “On the Signal Amplification—From Weak-Value Amplification—,” Summer Workshop on “Physics, Mathematics, And All That Quantum Jazz,” Kinki University, Higashiosaka, August 2013.

Y. SHIKANO, “How to implement the discrete time quantum walk in the hybrid quantum system?”九州大学 Math-for-Industry 研究所共同利用研究会「量子ウォーク数理の新展開 : 物質制御への応用」九州大学, 福岡, June 2013.

Y. SHIKANO, “Quasi-Magnon Dynamics on Hybrid Superconducting Qubit and Nitrogen Vacancy Centers in Diamond,” 1st Awaji International Workshop on “Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications,” Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji (Japan), June 2013.

鹿野 豊, 「弱値を巡る量子測定理論と量子論の解釈」第2回つくば量子情報サロン, 産業技術総合研究所, つくば, 2013年5月.

Y. SHIKANO, “Nonlinear (Discrete Time) Quantum Walk and Porous Medium Equation,” RCPAM-CMRU勉強会 “Quantum Walks and Dynamics on Metric Graphs,” Tohoku University, Sendai, March 2013.

Y. SHIKANO, “Introduction to Quantum Optics—Toward well understanding the nano-scale science (chemistry)—,” 2013 Asian Core Winter School “Advances in Nanomaterials Chemistry—Theory and Experiment,” Hanwha Resort Haeundae, Busan (Korea), January 2013.

Y. SHIKANO, "On Inhomogeneous Quantum Walks," Joint Mathematics Meeting 2013, San Diego Convention Center, San Diego (U.S.A.), January 2013.

Y. SHIKANO, "Exciton-polariton condensation in high excitation density regime," The 72nd Okazaki Conference on "Ultimate Control of Coherence," Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2013.

B-6) 受賞, 表彰

Y. SHIKANO, FQXi Essay Contest "It from Bit or Bit from It" Fourth Prize (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

世界物理年共同主催事業「物理チャレンジ2005」組織委員 (2005).

世界物理年記念春のイベント「物理・ひと・未来」部会員 (2005).

世界物理年春休みイベント「めざせ! 未来のアインシュタイン」運営補助員 (2005).

British Council 主催 Global Innovation Lab. Workshop, パネリスト (2010).

STeLA (Science and Technology Leadership Association) JAPAN Kick off Meeting 総括責任者 (2009).

その他

World Physics Year Launch Conference "Physics for Tomorrow" 日本代表派遣学生 (2005).

早稲田大学本庄高校出前授業「どうやって小さい現象を観るのか?——光で観える限界がある!?——」(2013).

小布施 × Summer School by H-LAB 「小布施WEEKEND カフェ」登壇者 (2013).

岡崎市立城北中学校出前授業「観自然 ~ 「もの」を観る様々な方法 ~ 」(2013).

B-8) 大学での講義, 客員

チャップマン大学, 客員助教授, 2011年 11月-.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「微小共振器ポラリトン凝縮体生成過程の量子ダイナミクスの解析」鹿野 豊 (2013年-2014年).

日本学術振興会優秀若手研究者海外派遣事業, 「時間とエネルギーに対する量子測定モデルの確立」鹿野 豊 (2009年-2011年).

科研費特別研究員奨励費, 「時間とエネルギーに対する量子測定モデルの確立」鹿野 豊 (2009年-2012年).

C) 研究活動の課題と展望

新しく始めた小さな研究の種を大きくするためには, ビジネス三原則でもある「ヒト・モノ・カネ」の三拍子が揃わなければならない。これまで共同研究を増やすという形でヒューマンリソースの確保を行ってきたが, それでは限界があるということに気付いた。今後, この小さな研究の種を成長させるためには, グループとして多様な人材を確保することに加え, 人材を適切に受け入れるだけの土壌を整備しなければならない。

小林 玄 器 (若手独立フェロー (特任准教授))(2013年9月1日着任)

A-1) 専門領域: 無機固体化学, 固体イオニクス, 電気化学, リチウム二次電池

A-2) 研究課題:

- a) 酸水素化物を基本とした新規機能性材料の探索
- b) 電極 / 電解質界面制御によるリチウム二次電池の高性能化
- c) 薄膜全固体 Li 二次電池の作製

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ヒドリドが規則配列した新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$ ($-1 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 2$) を合成し, ヒドリドの含有量と原子配列の制御に初めて成功した。これらの物質はヒドリドイオン導電性を持ち, ヒドリドのイオン導電現象を利用した固体電池の電解質に用いることができた。
- b) リチウム二次電池の高容量正極材料として期待されている $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) の粒子表面を Al_2O_3 で修飾することで電池特性の向上に成功した。また, Al_2O_3 修飾を施した $\text{Li}_{1.2}\text{MO}_2$ の粒子の最表面からバルク内部にかけての電子状態を硬 X 線光電子分光測定により明らかにした。
- c) マグネトロンスパッタを用いた正極材料 (LiCoO_2), 電解質材料 (Li_3BO_3) の薄膜作製条件を見出した。Au/LiCoO₂/Li₃BO₃/Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂/Li₃BO₃/In/Au で構成される全固体二次電池を作製し, 電池特性を得ることに成功した。

B-1) 学術論文

M. IQBAL, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA and R. KANNO, "Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Layered $\text{La}_2\text{Li}_{2x}(\text{CO}_3)_{1-x}\text{O}_{2+2x}$," *J. Solid State Chem.* **206**, 14–19 (2013).

G. SARAVANAN, K. NANBA, G. KOBAYASHI and F. MATSUMOTO, "Leaching Tolerance of Anodic Pt-Based Intermetallic Catalysts for Formic Acid Oxidation," *Electrochem. Acta* **99**, 15–21 (2013).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

F. MATSUMOTO, G. SARAVANAN and G. KOBAYASHI, "Application of Ordered Intermetallic Phases to Electrocatalysis," *Electrochemical society transactions*, **50**, 3–8 (2013).

M. IQBAL, G. KOBAYASHI, M. HIRAYAMA and R. KANNO, "Structural and Electrochemical Properties of Layered Structure $\text{La}_2\text{Li}_{2x}(\text{CO})_{1-x}\text{O}_4$," *Solid State Ionics: Ionics for Sustainable World, Proceedings of the Asian Conference 13th*, 350–358 (2013).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の開発」第一回TMS研究会講演会, 横浜, 2013年1月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

2013年電気化学秋季大会実行委員 (2013).

B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援,「逆ペロブスカイト型新規リチウムイオン導電体の創成」小林玄器 (2011年-2012年).

科研費若手研究(B),「ヒドリド含有酸化物を基軸とした新規機能性材料の探索」小林玄器 (2012年-2014年).

科学技術振興機構さきがけ研究「新物質科学と元素戦略」,「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」小林玄器 (2012年-2016年).

C) 研究活動の課題と展望

酸水素化物を基軸とした物質探索(研究課題a)

これまでの研究を基に,より優れたヒドリド導電特性を持つ物質の探索を行う。さらに,将来的にはヒドリド導電現象を利用したエネルギーデバイスの創成を目指した研究に展開していきたいと考えている。また,物質探索を遷移金属系に拡大し,これまでない電子物性を持つ新規物質の発見を目指す。結晶構造中のヒドリド含有量と元素配列が電子物性に与える影響は未だ明らかにされておらず,本研究を通じて酸水素化物の物質設計指針を示したいと考えている。

電極 / 電解質界面の制御(研究課題b), c)

リチウム二次電池電極の表面を異種酸化物やリン酸塩などで修飾し,電池特性の飛躍的向上に繋がる界面制御技術の確立を目指す。さらに,表面修飾が電極 / 電解質界面における電荷移動やイオン拡散に与える影響を明らかにする。表面修飾が電池反応に与える影響を明らかにするためには,電池反応前後の電極や電解質の電子状態や結晶構造の変化を調べる必要があり,UVSOR, SPring-8などの放射光施設やJ-Parcなどの中性子施設を利用する予定である。

電極 / 電解質界面でのイオン拡散現象に関する研究によって得られた知見は,全固体二次電池の開発に活かす。

機能分子システム創成研究部門

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を目指してモット絶縁層の単分子膜化を行い、実際に室温でのFET動作を確認することが出来た。
- 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。さらに、光によってダイポールのスイッチングが出来る単分子誘電膜を組み合わせると、紫外光と可視光で超伝導状態をON/OFFすることが出来るようになった。
- 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 and R. KATO, "Utilization of σ -Holes on Sulfur and Halogen Atoms for Supramolecular Cation...Anion Interactions in Bilayer Ni(dmit)₂ Anion Radical Salts," *Cryst. Growth Des.* **13**, 4533-4541 (2013).

H. M. YAMAMOTO, N. NAKANO, M. SUDA, Y. IWASA, M. KAWASUGI and R. KATO, “A Strained Organic Field-Effect Transistor with a Gate-Tunable Superconducting Channel,” *Nat. Commun.* **4**, 2379 (7 pages) (2013).

N. TAJIMA, T. YAMAUCHI, T. YAMAGUCHI, M. SUDA, Y. KAWASUGI, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, Y. NISHINO and K. KAJITA, “Quantum Hall Effect in Multilayered Massless Dirac Fermion Systems with Tilted Cones,” *Phys. Rev. B* **88**, 075315 (6 pages) (2013).

H. M. YAMAMOTO, J. UENO and R. KATO, “Critical Behavior of a Filling-Controlled Mott-Transition Observed at an Organic Field-Effect-Transistor Interface,” *Eur. Phys. J. Special Topics* **222**, 1057–1063 (2013).

N. TAKUBO, N. TAJIMA, H. M. YAMAMOTO, H. CUI and R. KATO, “Lattice Distortion Stabilizes the Photoinduced Metallic Phase in the Charge-Ordered Organic Salts (BEDT-TTF)₃X₂ (X = ReO₄, ClO₄),” *Phys. Rev. Lett.* **110**, 227401 (5 pages) (2013).

T. KUSAMOTO, H. M. YAMAMOTO, N. TAJIMA, Y. OSHIMA, S. YAMASHITA and R. KATO, “Bilayer Mott System with Cation–Anion Supramolecular Interactions Based on a Nickel Dithiolene Anion Radical: Coexistence of Ferro- and Antiferromagnetic Anion Layers and Large Negative Magnetoresistance,” *Inorg. Chem.* **52**(9), 4759–4761 (2013).

Y. KOSAKA, H. M. YAMAMOTO, A. TAJIMA, A. NAKAO, H. CUI and R. KATO, “Supramolecular Ni(dmit)₂ Salts with Halopyridinium Cations—Development of Multifunctional Molecular Conductors with the Use of Competing Supramolecular Interactions,” *CrystEngComm* **15**(16), 3200–3211 (2013).

N. TAKUBO, N. TAJIMA, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Observation of Photo-Induced Insulator-to-Metal Transition in Charge-Ordered α -(BEDT-TTF)₂I₃ Thin Crystal by Simultaneous Transport and Optical Measurement,” *J. Lumin.* **137**, 237–240 (2013).

B-4) 招待講演

H. M. YAMAMOTO, “Electric field induced superconductivity in strongly correlated organic materials,” ISCOM2013, Montreal (Canada), July 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott FET and field induced superconductivity,” ICTP LEMSUPER Conference, Trieste (Italy), September 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott-FET and Field-Induced Superconductivity,” 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -Space and Its Function, Okazaki, October 2013.

H. M. YAMAMOTO, “A Strained Organic Field-Effect-Transistor with a Gate-Tunable Superconducting Channel,” ISSMM2013, Tokyo, November 2013.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Mott-FET and its phase transitions,” International Workshop on Interface Science for Novel Physical Properties and Electronics, Okayama, December 2013.

山本浩史, 「有機モット転移トランジスタと電界誘起超伝導」物性研短期研究会, 物性研, 柏, 2013年11月.

山本浩史, 「光による界面分極変化と有機強相関トランジスタ」電子誘電体の新展開——光と分極がおりなす新物質相——研究会, 仙台, 2013年12月.

山本浩史, 「有機伝導体界面における電場誘起相転移現象」表面・界面スペクトロスコープ2013, 三島, 2013年12月.

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).
須田理行, 分子科学討論会優秀講演賞 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会企画委員 (2012-).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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

学会の組織委員等

日本化学会プログラム編集委員幹事 (2013).

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」2013年 11月-2014年 2月.

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-.

総研大アジア冬の学校, “Organic Field-Effect-Transistors: Its mechanism, application and recent advances,” 2013年 12月 10日-13日.

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

分子系ならではの格子の柔らかさと電子間の相互作用をうまく生かして創発的物性探索を展開する。具体的には、これまで開発してきた低温での超伝導転移や室温付近でのモット転移を用いたデバイスに対して、単分子薄膜技術や光応答性双極子を組み合わせることによって、新しい電子素子・分子素子の作製と関連するサイエンスの創出を試みる。

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) 複素芳香環がパラジウムに架橋 - 配位することを初めて実証。
- b) パラジウム3核クラスターがアレーンや環状オレフィン類に3核付加を起こすことを初めて実証。

B-1) 学術論文

T. MURAHASHI, S. KIMURA, K. TAKASE, S. OGOSHI and K. YAMAMOTO, “Bridging π -Coordination of Pyrrole and Indole over a Pd^I-Pd^I Bond,” *Chem. Commun.* **49**, 4310–4312 (2013).

T. MURAHASHI, K. TAKASE, K. USUI, S. KIMURA, M. FUJIMOTO, T. UEMURA, S. OGOSHI and K. YAMAMOTO, “Trinuclear Palladium Addition to Unsaturated Carobcycles,” *Dalton Trans.* **42**, 10626–10632 (2013).

B-3) 総説，著書

村橋哲郎, 「局在化近似の枠内で3中心2電子結合をどう表現するか」 *Organomet. News* 44 (2013).

B-4) 招待講演

村橋哲郎, 「有機金属錯体の構造次元性拡張」分子研研究会, 岡崎, 2013年1月.

T. MURAHASHI, “Redox-Switchable Metal Assembling and Ligand Coupling in Tetranuclear Palladium Sandwich Frameworks,” The 6th Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures, Okazaki (Japan), January 2013.

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と性状解明」東北大学卓越大学院研究会, 仙台, 2013年2月.

村橋哲郎, 「炭素 - 共役系と金属クラスターの間形成される柔軟な連続多点配位結合」第93日本化学会春季年会, 大津, 2013年3月.

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」新学術領域研究会, 東京, 2013年5月.

T. MURAHASHI, “Dynamic Structural Changes of Multinuclear Sandwich Complexes,” Japan-China Joint Symposium for Coordination Nanomaterials, Okazaki (Japan), June 2013.

T. MURAHASHI, “Chemistry of Metal Chain Sandwich Complexes,” Japan-Canada Joint Symposium for Coordination Chemistry, Naha (Japan), November 2013.

T. MURAHASHI, “Dynamic Structural Changes in Multinuclear Sandwich Complexes,” The 63rd Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Okinawa (Japan), November 2013.

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

日本化学会東海支部常任幹事 (2012-).

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-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「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かけ研究「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かけ研究「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).

科研費新学術領域研究(計画研究)「柔らかな連続多点配位性を持つ有機多核金属複合体の創成」村橋哲郎 (2013年-2017年).

科研費挑戦的萌芽研究「酸化-増核シーケンスに基づく一次元金属鎖分子の構築」村橋哲郎 (2013年-2014年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは、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が、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。今後も合成研究をさらに展開していくことにより、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(*Nat. Chem.* 2012)、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(*J. Am. Chem. Soc.* 2011 など)。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、この解明を進めている。

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) 曲面グラフェン分子の開発 (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) グラフェンや曲面グラフェンは、そのユニークな構造と物性のため、化学と物理の両分野で重点的に研究されてきた。C₆₀に代表されるフラレン類は、球状で正のガウス曲率をもつ。カーボンナノチューブは円柱状であるが、ガウス曲率はグラフェンと同じゼロのままである。グラフェンに曲面を導入することは、その次元性や電子的性質に大きな影響を与える。グラフェン自身は2次元のゼロギャップ半導体であり、p型とn型の ambipolar な性質をもつ。C₆₀は0次元のn型半導体であり、カーボンナノチューブは1次元のp型半導体あるいは金属である。それでは、グラフェンに負のガウス曲率を導入した場合、その構造や物性がどのように変化するのに興味深い。

1991年、MackayとTerronesは、負のガウス曲率をもつ仮想的な3次元グラフェンを提案した。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 に似た構造をもつ。この繰り返し単位であるテトラベンゾ [8] サークュレン (TB8C) は、新規な曲面グラフェン分子として興味深い構造をもっている。これは、鞍型の極端に平面性を失った未知のベンゼノイド化合物であり、芳香族サドルと呼ぶべきものである。我々は、TB8C および8個のメチル基を導入した誘導体 (OM-TB8C) を、環状オクタフェニレンの分子内 Scholl 反応によって合成した。TB8C の単結晶 X線構造解析は、[7] サークュレンよりもさらに深い鞍状の構造を示した。結晶中でのコンフォメーションは S₄ 対称であり、DFT 計算による D_{2d} 対称からねじれた構造をしている。理論計算では、波状のねじれ運動 (擬回転) によって、非平面の遷移状態 (S₄ 対称) を経由した tub-to-tub 反転が、室温で容易に起こることを示唆している (7.3 kcal mol⁻¹)。溶液中での基底状態のコンフォメーション (D_{2d} 対称) は、結晶中のそれとは異なっているが、これは crystal-packing force と低エネルギーの擬回転によるものである。OM-TB8C は優れた電子供与体であり、有機トランジスタにおいて p 型半導体として機能する (ホール移動度: 10⁻⁴ cm² V⁻¹ s⁻¹)。

B-1) 学術論文

Y. SAKAMOTO and T. SUZUKI, "Tetrabenzo[8]circulene: Aromatic Saddles from Negatively Curved Graphene," *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14074–14077 (2013).

E. KAYAHARA, T. IWAMOTO, H. TAKAYA, T. SUZUKI, M. FUJITSUKA, T. MAJIMA, N. YASUDA, N. MATSUYAMA, S. SEKI and S. YAMAGO, "Synthesis and Physical Properties of a Ball-Like Three-Dimensional π -Conjugated Molecule," *Nat. Commun.* **4**, 2694 (2013).

E. KAYAHARA, T. IWAMOTO, T. SUZUKI and S. YAMAGO, "Selective Synthesis of [6]-, [8]-, and [10] Cycloparaphenylenes," *Chem. Lett.* **42**, 621–623 (2013).

F. ANGER, R. SCHOLZ, E. ADAMSKI, K. BROCH, A. GERLACH, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI and F. SCHREIBER, "Optical Properties of Fully and Partially Fluorinated Rubrene in Films and Solution," *Appl. Phys. Lett.* **102**, 013308 (5 pages) (2013).

S. KERA, S. HOSOUMI, K. SATO, H. FUKAGAWA, S. NAGAMATSU, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, H. HUANG, W. CHEN, A. T. S. WEE, V. COROPCEANU and N. UENO, "Experimental Reorganization Energies of Pentacene and Perfluoropentacene: Effects of Perfluorination," *J. Phys. Chem. C* **117**, 22428–22437 (2013).

B-10) 競争的資金

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 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 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。我々はこの数年、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 ~ 2013年3月31日)*)

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三成分結合型二核化配位子の合成・金属錯体形成について詳細に調べた。従来法で収率が極端に低かったトリアゾール閉環反応では，反応温度を調節することで単離精製後の収率を30%程度まで改善できた。この配位子を用いたコバルト(II)，ニッケル(II)錯体の電気化学について調べ，トリアゾール由来の還元波が -2.0 V (フェロセン基準)に現れることを確認した。
- b) ポルフィリンとサレン型配位子を結合した複合配位子を合成し，それぞれ異なる金属を結合させた異種金属複核錯体の合成を行った。サレン部位の前駆体として Boc 基で保護されたエチレンジアミンを持つポルフィリンを合成してニッケル錯体とし，その後 Boc を脱保護してサリチルアルデヒドと反応させ，第二の金属としてアルミニウム・バナジウムを挿入することに成功した。2つの金属中心の間の架橋構造が異なるものを合成し，電気化学挙動の違いについて検討した。

B-1) 学術論文

H. KON and T. NAGATA, "New Ternary Ligands Consisting of a N4 Bridging Ligand and Two Terpyridines, and Their Co(II) and Ni(II) Dinuclear Complexes. Structure, Redox Properties, and Reaction with Acid," *Dalton Trans.* **42**, 5697–5705 (2013).

H. YAMAZAKI, T. UENO, K. AISO, M. HIRAHARA, T. AOKI, T. NAGATA, S. IGARASHI and M. YAGI, "Synthesis, Characterization and Heterogeneous Catalysis for Water Oxidation of a Di-Manganese Complex with 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-Terpyridine," *Polyhedron* **52**, 455–460 (2013).

B-6) 受賞，表彰

永田 央, 平成25年度科学研究費審査委員表彰 (2013.10).

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-10) 競争的資金

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

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

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

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

科研費基盤研究(C), 「電子伝達膜を用いた光合成型物質変換システムの構築」永田 央 (2013年–2015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、架橋配位子の合成の改良を試みたが、全収率は未だ低く、根本的な改善が必要である。また、複核錯体の生成収率を改善するため、ピリジン・トリアゾール・ピリジンの部分構造は保ったまま、トリアゾールの4-N位置から架橋を伸ばして、錯体を安定化する補助配位子を結合させるなどの戦略を検討している。

異種複核金属錯体については、酸素を好む3族~5族の金属とソフトな後周期の金属を共存させる目処が立った。今後は、基質存在下での電気化学挙動について、より詳細に調べて行く予定である。

*) 2013年4月1日名城大学理工学部応用化学学科教授

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「バッキーボール」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「バッキーボール」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。我々はバッキーボールの「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。スマネンはカラム状結晶構造を形成することに特徴があり、スマネンを導入することで有機化合物の結晶構造を制御することが可能かどうか、結晶工学の観点から興味を持たれてきた。今回、ピレン部位を導入したスマネンを合成したところ、予想した通りスマネンのカラム構造が優先し、ピレン部位はやや緩んだヘリングボーン構造を形成することで、例えば固体状態におけるエキシマー発光が抑制されることを見出した。このようにスマネン部位は結晶デザイン部位として利用可能であることが示された。スマネンのベンジル位を酸素化したスマネントリオンの結晶構造解析に成功し、これまでのスマネン誘導体では見られなかったエク립ススタッキング構造であることがわかった。またスマネントリオンは曲面電子受容体として期待されており、化学還元、電気還元実験により、1電子還元体、2電子還元体の構造解析を行った。スマネンを出発物質とし、 C_{70} の部分構造である新規バッキーボール骨格(ベンゾピレン誘導体)の簡便な合成法の開発に成功した。これまで C_{60} に比べ C_{70} 部分骨格構造のバッキーボールの化学は比較的研究例が少なく、光、電気物性等興味を持たれており、今後の研究の伸展が期待される。
- b) ナノメートルサイズの金属クラスターはバルク金属とも単核金属錯体とも異なる特性を示し、従来にない触媒の開発が期待される。特に金属表面と分子との相互作用が弱く、バルクにおける触媒活性がない金のクラスターに注目して研究を行っている。今年度の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、金/パラジウム合金クラスターにおける効率的な炭素-塩素結合の活性化反応が、クラスター表面のAu, Pdの両原子の協同作用によって効率よく進行することが理論計算によって確かめられた。金これまで金ナノクラスターによる空気酸化触媒反応は、クラスターサイズが小さいほど活性が高いことがポリビニルピロリドン(PVP)保護クラスターの系で実験的にも確かめられてきた。ところが、今回、おなじPVPでも、保護高分子の分子量を変えただけでその傾向は著しく変化し、より高分子量のPVPを用いると、1 nm付近の小さなクラスターよりも7 nm程度の大きなクラスターの方が遥かに高い活性を有することを見出した。この事実よりクラスターサイズ効果よりも、保護高分子のモルフォロジー変化の方がより金クラスターの活性、すなわち電子状態に影響を与えることが明らかとなった。

B-1) 学術論文

- J. MACK, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and N. KOBAYASHI**, “Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy and Electronic Structures of C_3 Symmetry Buckybowls,” *Chem. Phys. Lett.* **556**, 188–194 (2013).
- S. KARANJIT, K. BOBUATONG, R. FUKUDA M. EHARA and H. SAKURAI**, “Mechanism of the Aerobic Oxidation of Methanol to Formic Acid on Au_8^- : A DFT Study,” *Int. J. Quantum. Chem.* **113**, 428–436 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK, Y. SATO and H. SAKURAI**, “Aryl Iodides as Strong Inhibitor for Gold and Gold-Based Bimetallic *quasi*-Homogeneous Catalysis,” *Chem. Commun.* **49**, 2542–2544 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, S. HIGASHIBAYASHI, T. KOJIMA, M. KAWANO, D. LENTZ and H. SAKURAI**, “The Synthesis of Hexafluorosumanene and its Congeners,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 3282–3286 (2013).
- B. B. SHRESTHA, S. KARANJIT, G. PANDA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Synthesis of Substituted Sumanenes by Aromatic Electrophilic Substitution Reactions,” *Chem. Lett.* **42**, 386–388 (2013).
- K. MAEYAMA, T. TSUKAMORO, M. SUZUKI, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Nanosized Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Coupling Polymerization: Synthesis of Soluble Aromatic Poly(ether ketone)s,” *Polymer J.* **45**, 401–405 (2013).
- S. HIGASHIBAYASHI, S. ONOGI, H. K. SRIVASTAVA, G. N. SASTRY, Y.-T. WU and H. SAKURAI**, “Stereoelectronic Effect of Curved Aromatic Structure Favouring the Unexpected *Endo* Conformation of Benzylic Substituted Sumanene,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **52**, 7314–7316 (2013).
- S. KUNISHIGE, M. KAWABATA, M. BABA, T. YAMANAKA, Y. MORITA, S. HIGASHIBAYASHI and H. SAKURAI**, “Jet Spectroscopy of Buckybowl: Electronic and Vibrational Structures in the S_0 and S_1 States of Triphenylene and Sumanene,” *J. Chem. Phys.* **139**, 044313 (8 pages) (2013).
- B. TOPOLINSKI, B. M. SCHMIDT, S. HIGASHIBAYASHI, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Sumanenylferrocenes and Their Solid State Self-Assembly,” *Dalton Trans.* **42**, 13809–13812 (2013).
- B. M. SCHMIDT, B. TOPOLINSKI, M. YAMADA, S. HIGASHIBAYASHI, M. SHIONOYA, H. SAKURAI and D. LENTZ**, “Fluorinated and Trifluoromethylated Corannulenes,” *Chem. –Eur. J.* **19**, 13872–13880 (2013).
- R. N. DHITAL, C. KAMONSATIKUL, E. SOMSOOK and H. SAKURAI**, “Bimetallic Gold/Palladium Alloy Nanoclusters: An Effective Catalyst for Ullmann Coupling of Chloropyridines under Ambient Conditions,” *Catal. Sci. Tech.* **3**, 3030–3035 (2013).

B-3) 総説，著書

- 櫻井英博, 「精密有機合成によるカーボン 空間の構築」, 「高次 空間の創発と機能開発」, 赤坂 健編, シーエムシー出版, p. 40–43 (2013).
- 櫻井英博, 東林修平, 「精密合成が拓く 電子科学」, 「CSJ カレントレビュー12 未来材料を創出する 電子系の科学——新しい合成・構造・機能化研究」, 赤坂 健, 岩澤伸治, 山口茂弘, 磯部寛之編, 化学同人, p. 46–53 (2013).
- 東林修平, 「カーボンナノチューブの三叉路」, 化学 **68(6)**, 59–60 (2013).
- 櫻井英博, 「未だに不可解な Golden Cross Coupling Reaction——金ナノクラスターを用いた炭素-炭素結合生成反応」, 化学 **68(10)**, 72–73 (2013).

B-4) 招待講演

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Chulabhorn Research Institute, Bangkok (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Burapha University, Chonburi (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani (Thailand), February 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, Prince of Songkla University, Hat Yai (Thailand), February 2013.

櫻井英博, 「擬均一系金ナノクラスターの触媒活性」 学術講演会, 名古屋工業大学大学院工学研究科, 名古屋, 2013年3月.
櫻井英博, 「お椀型共役化合物「バッキーボール」の化学 - 含窒素ヘテロボールを中心に - 」 ナノカーボンケミストリー研究会 2013, 東北大学多元物質科学研究所, 仙台, 2013年3月.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” PERCH-CIC Congress VIII, Pattaya (Thailand), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Shanghai University, Shanghai (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of *quasi*-Homogeneous Gold/Hydrophilic Polymer Composites,” The 2nd International Congress on Advanced Materials, Zhenjiang (China), May 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Nanyang Technological University, Singapore, June 2013.

H. SAKURAI, “Asymmetric Synthesis of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Kansas State University, Manhattan (U.S.A.), August 2013.

H. SAKURAI, “Synthesis of Sumanene and Related Buckybowls,” 15th Asian Chemical Congress, Singapore, August 2013.
東林修平, 「お椀型 共役分子バッキーボールの合成」 第30回有機合成化学セミナー, 岡山, 2013年9月.

H. SAKURAI, “Chemistry of C_3 Symmetric Buckybowls,” Department Seminar, Zhejiang University, Hangzhou (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Colloidal Nanogold as a Unique *quasi*-Homogeneous Catalyst,” Department Seminar, East China Normal University, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Substituted Sumanenes: From Fundamental to Applied Research,” 9th IUPAC International Symposium on Novel Materials and their Synthesis and 23rd International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Shanghai (China), October 2013.

H. SAKURAI, “Nanoscience from Organic Synthesis: Chemistry of Nano(Bucky)bowls and Nanoclusters,” Department Seminar, Naresuan University, Pitsanulok (Thailand), November 2013.

H. SAKURAI, “Matrix Effect on Catalytic Activity of Colloidal Nanogold,” 5th Asian Conference on Colloid and Interface Science, Darjeeling (India), November 2013.

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).

東林修平, 有機合成化学協会奨励賞 (2013).

東林修平, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).

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-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) 「ポウル型共役配位子を有する金属錯体の動的挙動と機能」 櫻井英博 (2004年-2005年).

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

科研費特定領域研究(公募研究) 「3次元リンク実現のためのお椀型化合物の合成」 櫻井英博 (2006年-2007年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「金ナノクラスターの触媒活性を実現するためのマトリクス開発」 櫻井英博 (2006年-2007年).

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

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

科研費基盤研究(B) 「官能化バッキーボウルの合成と機能発現」 櫻井英博 (2011年-2013年).

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

科研費新学術領域研究(研究領域提案型) 「開核性スマネン誘導体の合成と性質」 櫻井英博 (2013年-2014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 電子系おわん分子合成法の開発」 東林修平 (2012年-2017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ポ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 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、現在3名の大学院生がそれぞれの方向性で展開研究を見据えた研究に従事しており、この2-3年で面白い結果が出てくることを期待している。ここ数年はナノプラットフォームなどを活用して外部研究者によるバッキーボウルを対象とした研究が増えてきており、今後も異分野間共同研究を推進していきたい。昨年も述べたが、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は、現在多元素系の合金クラスターおよびクラスター/高分子マトリクス界面の相互作用に興味をもって研究を進めている。ともにこれまで系統的な研究例が少なく、また研究手法も限られているため、まだまだ手探り状態であるが、分子研の研究環境を生かして、新たな研究分野を開拓していきたい。