

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
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
2013.9. ~ 2014.8.	2014	171	38
2014.9. ~ 2015.8.	2015	193	40

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：物理化学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 生体分子における構造変化動力学に関する理論研究
- b) 時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構に関する理論研究
- c) 光合成細菌における励起エネルギー移動に関する理論研究
- d) 過冷却水に関する理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年，超高速分子動力学シミュレーション専用機 ANTON により，ミリ秒スケールのトラジェクトリデータの計算が可能になった。そこで，我々は，運動の時間スケールの違いにより構造変化の基底を構築する方法を提案するとともに，それにより抽出された遅い（幾つかの）運動を反応座標として構造変化（folding/unfolding）の自由エネルギー面を描くとともに，タンパク質の折れたたみに関するダイナミクスの解析を行った。その結果，多様な構造変化経路およびその速度論を明らかにした。また，蛍光スペクトルや FRET にも関わる構造変化に関する多次元解析として，残基間の距離の揺らぎの多時間相関関数およびその寿命の多次元スペクトルの解析を提案した。その結果，異なる時間スケールを持つ構造揺らぎのカップリングの時間変化，すなわち，どのように構造変化ダイナミクスが動的に絡み合っているかを明らかにした。
- b) シアロバクテリアの概日リズムは3つのタンパク質により制御されており，その中でも，とくに時計タンパク質 KaiC が重要であることが知られている。さらに，秋山らによる実験から，KaiC の C1 リングの ATP 加水分解反応が概日リズムの周期と強い相関があることも明らかにされた。KaiC の ATP 加水分解はモノマーあたり1日に約 11 個しか分解されず，モータータンパク質に比べ極めて遅い反応であるが，その反応は安定に維持されている。さらに，秋山らによる構造解析の結果から ATP 加水分解の前後で C1 リングの主鎖の *cis-trans* 異性化，ATP 近傍の水の配置がモータータンパク質とは異なることが明らかにされた。そこで，秋山グループとともに，KaiC の ATP 加水分解反応の詳細の解析を行った。
- c) 光合成系では，発色団で吸収された光エネルギーが励起エネルギー移動により効率よく活性中心へと伝達される。しかし，高効率エネルギー移動がどのように達成されているのかについては未だに明らかにされていない。我々は，Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク中を例として各色素のエネルギー準位やその揺らぎを解明するため方法論の開発を進めている。その結果，FMO タンパク中の色素のエネルギー準位が如何に決まっているのかを初めて明らかにした。さらに，各色素の構造やタンパク質や水など色素周辺の環境により励起エネルギーが如何に揺らいでいるのかについても明らかにした。
- d) 水の熱力学的異常性は，温度低下とくに融点以下で，急激に増す。等圧熱容量および複素熱容量の温度依存性の理論解析から，約 220 K で水が fragile-strong 転移を示すことを明らかにした。より低い温度の過冷却水の構造・熱力学・

動力学的性質を解析し、室温の液体状態から見られるパーコレートした高密度液体 (HDL) が 220 K 以下で細分化され、さらに 195 K 以下で減少、小型化するとともに、低密度液体 (LDL) が主成分となりパーコレートすることを明らかにし、約 195 K 以下での HDL のクラスター数およびクラスターサイズの減少によりダイナミクスが遅延化することによる新たな動的転移が存在することを見出した。また、約 195 K 以下では、LDL と HDL の転移が遅くなり動的不均一性も抑制されることも明らかにした。また、約 195 K 以下の過冷却水は基本的に LDL による一成分系とみなすことができるため、その温度以下の過冷却水の密度は、通常の液体のように温度低下とともに増加することも示した。

B-1) 学術論文

T. MORI and S. SAITO, “Dynamic Heterogeneity in the Folding/Unfolding Transitions of Fip35,” *J. Chem. Phys.* **142**, 135101 (7 pages) (2015).

J. ONO, S. TAKADA and S. SAITO, “Couplings between Hierarchical Conformational Dynamics from Multi-Time Correlation Functions and Two-Dimensional Lifetime Spectra: Application to Adenylate Kinase,” *J. Chem. Phys. (Special Topic: Multidimensional Spectroscopy)* **142**, 212404 (13 pages) (2015).

J. ABE, T. HIYAMA, A. MUKAIYAMA, S. SON, T. MORI, S. SAITO, M. OSAKO, J. WOLANIN, E. YAMASHITA, T. KONDO and S. AKIYAMA, “Atomic-Scale Origins of Slowness in the Cyanobacterial Circadian Clock,” *Science* **349**, 312–316 (2015).

S. IMOTO, S. S. XANTHEAS and S. SAITO, “Ultrafast Dynamics of Liquid Water: Energy Relaxation and Transfer Processes of the OH Stretch and the HOH Bend,” *J. Phys. Chem. B* **119**, 11068–11078 (2015).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Hydrogen Bond Network Dynamics in Supercooled Water,” International 6th THz-Bio Workshop 2015, Seoul (Korea), April 2015.

S. SAITO, “Couplings between Multi-Scale Conformational Fluctuations: Towards Understanding of Emergence of Function of Biomolecule,” Workshop of Theoretical Chemistry, Sungyunkwan University, Swon (Korea), April 2015, cancelled due to schedule conflict.

S. SAITO, “Couplings between Multi-Timescale Conformational Fluctuations,” Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Busan (Korea), July 2015, cancelled due to MERS.

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, 2015–).

分子科学会運営委員 (2008–2012, 2016–).

日中韓理論化学ワークショップ幹事 (2013–).

学会の組織委員等

4th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy, Local Organizing Committee (2008).

International Symposium on Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems, Chair (2009).

12th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science, Local Organizing Committee (2009).

7th Congress of the International Society for Theoretical Chemical Physics, Local Organizing Committee (2011).

13th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Co-Chair (2011).

Time Resolved Vibrational Spectroscopy 2013, Local Organizing Committee (2013).

IMS Workshop on “Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements,” Chair (2013).

14th Japan-Korea Joint Symposium on Molecular Science, Chair (2013).

1st China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2013).

15th Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Science, Co-Chair (2015).

2nd China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Co-Chair, Organizing Committee (2015).

Asia Academic Seminar 2015, Organizing Committee (2014–2015).

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 (2015).

情報学研究所運営委員会委員 (2010–).

東北大学金属研究所計算材料科学センター 運営委員会委員 (2015–).

核融合科学研究所外部評価委員会数値実験炉研究プロジェクト専門部会国内専門委員 (2012, 2015).

その他

High Performance Computing infrastructure (HPCI)コンソーシアム運営委員会委員 (2013–).

計算科学イニシアティブ(CMSI)第一部会メンバー (2012–).

計算科学イニシアティブ(CMSI)スパコン連携小委員会委員 (2012–).

計算物質科学人材育成コンソーシアム次世代研究者育成委員会委員 (2015–).

ポスト「京」重点課題 運営委員会委員 (2015–).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2015–).

計算科学研究機構人材育成タスクフォースWG 委員 (2015–).

計算基礎科学ネットワーク拠点分子科学分野委員 (2012–).

National Research Foundation of Korea 審査員 (2015).

自然科学研究機構研究連携委員会委員 (2012–).

自然科学研究機構国際連携委員会委員 (2012–).

自然科学研究機構新分野創生センターイメージングサイエンス研究分野併任 (2012–).

総合研究大学院大学教育研究委員会委員 (2015).

総合研究大学院大学インターンシップ制度検討分科会委員 (2015).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「生体分子シミュレーション入門」，2015年12月10日-11日．

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B)，「タンパク質の動的構造と機能発現ダイナミクスの分子論的解明」，森 俊文 (2015年度-2018年度)．

科研費研究活動スタート支援，「天然変性タンパク質の動的構造と機能発現機構の分子論的解明」，森 俊文 (2014年度)．

科研費基盤研究(B)，「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)，「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)，「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

近年の計算機の発達により，比較的小さなタンパク質に関してはマイクロ秒オーダーの計算が可能となった。さらに，特殊なハードウェアを用いて求められたミリ秒のトラジェクトリ計算を利用できるタンパク質もある。しかし，タンパク質の動的理解は未だに十分に進んでいない。そこで，タンパク質の構造変化を凝縮系反応とみなし，タンパク質の構造変化が如何に起こるのかに挑む。また，生体分子の機能発現解明に関する解析を進める。その一つとして，時計タンパク質 KaiC の概日リズムの解明に挑む。そのために，KaiC における ATP の加水分解と構造揺らぎ・変化が如何に共役しているのか，C1 および C2 リングにおける反応および構造変化などを解析し，最終的に，秋山教授らとともに，システムとしての概日リズムの分子機構の理解を目指す。二つ目の課題として，Fenna-Matthews-Olson タンパク質における高効率な励起エネルギー移動の分子論的解明を目指す。また，三つ目の課題として，ポリセオナミド B (pTB) の膜内挿入・イオン透過機構の解析を行い，イオンチャネルにおけるイオン透過に関する包括的理解の獲得とともに，イオン-チャネル系を単純な化学反応系とみなし，凝縮系化学反応に関する基本的理解の解析を行う。これらの生体分子に関する理論研究に加え，過冷却水の動力学，とくにガラス化が如何に進むのか，その際に運動がどのように変化していくのかなどに関する理論研究に挑む。

信 定 克 幸 (准教授) (2004 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：分子物理学，理論化学

A-2) 研究課題：

- a) ナノ構造体の光応答理論開発と光・電子機能物質の理論設計
- b) 界面光励起ダイナミクスの理論
- c) 固体表面担持金属クラスター触媒の第一原理分子動力学計算
- d) 金属クラスターの光電子物性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 実験技術の飛躍的な進展の結果，最近では，極めて精密な高次ナノ構造体を数 nm 程度以下の精度で作成することが可能となってきた。この様なナノ構造体と光が相互作用すると，従前の光応答では見られなかった局所ナノ領域での光励起ダイナミクスが起こり，そのダイナミクスに起因する新たな光・電子機能が発現することが期待できる。そこで我々は，数～数十 nm サイズの実在系ナノ構造体の光応答理論とその理論に基づく実時間・実空間光励起電子ダイナミクス法 (GCEED: Grid-Based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics) を開発してきた。ナノ構造体の光励起の結果生成する近接場光には，電場の 2 次の高調波成分が含まれていることを理論的に導き，この近接場光を用いると容易にナノ構造体の 2 光子励起過程を誘起できることを明らかにした。また，理化学研究所スーパーコンピュータ「京」を使い，実在系物質の光励起電子ダイナミクスとしては，世界最大規模の計算を進めた。
- b) 電極表面やバルク表面での分子の光励起ダイナミクスでは，分子系と電極やバルク表面との間，すなわち界面領域での電子や核のダイナミクスのミクロレベルでの解明が重要である。しかしヘテロな領域での光励起ダイナミクスの理論研究は非常に遅れている。我々は，ナノ構造体の光応答の研究において開発してきた計算手法 GCEED を，界面での光励起ダイナミクスに適用できるように拡張し，誘電体表面と吸着物質から成るヘテロ界面系を対象として，その光応答の誘電率依存性を明らかにした。
- c) 数 nm 程度以下の固体表面担持金属ナノクラスターは，有用な触媒として働くことが多くの研究において指摘されている。しかし，貴金属やレアメタル等の非常に高価な原子を使っていることが多く，豊富に存在する安価な原子で代替した触媒の開発が望まれている。本研究課題では第一原理 (カー・パリネロ) 分子動力学計算を用いて，固体表面担持金属クラスターの触媒反応メカニズムの解明とその代替クラスターの理論設計の研究を行った。本年度は，グラフェン上の金クラスター及びその一部を安価な銅原子に代替した担持金属クラスターの CO 酸化触媒反応メカニズムの解明を行った。触媒反応は Langmuir-Hinshelwood 型反応で進行することを明らかにし，金原子を代替した銅原子は，触媒活性サイトとして機能する事も見出した。
- d) 金とチオラートから構成されるクラスターは，その安定性と機能材料への応用の期待から盛んに研究が行われている。昨年に引き続き本年も国内外の実験グループと共同で 金チオラートクラスターの構造や光電子物性の研究を行った。過去の研究でしばしば指摘されている金 25 量体とは異なる新規構造を実験グループが見出し，その理論解析を我々のグループが行った。

B-1) 学術論文

- M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA and T. YATSUI**, “Nonlinear Optical Response Induced by a Second-Harmonic Electric-Field Component Concomitant with Optical Near-Field Excitation,” *Phys. Rev. A* **92**, 043809 (9 pages) (2015).
- C. ZENG, Y. CHEN, C. LIU, K. NOBUSADA, N. L. ROSI and R. JIN**, “Gold Tetrahedra Coil Up: Kekulé-Like and Double Helical Superstructures,” *Sci. Adv.* **1**, e1500425 (6 pages) (2015).
- C. LIU, T. LI, G. LI, K. NOBUSADA, C. ZENG, G. PANG, N. L. ROSI and R. JIN**, “Observation of Body-Centered Cubic Gold Nanocluster,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 9826–9829 (2015).
- K. KOIZUMI, K. NOBUSADA and M. BOERO**, “Reaction Pathway and Free Energy Landscape of Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide Operated by a Novel Supported Gold–Copper Alloy Cluster,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 15421–15427 (2015).
- K. IIDA, M. NODA and K. NOBUSADA**, “Control of Optical Response of a Supported Cluster on Different Dielectric Substrates,” *J. Chem. Phys.* **142**, 214702 (9 pages) (2015).
- M. YAMAGUCHI, K. NOBUSADA, T. KAWAZOE and T. YATSUI**, “Two-Photon Absorption Induced by Electric Field Gradient of Optical Near-Field and Its Application to Photolithography,” *Appl. Phys. Lett.* **106**, 191103 (5 pages) (2015).
- S. SHARMA, W. KURASHIGE, K. NOBUSADA and Y. NEGISHI**, “Effect of Trimetallization in Thiolate-Protected $\text{Au}_{24-n}\text{Cu}_n\text{Pd}$ Clusters,” *Nanoscale* **7**, 10606–10612 (2015).
- A. DAS, C. LIU, H. Y. BYUN, K. NOBUSADA, S. ZHAO, N. L. ROSI and R. JIN**, “Structure Determination of $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 3140–3144 (2015).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

- M. NODA, K. ISHIMURA and K. NOBUSADA**, “Program Package of Photoinduced Electron Dynamics: GCEED (Grid-Based Coupled Electron and Electromagnetic field Dynamics),” *JPS Conf. Proc.* **5**, 011010 (7 pages) (2015).

B-4) 招待講演

- K. NOBUSADA**, “Interface Electronic Properties between a Gold Core and Thiolate Ligands: Effects on Absorption Spectra in $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$,” International Symposium on Monolayer Protected Clusters, Yamanaka Dormitory-Naito Seminar House, Yamanashi, July 2015.
- K. NOBUSADA**, “Optoelectronic Functional Fields Induced by Near-Field Light Excitation,” Core-to-Core Sweden-Japan Workshop, KTH (Royal Institute of Technology), Kista (Sweden), November 2015.
- K. NOBUSADA**, “Near Field Excitation Dynamics in Nanostructures Contacting with Environment,” CECAM-Workshop “Open quantum systems computational methods,” The University of Hong Kong, Hong Kong (China), November 2015.
- K. NOBUSADA**, “Nonlinear Optical Response in Nanostructures Induced by Optical Near-Field,” International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM) 2015, Hawaii Convention Center, Honolulu (U.S.A.), December 2015.
- 信定克幸, 「近接場光励起に基づく光・電子機能性ナノ物質の理論設計」日本物理学会第70回年次大会, 領域11・領域3・領域9合同シンポジウム『京』が拓いた物性物理, 早稲田大学, 東京, 2015年3月.
- 信定克幸, 「光・電子異方的機能反応場を持つナノ構造体の理論設計」特別企画: 配位シナジー: 融合物質科学の新展開, 日本化学会第95回春季年会, 日本大学理工学部船橋キャンパス, 船橋, 2015年3月.

信定克幸,「ナノ構造体における光磁気応答」分子研研究会&広島大学研究拠点形成事業「スピンキラリティを軸にした先端材料コンソーシアム」2015年度第2回トピカルミーティング「キラリティ×光学物性研究会」分子科学研究所, 岡崎, 2015年6月.

信定克幸,「白金代替クラスター触媒の理論設計: 触媒活性サイト導入と凝集抑制」触媒・電池元素戦略研究拠点第7回公開シンポジウム, 京都大学桂キャンパス, 京都, 2015年9月.

信定克幸,“Optical near-field excitation in nanostructures with novel functions due to light and electron dynamical correlations,”第2回CMRI研究会, 仙台国際センター, 仙台, 2015年10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).

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(2009–2011).

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(2007–2009).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員(2013–2015).

その他

筑波大学計算科学研究センター共同研究委員会委員(2015–).

ハイパフォーマンスコンピューティング研究運営委員会運営委員(2015–).

ポスト「京」重点課題(7)「次世代の産業を支える新機能デバイス・高性能材料の創成」課題実施準備委員(2015–).

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」2015年7月7日–10日.

筑波大学計算科学研究センター, 共同研究員, 2006年6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, 拠点准教授, 2012年9月–.

B-10) 競争的資金

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–2013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–2017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–2014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,新規機能を生み出す高い可能性を持っている。更に,ナノ構造体が光と相互作用し,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・電子融合機能を併せ持った高機能物質の開発へ繋がると期待できる。理論的研究の立場から言えば,実在系に即したナノ構造体を対象として,光と物質(電子系)の露な相互作用を記述するナノ光応答理論の開発を行い,その理論に基づく実用に耐え得る超並列第一原理計算手法の開発が急務である。今後は,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,物質に任意の光・電子機能を付加する指導原理を見出すことが極めて重要になると考える。

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 密度行列繰り込み群に基づく多参照電子状態理論の開発
- b) 多核金属酵素の電子状態解析・反応機構解明へ向けた応用計算
- c) エキシマー発光分子，フォトクロミック有機分子の光化学反応機構の理論解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当研究グループでは，化学反応や分光特性などを高精度にモデリングする高精度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，有機機能性分子，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重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。この手法を利用し，従来不可能だと思われたサイズの大規模な多参照計算を実現してきている。
- b) 電子スピン共鳴法（EPR）は，電子スピンが主役となる化学や物理を解析する重要な分光法であり，金属錯体の反応性や電子的特性を理解する上で重要な情報を与える。その詳細な解析には，理論の情報が不可欠であるが，EPR で観測される物理量は，波動関数の精度を鋭敏に反映することから，精密な計算は困難であった。当グループでは最近，これらの磁気的な物理量を極めて高精度に計算する新しい電子状態理論を開発し，計算プログラムに実装した。本理論は，密度行列繰り込み群（DMRG）法に基づいており，DMRG 波動関数から物理量を評価する方法である。この理論を強い電子相関を示す開殻系分子に適用し，電子相関とスピン相関がこれらの物理量を評価する上で極めて重要であることを示し，DMRG 法の磁気分光学における有用性を実証した。さらに，重原子を含む系に対する相対論的手法や， Δg -値を線形応答理論および擬縮重摂動理論に基づいて評価する方法の開発を行い，その性能を検証した。
- c) 電子励起状態は基底状態よりも遙かに理解が難しく，超高速分光法を用いた高度な実験的解析が行われる一方で，その解釈において理論計算（第一原理計算や量子化学計算と呼ばれる）の役割は重要になっている。励起状態を精密に計算するには，複数の電子配置を基底関数としてその量子的な重ね合わせ状態として電子波動関数を表すことが求められる（多配置法）。近年広く用いられる密度汎関数理論は，単一配置法として分類され，二電子・多電子励起，それに起因する禁制状態に対して誤った記述を与える等の問題点が知られる。本研究では，DMRG 法に基づき，エキシマー発光分子やフォトクロミック化合物に対して多状態のポテンシャル曲面を高精度計算できる拡張開発を行い，それらの電子状態の解析を行っている。エキシマー発光では豊田中央研白井博士と，フォトクロミックでは筑波大重田教授と共同で研究を進めている。

B-1) 学術論文

- T. YANAI, Y. KURASHIGE, W. MIZUKAMI, J. CHALUPSKÝ, T. N. LAN and M. SAITOW**, “Density Matrix Renormalization Group for Ab Initio Calculations and Associated Dynamic Correlation Methods: A Review of Theory and Applications,” *Int. J. Quantum Chem.* **115**, 283–299 (2015).
- T. N. LAN, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Scalar Relativistic Calculations of Hyperfine Coupling Constants Using Ab Initio Density Matrix Renormalization Group Method in Combination with Third-Order Douglas-Kroll-Hess Transformation: Case Studies of 4d Transition Metals,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 73–81 (2015).
- Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. TAKASE, K. YAMAMOTO, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI**, “Modulation of Benzene or Naphthalene Binding to Palladium Cluster Sites by the Backside-Ligand Effect,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2482–2486 (2015).
- T. N. LAN, J. CHALUPSKÝ and T. YANAI**, “Molecular *g*-Tensors from Analytical Response Theory and Quasi-Degenerate Perturbation Theory in Framework of Complete Active Space Self-Consistent Field Method,” *Mol. Phys.* **113**, 1750–1767 (2015).
- T. YANAI, G. I. FANN, R. J. HARRISON and G. BEYLKIN**, “Multiresolution Quantum Chemistry in Multiwavelet Bases: Excited States from Time-Dependent Hartree–Fock and Density Functional Theory via Linear Response,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 31405–31416 (2015).
- S. HORIUCHI, Y. TACHIBANA, K. YAMAMOTO, S. KAWAMATA, K. TAKASE, T. MATSUTANI, K. MASAI, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI**, “Remarkable Metal Binding Ability of Carotenes: Decanuclear Homo- and Heterometal Chains Stabilized by β -Carotene Sandwich,” *Nat. Commun.* **6**, 6742 (8 pages) (2015).
- P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANO and S. HIGASHIBAYASHI**, “Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives,” *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).
- M. SAITOW, Y. KURASHIGE and T. YANAI**, “Fully Internally Contracted Multireference Configuration Interaction Theory Using Density Matrix Renormalization Group: A Reduced-Scaling Implementation Derived by Computer-Aided Tensor Factorization,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 5120–5131 (2015).

B-4) 招待講演

- T. YANAI**, “Ab initio quantum chemistry using density matrix renormalization group,” International Workshop on New Frontier of Numerical Methods for Many-Body Correlations—Methodologies and Algorithms for Fermion Many-Body Problems, The University of Tokyo, Tokyo, February 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory based on density matrix renormalization group,” Recent Advances in Electronic Structure Theory, Nanjing (China), June 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory using ab initio density matrix renormalization group,” The 6th Japan-Czech-Slovak Symposium for Theoretical and Computational Chemistry, Bratislava (Slovakia), October 2015.
- T. YANAI**, “Advanced multireference theory based on density matrix renormalization group: Theory and applications,” ICIQ-FIFC Spain-Japan Joint Symposium on Theoretical and Computational Chemistry of Complex Systems, Tarragona (Spain), November 2015.

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).

柳井 毅, 日本化学会欧文誌 BCSJ 賞 (2014).

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

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 連携客員准教授, 2014年-2015年.

京都大学大学院理学研究科化学専攻, 特別講義「計算化学の電子状態理論」2015年度後期.

B-10) 競争的資金

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

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

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

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).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「高次複合光応答分子システムの開拓と学理の構築」(公募研究)「高位電子励起状態の高精度計算に向けた電子論の開発と光化学分子への応用」柳井 毅 (2015年度-2016年度).

B-11) 産学連携

(株)豊田中央研究所,「エキシマー発光に関する発光機構の理論的解明」柳井 毅 (2015年).

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」「DMRG-MRCI」は,いまだにない大規模でプレディクティブな多参照量子化学計算であることを実証してきた。本手法の威力を発揮して,未知なる電子状態を解明する理論計算を推し進める。

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，光物性化学，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と光電子過程への応用
- b) 不均一触媒の理論化学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 電子共鳴状態を研究する手法として，複素吸収ポテンシャル (Complex Absorbing Potential , CAP) に基づく射影型 CAP/SAC-CI 法を開発している。簡便な Soft Box ポテンシャルが一般的に利用されているが，共鳴状態の寿命がポテンシャルの形状パラメータに大きく依存する等の課題があった。そこで，分子の周囲を滑らかに囲む新しい smooth Voronoi ポテンシャルを開発した。このポテンシャルを用いると，緩和法や CAP 法において，共鳴位置や寿命に関してパラメータ依存性が少なく，安定に計算できることを示した。さらに，空間的に広がった構造のクラスターや比較的大規模系の共鳴状態に適用できることを示した。このポテンシャルに基づく CAP/SAC-CI 法をヘテロ環状化合物や DNA および RNA 塩基の電子付加共鳴状態に適用し，電子透過スペクトルの実験と良い一致が得られた。特に，最低エネルギー状態だけでなく，より高い電子共鳴状態についても計算できることを示した。
- b) 高圧力と光照射を組み合わせることで，新しい光化学が展開されている。高圧力 (GPa オーダー) の効果を単分子の多様な電子状態計算において考慮する事ができる新たな方法を開発し，分子の電子励起状態に対する圧力の効果を考察した。高圧力環境に束縛された基底及び励起電子状態を記述するため，PCM SAC-CI 法を PCM-XP (extreme pressure) モデルに拡張した。PCM-XP SAC/SAC-CI 法では，様々な電子状態にある分子系を，分極する媒質により柔軟に閉じ込めることができ，超高圧力下にある分子を単分子の量子化学計算でモデル化できる。この方法を用い，フラン分子の励起エネルギーの圧力依存性を明らかにした。圧力に対する励起エネルギー変化は電子状態に大きく依存し，特にリドベルグ状態は圧力をかけると大きく不安定化する。その結果，価電子励起とリドベルグ励起のエネルギー順序が圧力によって逆転するという知見が得られた。また高圧力の効果が，エネルギーだけでなく，電子構造にも影響を与えることを明らかにした。
- c) 実験と協力し，水の酸化反応を効率的に行うルテニウム錯体の分子設計を行った。この錯体は，化学的および電気化学的に酸素発生が確認された単核のルテニウム錯体としては最初の例である。この光錯体触媒による水の酸化反応は，配位子のリモート N ヘテロカルベン，すなわちリガンドのプロトン化による Ru=C 結合の生成が鍵となっている。この Ru=C 結合をさらに効率的に生成するためにリガンドの分子設計を行った。UV-Vis 光吸収，¹³C NMR，結合次数，エネルギー分割の解析によって，より強い Ru=C 結合を生成するキレート配位子の理論設計を行った。
- d) 低温で C-Cl 結合を活性化する凝縮相金・パラジウム合金微粒子触媒を開発している。この反応の理論解析のために，合金微粒子の幾何構造やスピン状態を遺伝的アルゴリズムおよび DFT 計算によって求めた。本反応系は逆ハロゲン効果 (Cl > Br >> I) を示すが，溶媒と自由エネルギー計算に基づいて，パラジウム錯体のリーチングが要因であり，金・パラジウムの組成比によることを理論的に明らかにした。また，凝縮相金微粒子触媒によるフェニルボロン酸の水モカップリング反応について，全反応メカニズムを明らかにした。メタンの C-H 活性化は重要かつ挑戦的な課題として認識

されている。Fe および Fe-O をドーブしたグラフェンが効率的に C-H 結合解離およびメタノールへの変換を行う可能性を理論的に示した。また, DNA 塩基が配位した金クラスターによって, CO 酸化のエネルギー障壁を制御できること, 酸化反応メカニズムを変換できることを示した。酸化ニオブ表面が, カルボン酸とアミンの直接アミド形成反応に対して高い活性をもつことが見出された。数種類の金属酸化物表面における C=O 結合活性化について検討し, 共有結合型の配位によって結合活性化が行われること, 触媒活性が金属酸化物のコンダクションバンドの p, d- バンド中心と関連があることを示した。

B-1) 学術論文

S. IMPENG, P. KHONGPRACHA, J. SIRIJARAENSRE, M. EHARA and J. LIMTRAKUL, “Methane Activation on Fe- and FeO-Embedded Graphene and Boron Nitride Sheet: Role of Atomic Defects in Catalytic Activities,” *RSC Adv.* **5**, 97918–97927 (2015).

R. N. DHITAL, K. BOBUATONG, M. EHARA and H. SAKURAI, “Gold/Palladium Alloy for Carbon–Halogen Bond Activation: An Unprecedented Halide Dependence,” *Chem. –Asian J.* **10**, 2669–2676 (2015).

T. SOMMERFELD and M. EHARA, “Complex Absorbing Potential with Voronoi Isosurfaces Wrapping Perfectly Around Molecules,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 4627–4633 (2015).

R. N. DHITAL, M. EHARA and H. SAKURAI, “Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles for C–X Bond Activations: A Unique Effect of Gold,” *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **73(11)**, 1130–1140 (2015).

S. RAI, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR, “Nucleobases Tagged to Gold Nanoclusters Cause a Mechanistic Crossover in the Oxidation of CO,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24275–24281 (2015).

S. KARANJIT, M. EHARA and H. SAKURAI, “Mechanism of the Aerobic Homocoupling of Phenylboronic Acid on Au₂₀[−]: A DFT Study,” *Chem. –Asian J.* **10**, 2397–2403 (2015). (Inside Cover)

K. TAKAGI, K. KUSAFUKA, Y. ITO, K. YAMAUCHI, K. ITO, R. FUKUDA and M. EHARA, “Synthesis and Optical Properties of Imidazole and Benzimidazole-Based Fused π -Conjugated Compounds: Influence of Substituent, Counter Anion, and π -Conjugated System,” *J. Org. Chem.* **80**, 7172–7183 (2015).

N. TAKAGI, K. ISHIMURA, R. FUKUDA, T. MATSUI, T. NAKAJIMA, M. EHARA and S. SAKAKI, “How Can We Understand Au₈ Cores and Entangled Ligands of Selenolate- and Thiolate-Protected Gold Nanoclusters Au₂₄(ER)₂₀ and Au₂₀(ER)₁₆ (E = Se, S; R = Ph, Me)? Theoretical Study,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8593–8602 (2015).

T. YANG, S. NAGASE, T. AKASAKA, J. M. POBLET, K. HOUK, M. EHARA and X. ZHAO, “(2 + 2) Cycloaddition of Benzyne to Endohedral Metallofullerenes M₃N@C₈₀ (M = Sc, Y): A Rotating-Intermediate Mechanism,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6820–6828 (2015).

R. FUKUDA, M. EHARA and R. CAMMI, “Modeling Molecular Systems at Extreme Pressure by an Extension of the Polarizable Continuum Model (PCM) Based on the SAC-CI Method: Confined Electronic Excited States of Furan as a Test Case,” *J. Chem. Theory Comput.* **11**, 2063–2076 (2015).

C. ADAMO, T. LE BAHERS, M. SAVARESE, L. WILBRAHAM, G. GARCÍA, R. FUKUDA, M. EHARA, N. REGA and I. CIOFINI, “Exploring Excited States Using Time Dependent Density Functional Theory and Density Based Indexes,” *Coord. Chem. Rev.* **304-305**, 166–178 (2015).

T. SOMMERFELD and M. EHARA, “Short-Range Stabilizing Potential for Computing Energies and Lifetimes of Temporary Anions with Extrapolation Methods,” *J. Chem. Phys.* **142**, 034105 (9 pages) (2015).

T. FUKUSHIMA, R. FUKUDA, K. KOBAYASHI, G. F. CARAMORI, G. FRENKING, M. EHARA and K. TANAKA, “Proton Induced Generation of rNHC Ru Complex,” *Chem. –Eur. J. (communication)* **21**, 106–110 (2015).

B-3) 総説，著書

Y. MORISAWA and M. EHARA, “Electronic Structure and Transition in the Far-Ultraviolet Region,” in *Far and Deep Ultraviolet Spectroscopy—Beyond Conventional Photonics*, Y. Ozaki and S. Kawata, Eds., Springer, pp. 29–54 (2015).

B-4) 招待講演

M. EHARA, “Theoretical Studies on the Bond Activation in Heterogeneous Catalysis,” Pacificchem 2015, Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research (#277), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

M. EHARA, “Solvent Effects in Excited States: PCM SAC-CI Study,” Pacificchem 2015, Recent Progress in Molecular Theory for Excited-State Electronic Structure and Dynamics (#142), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

M. EHARA, “Elements Strategy for Catalysts and Batteries,” SOKENDAI Asian Winter School (AWS2015), Gifu (Japan), December 2015.

M. EHARA, “Unique Bond Activations and Reactions on Heterogeneous Catalysts,” ICIQ-FIFC Joint Symposium on “Theory and Computations of Complex Chemical Systems,” Tarragona (Spain), November 2015.

M. EHARA, “High Throughput Computations of Solvent Effects Using PCM SAC-CI Approach,” Joint Spanish-Japanese Symposium: Computational Approaches for the Study of Chemical and Biological Systems, Madrid (Spain), November 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” Kwansei Gakuin International Symposium: Frontiers of Quantum Chemistry, Nishinomiya (Japan), November 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” The 6th Japan-Czech-Slovakia International Symposium on Theoretical Chemistry (JCS-2015), Bratislava (Slovakia), October 2015.

M. EHARA, “Recent Developments and Applications of SAC-CI,” CECAM Workshop, Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris (France), April 2015.

M. EHARA, “Bond Activation on Supported Nanocluster Catalysts,” Asian Academic Seminar 2015, Kolkata (India), March 2015.

R. FUKUDA, “Electronic Excitation of Molecules in Solution Calculated Using the Symmetry-Adapted Cluster Configuration Interaction (SAC-CI) Method in the Polarizable Continuum Model (PCM),” Computational Chemistry Symposium in 11th International Conference of Computational Methods in Science and Engineering (ICCMSE 2015), Athens (Greece), March 2015.

R. FUKUDA, “Electronic excitation and charge transfer in polarizable media studied by the symmetry-adapted cluster-configuration interaction (SAC-CI) method,” CECAM workshop “Charge Transfer Modeling in Chemistry: New methods and solutions for a long-standing problem,” Paris (France), April 2015.

R. FUKUDA, “Electronic structure and catalytic activity of alloy nanoclusters,” Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

江原正博,「担持金属クラスターの触媒作用に関する理論解析」触媒討論会「界面分子変換」三重, 2015年9月.

江原正博,「不均一系触媒の理論計算科学」スーパーコンピュータワークショップ FY2015, 愛知, 2015年9月.

江原正博,「金属微粒子触媒の理論化学」シンポジウム「革新的量子化学の展開」京都, 2015年5月.

江原正博,「触媒・電池元素戦略研究拠点における実験と理論の協力強化に向けて」計算分子科学研究拠点(TCCI)第4回産学連携シンポジウム, 東京, 2015年1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, 2015–2016).

触媒学会元素戦略研究会世話人会委員 (2013–).

触媒学会界面分子変換研究会世話人会委員 (2015–).

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, Vice Chair, Organization Committee (2012–2013).

Charge Transfer Modeling in Chemistry: New Methods and Solutions for a Long-Standing Problem, Paris, France, Organization Committee (2014–2015).

Pacificchem 2015: Symposium (#277) Interplay between Theory and Experiment in Catalytic Research, Corresponding Symposium Organizer (2014–2015).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012–).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015–).

Theoretical Chemistry Accounts, Special Issue of Charge Transfer Modeling in Chemistry, Guest Editor (2015–2016).

The Chemical Record, Editorial Board (2015–).

The Chemical Record, Special Issue of “Challenges in Catalysis: From Theory to Experiment,” Guest Editor (2015–2016).

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, 第3部会小委員会委員 (2011–2015).

量子化学ウィンタースクール世話人 (2011–).

計算物質科学人材育成コンソーシアムイノベーション創出人材育成委員会委員 (2015).

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」 2015年 4月 23日–24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–2015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–2015年).

科研費基盤研究(C), 「分子システムを対象とした電子励起状態理論の開発と光合成系の電子メカニズムの解明」福田良一 (2014年–2016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開発途上にあり、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) アミロイド線維の末端構造の理論的解明
- b) レプリカ置換法によるアミロイド線維形成の初期過程の機構解明
- c) 親水性 / 疎水性界面におけるアミロイド β ペプチドの構造の理論的研究
- d) 詳細つり合い条件を課さない焼き戻し法の開発
- e) 高速分子動力学シミュレーションプログラム GEMB の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミロイド線維はタンパク質が間違っただけで折りたたみ、凝集することによってできた不溶性の線維である。アミロイド線維は 40 種類以上の病気の原因と考えられている。例えばアルツハイマー病はアミロイド β ($A\beta$) ペプチドが凝集してできたアミロイド線維が原因ではないかと言われている。アミロイド線維の伸長は、その末端に $A\beta$ 1 分子が順次結合して β シート構造に変化するために起きると考えられているがそのメカニズムはまだわかっていない。しかし、アミロイド線維の末端部分の領域は非常に小さいため実験では観察困難である。そこで分子動力学シミュレーションによりアミロイド線維末端の構造を調べた。その結果、一方の端では 2 本の β シートが離れているのに対し、もう一方では閉じたままになっていることを発見した。その原因も解明した。この発見はアミロイド線維の伸長機構を理解するのに役立つと考えられる。
- b) アミロイド線維形成の初期過程の機構を解明するため、我々が以前開発したレプリカ置換分子動力学法により、陽的な水中での $A\beta$ フラグメントの凝集過程を調べた。その結果、以下のことを解明した。 2 つの $A\beta$ フラグメントが近づくにつれ、まず疎水性残基の多い C 末で短い分子間 β シート構造を形成する。その後 β シート構造が伸びて最終的に長い反平行 β シート構造を作る。 分子間 β シート構造を作る直前に分子内での β シート構造 (β ヘアピン構造) が増え、これが分子間 β シート構造の形成を促進させる。 多量体を形成する際に 2 量体 $\rightarrow$ 3 量体 $\rightarrow$ 4 量体と 1 分子ずつ成長する。
- c) $A\beta$ ペプチドによるアミロイド線維形成は糖鎖と脂質膜の界面、あるいは水と空気の界面のような親水性 / 疎水性界面で促進されることが実験的に報告されている。アミロイド線維中で分子間 β シート構造を形成する残基の多くが、糖鎖 / 脂質界面では単量体の時に α ヘリックス構造を形成していることも明らかになっている。我々は親水性 / 疎水性界面での単量体構造を詳細に解明するため、水 / 真空界面での $A\beta$ ペプチドの分子動力学シミュレーションを行った。その結果、糖鎖 / 脂質界面での実験と同様な α ヘリックス構造を形成していることが分かった。また、界面近傍に存在する残基の中に伸びた構造を形成しやすい残基が存在することも明らかにした。このような伸びた構造を形成する残基がアミロイド線維形成を促進している可能性がある。
- d) タンパク質など生体分子系の分子動力学シミュレーションを素朴に行うと自由エネルギー極小状態にとらわれ、十分な構造サンプリングできない。この問題を解決するための方法として開発されてきた手法の 1 つである焼き戻し法では、シミュレーション中にモンテカルロ法を用いて温度を変化させることで構造サンプリングの効率を向上させる。これまでのモンテカルロ法にはメトロポリス法や熱浴法などがあるが、これらは詳細つり合い条件を満たす手法で

あった。しかし正しい統計アンサンブルを生成するためには、より緩い条件であるつり合い条件さえ満たせば十分である。最近、提案された諏訪 - 藤堂法はつり合い条件だけを満たす手法であり、従来の方法よりも効率的なモンテカルロ計算が可能になる。我々は諏訪 - 藤堂法を焼き戻し法に適用し、水分子系に応用した。その結果、諏訪 - 藤堂法を用いた焼き戻し法の方がより速く緩和し、メトロポリス法よりも温度の個数をおよそ 25% 減らせることが分かった。この方法は今後、生体分子系の分子動力学シミュレーションにおいて有用になると期待される。

- e) 大規模・長時間にわたる分子動力学シミュレーションを行うため、これまでに独自の高速分子動力学プログラム GEMB (Generalized-Ensemble Molecular Biophysics) を開発してきた。このプログラムの特長は 拡張アンサンブル法を用いて効率よく構造サンプリングを行う、シンプレクティック解法を用いて安定かつ高速に計算できることである。2015 年度はこのプログラムの MPI による並列化に取り組んできた。並列化効率を測定したところ、水だけの系ではあるが、実効並列化率 99.99994394% という非常に高い並列化計算性能を達成した。今後、この高速計算プログラムをスパコン上で用いることで大規模・長時間分子動力学シミュレーションを実現できると考えている。

B-1) 学術論文

Y. MORI and H. OKUMURA, “Simulated Tempering Based on Global Balance or Detailed Balance Conditions: Suwa-Todo, Heat Bath, and Metropolis Algorithms,” *J. Comput. Chem.* **36**, 2344–2349 (2015).

H. NISHIZAWA and H. OKUMURA, “Comparison of Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulations with and without Detailed Balance Condition,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 074801 (6 pages) (2015).

K. INAGAKI, T. SATOH, S. G. ITOH, H. OKUMURA and K. KATO, “Redox-Dependent Conformational Transition of Catalytic Domain of Protein Disulfide Isomerase Indicated by Crystal Structure-Based Molecular Dynamics Simulation,” *Chem. Phys. Lett.* **618**, 203–207 (2015).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Replica-permutation method to enhance sampling efficiency,” *Mol. Simul.* **41**, 1021–1026 (2015), *Proceedings of the 3rd International Conference on Molecular Simulation, Kobe, Japan, 2013*.

Y. MORI and H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulation study on the high-pressure behaviour of an AK16 Peptide,” *Mol. Simul.* **41**, 1035–1040 (2015), *Proceedings of the 3rd International Conference on Molecular Simulation, Kobe, Japan, 2013*.

B-4) 招待講演

奥村久土, 「各種統計アンサンブルの生成法」第9回分子シミュレーションスクール——基礎から応用まで——, 分子科学研究所, 岡崎, 2015年10月.

奥村久土, 「アミロイド線維の分子動力学シミュレーション」第2回新学術領域研究「動的秩序と機能」若手研究会, 西浦温泉ホテルたつき, 蒲郡, 2015年10月.

奥村久土, 「分子動力学法の基礎と液体系・生体分子系への応用」第27回液体の化学夏の学校, 国立大洲青少年交流の家, 大洲, 2015年9月.

奥村久土, 「親水性・疎水性溶液界面でのアミロイドベータペプチド凝集機構の理論的研究」新学術領域「動的秩序と機能」全体班会議, 兵庫県立淡路夢舞台国際会議場, 淡路, 2015年8月.

奥村久士,「アミロイド線維の形成初期過程と破壊の分子動力学シミュレーション」スーパーコンピュータワークショップ 2015, 分子科学研究所, 岡崎, 2015年1月.

伊藤 暁,「分子動力学シミュレーションにおける統計アンサンブル生成法」第27回液体の化学夏の学校, 国立大洲青少年交流の家, 大洲, 2015年9月.

森 義治,「分子動力学法におけるサンプリング効率向上手法の開発: 拡張アンサンブル法とその様々な分子系への応用」, 計算統計物理学研究会第6回研究会, 名古屋大学, 名古屋, 2015年11月.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for oligomerization and disruption of amyloid- β fibril,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

H. OKUMURA, “Assembly and disassembly of A β amyloid fibrils by molecular dynamics simulations,” Okazaki Institute for Integrative Bioscience Retreat, Okazaki (Japan), December 2015.

H. OKUMURA, “Nonequilibrium molecular dynamics simulation of amyloid-fibril disassembly by supersonic cavitation,” International workshop on complex phenomena from molecule to society, Tokyo (Japan), November 2015.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulations for aggregation and disaggregation of amyloid- β peptides,” 2015 Taiwan International Workshop on Biological Physics and Complex Systems, Taipei (Taiwan), June 2015.

H. OKUMURA, “Nonequilibrium and generalized-ensemble molecular dynamics simulations for amyloid fibril,” 11th International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering, Athens (Greece), March 2015.

H. OKUMURA, “All-atom molecular dynamics simulations for amyloid fibril assembly and disassembly,” The 3rd International Symposium “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions,” Shima (Japan), January 2015.

H. OKUMURA, “Thermodynamics and free energy calculation,” 11th Thai Summer School of Computational Chemistry “Replica exchange molecular dynamics simulation,” Nan (Thailand), January 2015.

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulation and temperature replica-exchange method,” 11th Thai Summer School of Computational Chemistry “Replica exchange molecular dynamics simulation,” Nan (Thailand), January 2015.

S. G. ITOH, “New Molecular Dynamics Simulation Methods to Enhance Conformational Sampling for Biomolecules,” 理論セミナー, 東京大学物性研究所, 柏, 2015年5月.

B-6) 受賞, 表彰

奥村久士, 分子シミュレーション研究会学術賞 (2014).

伊藤 暁, 平成25年度日本生物物理学会中部支部講演会優秀発表者賞 (2014).

伊藤 暁, 新学術領域研究「動的秩序と機能」第3回国際シンポジウムポスター発表賞 (2015).

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12運営委員 (2015–2016).

日本生物物理学会中部支部会幹事 (2013–2015).

分子シミュレーション研究会幹事 (2011–2014).

学会の組織委員等

分子シミュレーションスクール実行委員 (2011-).

自然科学における階層と全体シンポジウム実行委員 (2012-).

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).

その他

次世代スパコン戦略プログラム「計算物質科学イニシアティブ」第3部会研究担当者 (2010-), 広報小委員会委員 (2010-2014).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学理学部, 「物性生物物理総合講義」2015年10月22日.

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト, 「シミュレーションと実験の連携によるアミロイド線維形成の機構解明」奥村久士 (2015年度).

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」(公募研究)「親水性 / 疎水性溶液界面でのアミロイドペータペプチド凝集機構の理論的研究」奥村久士 (2014年度-2015年度).

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」奥村久士 (2013年度-2015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」奥村久士 (2012年度).

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

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

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

C) 研究活動の課題と展望

A β ペプチドからなるアミロイド線維に右端または左端から A β 1分子を結合させる分子シミュレーションを行い, アミロイド線維が伸長する過程を再現する。右端と左端に A β 1分子が結合する時の自由エネルギー変化を計算し, アミロイド線維の伸長方向と伸長が一方でしか起きない理由を定量的に明らかにする。さらにアミロイド線維の末端および A β 1分子が結合時にどのような構造変化を起こすのか調べる。

一般的にアミロイド線維の生成はまず数個のペプチドが集合・離散を繰り返しながらアミロイド線維の核を生成し, ある程度の大きさを超える核が生成されると, 成長してアミロイド線維が伸長する。これまでどのアミロイド線維についてもこれら全ての過程を全原子モデルで調べた理論研究はない。そこで短いペプチドについて, 100本以上のバラバラのモノマー状態から核生成過程, 伸長過程を経て平衡状態に至る動的秩序形成過程の全貌を全原子分子動力学シミュレーションで明らかにする。この計算によりペプチドが自律的に集合する物理化学的メカニズムを解明する。

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ダイナミクス
- 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) ナノ構造物質の観察と，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，近接場分光イメージング装置の開発を行い，並行して試料の測定を行っている。着任後測定装置の構築に取り組み，基本的なシステムの完成後プラズモン物質を中心にナノ光学の研究に用いてきた。光学像の横方向分解能は 50 nm 程度である。現在これを主に二つの方向で展開している。極めて短い寿命を持つプラズモンの動的過程を直接観測する目的で超高速近接場計測を行うため，超短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。これにより次項に述べるプラズモンの時空間ダイナミクスの観測に成功した。また近接場円二色性イメージングの装置開発を進め，2次元金属ナノ構造の局所光学活性の研究を行っている。この手法についても更に精度を向上させ，様々な系に適用する。
- 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，また微粒子凝集体では微粒子間空隙に生じる強い光場が観測できることを見だし，所外との共同研究も積極的に行いその展開を図った。それには対象とするナノ構造の制御と観察波長の拡張が重要であり，その目的で電子線描画装置と，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を導入し，体系的に光場の空間構造と分光特性の近接場測定を進めている。また前項で述べた通り，プラズモンのダイナミクスを直接観測可能な超高速近接場計測系が完成し，プラズモンの位相緩和を時間分解イメージングで直接観測したほか，複数のプラズモンモードをコヒーレントに励起した後のプラズモン波束の運動を可視化することに成功した。これはナノ物質の励起の時空間コヒーレント制御に向けた重要なステップに位置付けられると考えている。
- 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ことを見出し，また局所的な強い光学活性がその付近の微視的な電子の流れにより生じるのではなく，ナノ構造内の遠隔的な電磁気学相互作用で現れていることが明らかになる等，幾つかの基礎的に重要な結果が得られている。また高い対称性を持つアキラルな金属ナノ長方形構造において，巨視的な光学活性は当然現れないが，局所的には強い光学活性を示しており，それを平均すると全体の光学活性がほぼ0となっていることを，円二色性イメージングによって明確に示した。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、英国との共同研究として開始した。また金属ナノ構造における局所的に強くねじれた光の特性を更に解明し制御するための実験法の開発も、継続して推進している。

B-1) 学術論文

M. K. HOSSAIN, M. KITAJIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “A Topography-Metrology Correlation in Nanoscale Probed by Near-Field Scanning Optical Microscopy,” *Plasmonics* **10**, 447–454 (2015).

Y. NISHIYAMA, K. IMAEDA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Plasmon Dephasing in Single Gold Nanorods Observed By Ultrafast Time-Resolved Near-Field Optical Microscopy,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 16215–16222 (2015).

Y. NISHIYAMA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Observation of Plasmon Wave Packet Motions via Femtosecond Time-Resolved Near-Field Imaging Techniques,” *Nano Lett.* **15**, 7657–7665 (2015).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

Y. NISHIYAMA, T. NARUSHIMA, K. IMURA and H. OKAMOTO, “Real Space and Real Time Observation of Plasmon Wavepacket Dynamics in Single Gold Nanorod,” *Ultrafast Phenomena XIX*, Springer, pp. 691–693 (2015).

B-3) 総説，著書

H. OKAMOTO, T. NARUSHIMA, Y. NISHIYAMA and K. IMURA, “Local Optical Responses of Plasmon Resonances Visualised by Near-Field Optical Imaging,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6192–6206 (2015).

岡本裕巳, 「近接場分光」『発光の事典 基礎からイメージングまで』木下, 太田, 永井, 南編, 朝倉書店, pp. 165–170 (2015).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Near-Field Imaging Measurements of Local Circular Dichroism in Gold Nanostructures,” 応用物理学会関西支部セミナー, 吹田, 2015年2月.

岡本裕巳, 「近接場光学顕微鏡によるキラルなプラズモンの可視化」分子研研究会「キラル磁性×光学物性研究会」岡崎, 2015年6月.

H. OKAMOTO, “Local Optical Activity in Metal Nanostructures Visualized by Near-field Circular Dichroism Microscopy,” PIERS (Progress In Electromagnetics Research Symposium) 2015 in Prague, Prague (Czech Republic), July 2015.

H. OKAMOTO, “Imaging Local Optical Activity in Metal Nanostructures by Near-Field Circular Dichroism Microscopy,” The 10th Asia-Pacific Conference on Near-Field Optics, Hakodate (Japan), July 2015.

H. OKAMOTO, “Circular Dichroism Nanoscopy of Metal Nanostructures,” The 5th Asian Spectroscopy Conference, Sydney (Australia), September 2015.

B-6) 受賞，表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金 (1999).

井村考平, 応用物理学会講演奨励賞 (2004).

井村考平, ナノオブティクス賞 (2005).

井村考平, 分子構造総合討論会奨励賞 (2005).
井村考平, 光科学技術研究振興財団研究者表彰 (2007).
井村考平, 日本化学会進歩賞 (2007).
井村考平, 日本分光学会賞(奨励賞)(2007).
原田洋介, ナノオブティクス賞 (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).
西山嘉男, 日本分光学会年次講演会一般講演賞 (2014).
橋谷田俊, 日本化学会第95春季年会学生講演賞 (2015).
橋谷田俊, 第9回分子科学討論会分子科学会優秀ポスター賞 (2015).

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).
1st Optical Manipulation Conference, Optics & Photonics International Congress 2014, Program Committee (2014).
2nd Optical Manipulation Conference, Optics & Photonics International Congress 2015, Program Committee (2015).

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–).

学術誌編集委員

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Advisory Board (2012–).

その他

スーパーサイエンスハイスクール(愛知県立岡崎高等学校)活動支援 (2003, 2004).

総合研究大学院大学物理科学研究科副研究科長 (2010–2012).

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2012–2014).

分子科学研究所運営会議議長 (2014–).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「動的近接場分光法による励起伝播ダイナミクスの分子科学」岡本裕巳 (2004年–2006年).

科研費若手研究(B),「メソスコピック領域における金微粒子を用いた空間的エネルギー伝播の直接観測」井村考平 (2004年–2006年).

倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金,「時空間コヒーレンス観測に向けた超高速近接場分光システムの開発」岡本裕巳 (2005年).

科研費萌芽研究,「近接場分光法による素励起の波動関数イメージング」岡本裕巳 (2005年–2007年).

科研費特定領域研究「極微構造反応」(公募研究)「極微構造における素励起の時空間コヒーレンスの超高時間分解近接場分光」岡本裕巳 (2005年–2007年).

科研費基盤研究(A),「ナノ微粒子系の波動関数と励起状態の動的挙動」岡本裕巳 (2006年–2010年).

科研費若手研究(A),「励起と検出の時空間を制御した時間分解近接場分光手法の構築」井村考平 (2006年–2010年).

池谷科学技術振興財団研究助成,「固体表面・界面歪みの利用を目的とした2次元高精度歪み検出系開発」成島哲也 (2007年).

科研費特定領域研究「光-分子強結合場」(計画研究)「近接場顕微分光に基づく光反応場の動的可視化・制御」岡本裕巳 (2007年–2011年).

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

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

科研費挑戦的萌芽研究,「ナノ円二色性イメージングの開発と分子集合体キラリティ」岡本裕巳 (2009年–2011年).

科研費基盤研究(S),「ナノドット配列における結合励起状態の時空間特性と励起場制御」岡本裕巳 (2010年–2015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–2014年).

科研費特別研究員奨励費,「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).

二国間交流事業共同研究(英国との共同研究)「ナノフォトニック物質の光電場構造・ダイナミクス解析」岡本裕巳 (2012年–2014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–2015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–2015年).

科研費基盤研究(C),「局所的に発現するナノ構造の強い光学活性の実態解明と物質系との相互作用への展開」,成島哲也(2014年–).

科学技術振興機構さきがけ研究,「強い局所光学活性を利用したキラル光デバイス」,成島哲也(2014年–).

科研費基盤研究(A),「キラルなプラズモン励起による不斉光化学場の展開」,岡本裕巳(2015年–).

科研費挑戦的萌芽研究,「金属ナノ構造に誘起される局所的円偏光電場による磁性体中の磁化制御」,岡本裕巳(2015年–).

科研費特別研究員奨励費,「金ナノ構造体の強い局所光学活性によるキラル光化学反応場の開拓」,橋谷田俊(2015年–).

C) 研究活動の課題と展望

近接場分光イメージングによるナノ構造物質の光学特性に関する研究を推進し,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,金属ナノ構造による光の局在化や増強などの性質・機能に関する新たな情報と方法論を提供し,多くの追随研究を生んだと考えている。また並行して継続的に測定波長域の拡大や 試料設計・作成のための新装置導入 近接場計測装置の高度化等を進め 研究を次のフェーズに発展させる用意も進めてきた。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 レベルの時間分解能で近接場測定を実現し,金属ナノ構造の多モードコヒーレント励起後の時空間ダイナミクスのイメージングが可能となるなど,一つの山を越える段階に到達したと考えている。これを更に今後どのように展開するか,可能性を探ることが一つの課題である。今一つのベクトルとして進めている近接場円二色性イメージングの開発とナノ物質のキラリティの研究では,金属ナノ構造の円二色性イメージングによって,その光学活性の特性,起源等について独自の実験的情報を得ることができた。対称性の高いアキラな構造でも局所的に強い光学活性を示すという,ユニークな成果も得られた。近接場円二色性イメージングはキラルなプラズモンに対する特徴的で強力な実験手法を提供する他,今後様々なナノ構造光学活性物質の機能解明のための有力な実験手法になることを期待している。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展開することも,高いポテンシャルを持つものとして重点的に考えており,すでに国外との共同研究を開始している。また物質および光のキラリティは磁性との相関においても興味を持たれ,ナノ光学の観点からこの方向への研究展開についても検討を開始した。一方これらとはやや異なる研究課題として,微粒子の光トラッピングに関わる独自の新たな研究萌芽(非線形共鳴光トラッピング)を見出しており(数年前に発表済),国内で関連する研究を行っている研究者が集まり,それらの今後の展開について議論を開始している。機会があればこれも展開させたい。

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。さらに、固体パラ水素中の振動量子状態 (vibron) の位相情報の2次元分布を操作し可視化することによって、固体2次元位相メモリーの可能性を実証することに成功した。
- 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, K. OHMORI, T. HORIE, H. YANAGI and K. OHMORI, “Manipulation and Visualization of Two-Dimensional Phase Distribution of Vibrational Wave Functions in Solid Parahydrogen Crystal,” *Phys. Rev. B* **92**, 094511 (9 pages) (2015).

B-3) 総説, 著書

大森賢治, 編著, 「アト秒科学～1兆分の1秒スケールの超高速現象を光で観測・制御する～」化学同人 (2015). ISBN-13:978-4795818055

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

K. OHMORI, “Direct Observation of Ultrafast Many-Body Electron Dynamics in a Strongly-Correlated Ultracold Rydberg Gas,” Perspectives in Nano Information Processing: An international conference and workshop, Cambridge (U.K.), December 2015.*

K. OHMORI, “Direct Observation of Ultrafast Many-Body Electron Dynamics in a Strongly-Correlated Ultracold Rydberg Gas,” The 12th US-Japan Seminar on many body quantum systems, Madison (U.S.A.), September 2015.*

K. OHMORI, “Direct Observation of Ultrafast Quantum Many-Body Dynamics in a Strongly-Correlated Ultracold Rydberg Gas,” The 12th Femtochemistry Conference, Hamburg (Germany), July 2015.*

K. OHMORI, “Ultrafast Many-Body Electron Dynamics in a Strongly-Correlated Ultracold Rydberg Gas,” Gordon Research Conference on “Atomic Physics,” Newport (U.S.A.), June 2015.*

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

文部科学省科学技術・学術審議会量子科学技術委員会専門委員(主査代理) (2015–).

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 (2013–2014).

European Research Council (ERC), Invited Panel Evaluator.

European Research Council (ERC), Invited Expert Referee.

学会誌編集委員

Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, International Advisory Board (2015–).

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–.

University of Strasbourg, 客員教授, 2014年–.

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–2016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励起・光電子スペクトルを 1–10 meV オーダーで精密かつ系統的に観測することで，励起・イオン化した原子周辺の局所的な分子間相互作用の様子が明らかにできることを示してきた。特に最近，その場観測用軟 X 線吸収試料セルを開発することによって，混合液体や固液界面反応系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測定結果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 and N. KOSUGI, “Development and Application of In Situ/Operando Soft X-Ray Transmission Cells to Aqueous Solutions and Catalytic and Electrochemical Reactions,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200**, 293–310 (2015).

H. YUZAWA, M. NAGASAKA and N. KOSUGI, “In Situ Soft X-Ray Absorption Spectroscopy Applied to Solid–Liquid Heterogeneous Cyanopyrazine Hydration Reaction on Titanium Oxide Catalyst,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 7738–7745 (2015).

T. BRANDENBURG, T. PETIT, A. NEUBAUER, K. ATAK, M. NAGASAKA, R. GOLNAK, N. KOSUGI and E. F. AZIZ, “Fluorination-Dependent Molecular Orbital Occupancy in Ring-Shaped Perfluorocarbons,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 18337–18343 (2015).

T. PETIT, H. YUZAWA, M. NAGASAKA, R. YAMANOI, E. OSAWA, N. KOSUGI and E. F. AZIZ, “Probing Interfacial Water on Nanodiamonds in Colloidal Dispersion,” *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2909–2912 (2015).

M. YOSHIDA, Y. MITSUTOMI, T. MINEO, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, N. KOSUGI and H. KONDOH, “Direct Observation of Active Nickel Oxide Cluster in Nickel–Borate Electrocatalyst for Water Oxidation by In Situ O K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **119**, 19279–19286 (2015).

Y. F. WANG, S. B. SINGH, M. V. LIMAYE, Y. C. SHAO, S. H. HSIEH, L. Y. CHEN, H. C. HSUEH, H. T. WANG, J. W. CHIOU, Y. C. YEH, C. W. CHEN, C. H. CHEN, S. C. RAY, J. WANG, W. F. PONG, Y. TAKAGI, T. OHIGASHI, T. YOKOYAMA and N. KOSUGI, “Visualizing Chemical States and Defects Induced Magnetism of Graphene Oxide by Spatially-Resolved-X-Ray Microscopy and Spectroscopy,” *Sci. Rep.* **5**, 15439 (2015).

K. YAMAMOTO, R. FLESCH, T. OHIGASHI, S. HEDTRICH, A. KLOSSEK, P. PATOKA, G. ULRICH, S. AHLBERG, F. RANCAN, A. VOGT, U. BLUME-PEYTAVI, P. SCHRADE, S. BACHMANN, M. SCHAEFER-KORTING, N. KOSUGI and E. RÜHL, “Selective Probing of the Penetration of Dexamethasone into Human Skin by Soft X-Ray Spectromicroscopy,” *Anal. Chem.* **87**, 6173–6179 (2015).

H. YAMANE and N. KOSUGI, “Systematic Study on Intermolecular Valence-Band Dispersion in Molecular Crystalline Films,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 61–67 (2015).

I. SONG, J. S. GOH, S.-H. LEE, S. W. JUNG, J. S. SHIN, H. YAMANE, N. KOSUGI and H. W. YEOM, “Realization of a Strained Atomic Wire Superlattice,” *ACS Nano* **9**, 10621–10627 (2015).

B-3) 総説，著書

長坂将成，大東琢治，小杉信博，「軟X線吸収分光法による電気化学反応の局所構造解析」*分析化学* **64**(3), 163–172 (2015).

S. KERA, H. YAMANE and N. UENO, “Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (UPS) II: Electron–Phonon Coupling and Hopping Mobility,” in *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, Chapter 3 (2015).

B-4) 招待講演

N. KOSUGI, “Quantum Chemical Approaches to Molecular X-Ray Spectroscopy,” Workshop on Prediction and Interpretation of Core-Level (K-, L-Edge, etc.) Spectroscopy (PICKLES2015), The Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkley (U.S.A.), October 2015.

N. KOSUGI, “Molecular inner-shell spectroscopy from isolated to interacting systems and its application to in situ/operando spectroscopy,” Advanced Light Source Seminar, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkley (U.S.A.), October 2015.

M. NAGASAKA, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid and Application to In Operando Observations,” SXET (Soft X-Ray in Energy and Time), Berlin (Germany), August 2015.

M. NAGASAKA, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquid and Its Application to Electrochemical Reaction,” The 74th Okazaki Conference “Frontier of X-Ray Absorption Spectroscopy and Molecular Science,” Okazaki (Japan), February 2015.

H. YAMANE, “Systematic Examination of Valence-Band Dispersion in 3D and 2D Crystalline Films of Organic Semiconductors,” 3rd JSPS-NSFC Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Okazaki (Japan), December 2015.

山根宏之，「放射光を用いた精密電子分光による有機薄膜・界面の構造と電子状態の相関の系統的解明」第9回分子科学討論会，東京工業大学大岡山キャンパス，東京，2015年9月。

H. YAMANE, “Quantitative Determination of Weak Electronic Interaction in Organic Thin Films and Interfaces using High-Resolution Photoemission Spectroscopy,” 日本化学会第95春季年会・アジア国際シンポジウム—物理化学，日本大学船橋キャンパス，船橋，2015年3月。

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).

山根宏之, 分子科学会奨励賞 (2014).

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, 2015–2017), 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), 学術賞・進歩賞選考委員会委員 (2014–2015).

学会の組織委員等

SRI シンクロトン放射装置技術国際会議国際諮問委員 (1994–2009, 2014–).

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).

ICISS 電子分光及び電子構造国際会議国際諮問会議委員 (2006–), 副議長 (2015–).

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

ICISS-11 電子分光及び電子構造国際会議共同議長, 国際プログラム委員長 (2009).

ICISS-8,9,10,12 電子分光及び電子構造国際会議国際プログラム委員 (2000, 2003, 2006, 2012).

IWP 光イオン化国際ワークショップ国際諮問委員・プログラム委員 (1997, 2000, 2002, 2005, 2008, 2011).

DyNano2010 短波長放射光によるナノ構造及びダイナミクス国際ワークショップ諮問委員 (2010, 2011).

SXET 軟X線周波数領域及び時間領域に関する国際ワークショップ共同議長 (2015).

台湾軟X線散乱国際ワークショップ組織委員 (2009).

COREDEC 内殻励起における脱励起過程国際会議プログラム委員 (2001).

ICORS2006 第20回国際ラマン分光学会議プログラム委員 (2006).

IWSXR 軟X線ラマン分光及び関連現象に関する国際ワークショップ組織委員長 (2006).

XAFS X線吸収微細構造国際会議実行委員 (1992), 組織委員 (2000), プログラム委員 (1992, 2000), 国際諮問委員 (2003).

ICFA-24 次世代光源に関する先導的ビームダイナミクス国際ワークショップ組織委員 (2002).

日仏自由電子レーザーワークショップ副議長 (2002).

日独セミナー Present State and Perspectives of Accelerator-based Photon Sources 日本側代表 (2013).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・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), 特別研究員等審査会審査員 (2014–2015), 国際事業委員会書面審査員 (2009–2010, 2014–2015).

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, 2010–2016).

高エネルギー加速器研究機構運営協議員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営協議員 (2001–2003), 加速器・共通研究施設協議会委員 (2001–2003), 物質構造科学研究所運営会議委員 (2015–).

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, 2014–).

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 AOFSTR 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), 登録機関利用活動評価委員会委員 (2008), 専用施設審査委員会委員 (2007–2010), パートナーユーザー審査委員会 (2013–2014).

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, 2014).

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究(A), 「軟X線内殻励起によるその場観測顕微分光法の確立と応用」小杉信博 (2014年–2016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).

科研費若手研究(B),「軟X線吸収分光法によるクロスカップリング反応中間体の直接検出」湯澤勇人 (2014年–2015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。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、これまでの均一系を対象とした基礎化学から不均一系の化学やバイオ系も対象として、現在、精力的にその場観測・オペランド観測や顕微分光を展開している。また、緩やかな時間変化の追跡を組み合わせた実験も開始している。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、海外の他施設でも不可能なものも多く、欧米の最先端軟X線高輝度光源施設と連携をとりながら相補的な国際共同に貢献している。今後も引き続き国際的な視野に立った特徴ある研究を国際連携しながら UVSOR-III 施設で進めていく。

解 良 聡 (教授) (2014 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：表面物理学，有機薄膜物性

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン放射光・レーザー光励起による弱相互作用系の電子状態計測
- b) 有機半導体薄膜の電荷輸送機構の研究
- c) 有機半導体薄膜の界面電子準位接合機構の研究
- d) 機能性分子薄膜の光電子放出強度の理論解析と分子軌道撮影法の開発
- e) 機能性分子薄膜の振動状態と電子励起計測
- f) 自己組織化と分子認識機能の分光研究
- g) 分子薄膜の作製と評価：成長ダイナミクス，構造と分子配向

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性分子薄膜の弱相互作用による電子状態変化を計測する技術開発を進めている。弱相互作用を定量的に評価するため，蒸気圧の低い大型分子対応の気相光電子分光実験装置を開発し，分子集合による電子状態の違いに関する議論を進めている。2014 年度より新たに超短パルスレーザー光を励起源として電子状態を測定し，ホール緩和や励起子拡散など，電荷ダイナミクス関連の研究を開始した。
- b) 有機半導体のバンド分散関係：良質な配向有機結晶膜を作製し，価電子エネルギーバンド分散を測定し，分子間相互作用の大きさ，ホールの有効質量など，バンド伝導移動度を評価した。更に幾多の実験的困難の克服により，有機単結晶試料に対して行う技術を確立し，世界で初めて分散関係の検出に成功した。またパルス光源を用いた飛行時間型高分解能角度分解測定により，有機単結晶の二次元バンド分散関係の完全決定実験を進めている。
有機半導体の電荷振動結合：配向有機超薄膜の作製により，大型の分子薄膜系における光電子スペクトルの高エネルギー分解測定を実現する方法論を開拓して，分子薄膜における伝導ホールと分子振動の結合状態を初めて実測し，ホッピング移動度（そのポーラロン効果を含む）を分光学的に得る方法を開拓した。これらの物理量を実測することで，輸送機構の解明を目指している。
- c) 本質的には絶縁物である有機分子が n 型 / p 型半導体として機能する起源を明らかにすべく研究を進めている。極めて高感度に光電子を捕捉し，評価可能な光電子分光装置を開発し，価電子バンドの 10 万分の 1 程度以下の微小バンドギャップ状態密度の検出に成功した。価電子帯トップバンドの状態密度分布がガウス型から指数関数型に変化し，基板フェルミ準位まで到達している様子をとらえた。ドナー・アクセプター半導体分子間の弱い vdW 結合から，分子と金属原子の局所的な強い化学結合によるギャップ準位形成までを統括し，エネルギー準位接合機構の解明を目指している。
- d) 高配向有機薄膜からの光電子放出強度の角度依存性について，多重散乱理論による強度解析を行い，分子薄膜構造の定量的解析を行うための方法論を検討している。多様な有機薄膜の分子配向に依存した電子波のポテンシャル散乱と干渉問題を評価してきた。また理論計算から，二次元角度分解測定により分子軌道の可視化が行え，配向分子系（固体）における分子計測の新たなツールとなりうることを提案した。放射光を利用した実験とともに，局在電子系における一電子近似の限界を検討し，弱相互作用の物理を議論している。

- e) 低速電子エネルギー損失分光により，機能性分子薄膜の振動状態と電子励起状態を測定し，弱相互作用による振動構造への影響を調べている。
- f) 表面場で織り成すパイ共役分子系の超格子構造や，分子薄膜の自己組織化機構の解明を目指している。また超分子系の固相膜を作製し，自己組織化や原子・分子捕獲などによる電子状態への影響を測定することで，分子認識機能について分光学的に研究している。
- g) 有機分子薄膜 (高分子薄膜) の電子状態を議論する上で 試料調整方法の確立が鍵である。光電子放射顕微鏡 (PEEM)，走査プローブ顕微鏡 (STM)，高分解能低速電子線回折 (SPALED)，準安定励起原子電子分光 (MAES)，X線定在波法 (XSW)，軟X線吸収分光 (NEXAFS) 等を用い，基板界面における単分子膜成長から結晶膜成長までの多様な集合状態について構造 (分子配向) と成長を観察した。

B-1) 学術論文

J.-P. YANG, F. BUSSOLOTTI, Y.-Q. LI, X.-H. ZENG, S. KERA, J.-X. TANG and N. UENO, “The Role of Gap States on Energy Level Alignment at an α -NPD/HAT(CN)₆ Charge Generation Interface,” *Org. Electron.* **24**, 120–124 (2015).

F. BUSSOLOTTI, J.-P. YANG, M. HIRAMOTO, T. KAJI, S. KERA and N. UENO, “Direct Detection of Density of Gap States in C₆₀ Single Crystal by Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **92**, 115012 (7 pages) (2015).

S. KERA and N. UENO, “Photoelectron Spectroscopy on the Charge Reorganization Energy and Small Polaron Binding Energy of Molecular Film,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 2–11 (2015).

B-3) 総説，著書

F. BUSSOLOTTI, S. KERA and N. UENO, “Pentacene becomes Mott-hubbard insulator by potassium doping,” in *Electronic Processes in Organic Electronics: Bridging Nanostructure, Electronic States and Device Properties*, H. Ishii, K. Kudo, T. Nakayama and N. Ueno, Eds., Springer Series in Materials Science, **vol. 209**, Chapter 5 (2014).

B-4) 招待講演

S. KERA, “Electronic states of functional molecular materials probed by low-energy excitation,” The 62nd AVS (American Vacuum Society) International Symposium and Exhibition, SanJose (U.S.A.), October 2015.

S. KERA, “Impacts of local/nonlocal electron–phonon coupling on HOMO band,” The 8th edition of the international workshop on Electronic Structure and Processes at Molecular-Based Interfaces (ESPML-8), Tucson (U.S.A.), October 2015.

S. KERA, “A perspective from the students of Professor Nobuo Ueno,” Symposium to Honor the Career of Prof. Nobuo Ueno, Tucson (U.S.A.), October 2015.

S. KERA, “Electron–phonon coupling in organic semiconductor materials,” 2015 Japan-Taiwan International Workshop on Spectroscopy and Surface Science, Chiba (Japan), June 2015.

T. UEBA, “Electronic excitation and relaxation dynamics at the rubrene/graphite interface probing by two-photon photoemission,” The 3rd International Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Okazaki (Japan), December 2015.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

UVSOR 利用者懇談会世話人 (2012–2014).

VUVX 真空紫外光物理およびX線物理国際会議国際諮問委員 (2014–).

学会の組織委員等

JSPS-NSFC joint 3rd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Chair (IMS, Okazaki 2015).

第29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 (2015).

第76回応用物理学会秋季学術講演会プログラム編成委員 (2015).

第62回応用物理学会春季学術講演会プログラム編成委員 (2015).

第28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 (2014).

JSPS-NSFC joint 2nd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Co-chair (Soochow Univ., China 2014).

第75回応用物理学会秋季学術講演会プログラム編成委員 (2014).

第61回応用物理学会春季学術講演会プログラム編成委員 (2013).

第27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 (2013).

JSPS-NSFC joint 1st Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, Co-chair (Tokyo Univ. of Sci., Japan 2013).

UVSOR 研究会「UVSOR 有機固体専用ラインの今後の展開」主催者 (2012).

The 4th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA4), Local Committee (Chiba, Japan 2007).

21世紀COE プログラム若手主導研究会主催者 (2006).

Workshop on Electrical and Electronic Properties in Crystalline Thin Films of Small-Molecules, Co-chair (Chiba, Japan 2005).

UVSOR 研究会「有機薄膜の放射光利用研究：BL8B2 の歩みと今後の展開」主催者 (2007).

学会誌編集委員

真空誌編集委員 (2008–2009).

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Guest Editor (2014).

その他

千葉大学工学部工学同窓会部会幹事 (2008–2013).

B-8) 大学での講義，客員

千葉大学大学院融合科学研究科，連携客員教授，2014年9月–.

千葉大学大学院融合科学研究科，「ナノ創造物性工学特論II」2014年9月–.

蘇州大学，客員教授，2014年4月–.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B), 「高度に配向を規定した有機積層膜の電子状態と価電子帯スペクトル構造の真の原因」 解良 聡 (2002年–2004年).

科研費若手研究(A),「巨大分子吸着系における価電子帯ホール・振動結合：有機電荷輸送機構の解明」解良 聡 (2005年-2007年).

科研費挑戦的萌芽研究,「有機デバイス材料の個性を知る：移動度の直接評価」解良 聡 (2008年-2009年).

科研費若手研究(A),「分子性固体における電荷輸送とその動的現象の解明」解良 聡 (2008年-2010年).

科研費基盤研究(B),「バイ共役分子による低次元超格子ヘテロ界面構造とその電子状態」解良 聡 (2011年-2013年).

日本学術振興会二国間交流事業共同研究費(NSFC)「有機タンデム光電子デバイスの有機半導体の本性を活用した高性能化」解良 聡 (2013年-2015年).

科研費基盤研究(A),「精密電子状態評価による有機半導体界面に特徴的な電子機能の解明」解良 聡 (2014年-2016年).

C) 研究活動の課題と展望

これまで積み重ねてきた大型の機能性分子の高配向薄膜試料を作製するノウハウを活用し、その電子状態を高分解能(高感度)光電子分光法により測定することで、分子材料中の「電子の真の姿を見出すこと」を主眼として進めている。今年度、新たに助教が着任し、高感度紫外光電子分光装置、気相光電子分光装置、逆光電子分光装置、スポット分析型低速電子線回折装置の立ち上げを完了した。今後、超短パルスレーザー光源の立ち上げを進め、時間分解測定への発展を急ぎたい。X線定在波分光や飛行時間型角度分解光電子分光などの先端分析実験は、引き続き国外放射光施設における共同利用実験を進める。実験データの理論解析を進めるために、国内外の理論グループとの連携を深める予定である。UVSOR 放射光施設利用実験の展開として、長期課題による有機固体専用角度分解光電子分光装置の立ち上げが完了し、外部ユーザーへの利用が開始された。今後はアンジュレータラインにおける有機固体系の新奇実験装置開発について検討を開始したい。

光源加速器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

加 藤 政 博（教授）（2000年3月1日着任，2004年1月1日昇任）

A-1) 専門領域：加速器科学，放射光科学，ビーム物理学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン光源加速器の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- c) 相対論的電子ビームを用いた光発生法の研究
- 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大幅な向上，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。次世代の放射光源である回折限界リングや高繰り返し極紫外自由電子レーザーに関する基礎研究を進めた。
- 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極紫外領域や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-2) 国際会議のプロシーディングス

S. SASAKI, A. MIYAMOTO, M. HOSAKA N. YAMAMOTO, T. KONOMI and M. KATOH, “Analyses of Light’s Orbital Angular Momentum from Helical Undulator Harmonics,” *Proc. 6th Internat. Particle Accel. Conf. (Richmond, 2015)*, 1563 (2015).

K. ITO, M. HOSAKA, A. MANO, T. TAKANO, Y. TAKASHIMA, K. HAYASHI, M. KATOH and N. YAMAMOTO, “Development of Pulsed Multipole Magnet for Aichi SR Storage Ring,” *Proc. 6th Internat. Particle Accel. Conf. (Richmond 2015)*, 1616 (2015).

M. KATOH, H. KENJI, J. YAMAZAKI, M. HOSAKA, Y. TAKASHIMA, M. ADACHI, T. KONOMI and N. YAMAMOTO, “Recent Developments of UVSOR-III,” *Proc. 6th Internat. Particle Accel. Conf. (Richmond, 2015)*, 1619 (2015).

M. HOSAKA, D. OODAKE, N. YAMAMOTO, Y. TAKASHIMA, H. ZEN, S. BIELAWSKI, C. SZWAJ, T. KONOMI, J. YAMAZAKI and M. KATOH, “Narrow Band Coherent Edge Radiation at UVSOR-III,” *Proc. 6th Internat. Particle Accel. Conf. (Richmond, 2015)*, 1613 (2015).

B-3) 総説，著書

加藤政博, 「30周年を迎えたUVSOR 施設の現状と展望」, *放射光(Journal of Japanese Society for Synchrotron Radiation Research)*27(3), 172–178 (2014).

加藤政博, 「分析化学における放射光の利用——日本の放射光施設；軟X線領域」, *ぶんせき* 9, 372 (2015).

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).

稲垣利樹, 第11回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2014).

伊藤圭也, 第12回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2015).

宮内智寛, 第12回日本加速器学会年会賞(ポスター部門)(2015).

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－2014年．

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設，客員教授 2015年－．

名古屋大学シンクロtron光研究センター，客員教授，2006年－．

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「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)．

科研費基盤研究(B),「シンクロtron放射による真空紫外コヒーレント光渦ビームの発生」加藤政博 (2014年－2016年)．

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR は2000年以降の高度化により，既に低エネルギーのシンクロtron光源としては世界的にも最高レベルの性能に到達した。この光源性能を100%引き出すための安定性の向上に取り組んでいる。トップアップ運転時のビームの動きを最小限にするパルス六極磁石による高度な入射に成功しその入射効率の向上へ向けて研究を進めている。

自由電子レーザーに関しては，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に向けた予備実験を進める。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。次世代の真空紫外放射光源として多周回型直線加速器を用いた高繰り返し極紫外自由電子レーザーの可能性を検討する。

極短パルスレーザーと蓄積リングの電子ビームを併用した，テラヘルツ領域でのコヒーレント放射の生成，真空紫外領域でのコヒーレント高調波発生の研究を進める。量子ビーム基盤技術開発プログラムのもと完成した新しい実験ステーションを用いて実用化に向けた技術開発を進める。また光渦など特異な光の基礎特性の研究，またその発生法と利用法の開拓に取り組む。

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，名古屋大学などと協力し，スピン偏極電子源の開発を進める。生体物質への照射や逆光電子分光などへの展開を図る。

光物性測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

田 中 清 尚（准教授）（2014 年 4 月 1 日着任）

A-1) 専門領域：物性物理学，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 高温超伝導体の電子状態の解明
- b) 新規スピン分解角度分解光電子分光装置の開発
- c) 角度分解光電子分光における低温技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 銅酸化物高温超伝導体の中でも高い超伝導転移温度 (T_c) を示す物質の一つである Bi2223 の電子状態を，UVSOR BL7U において角度分解光電子分光測定を行うことで明らかにした。装置の改良により角度分解能を向上させたことで，これまで報告されていなかった新しいエネルギーバンドが存在することを世界に先駆けて観測した。これは単位胞中に 3 つある CuO_2 面のうち外側の 2 枚の電子が相関することによって引き起こされている可能性がある。今後このエネルギーバンドの分散の詳細を観測しその起源を明らかにすることで，高温超伝導との関連を調べる予定である。
- b) 固体の光電子分光ビームラインであった BL5U では，高性能化を目指してビームラインとエンドステーションの全面的な更新を行っている。分光器には，入射スリットレス Monk-Gillieson 型可変偏角不等間隔平面回折格子分光器を採用しており，光子数 10^{12} 光子数 / 秒以上と分解能 10^4 以上を同時に実現できていることを確認した。また，エンドステーションでは，新しい角度分解光電子分光装置を共同開発し，従来は検出できなかったスリットに垂直方向の電子を，電子レンズにより取り込むことで，広い運動量空間の電子状態を簡単に測定できるようになった。また同時に角度分解能が大幅に向上した。この機能を応用することで 3 次元のスピン分解角度分解光電子分光測定が可能となると考えられる。ビームラインは 2016 年度より高分解能角ビームラインとしてユーザー利用を開始する。
- c) 角度分解光電子分光実験の高エネルギー分解能測定には，試料をどれだけ冷却できるかが重要となる。BL5U 用に開発した冷却可能な 5 軸マニピュレータは試料部において 5 K，参照用金部で 4 K という低温を達成し，放射光施設の光電子分光装置としては世界でもトップクラスである。現在 UVSOR で最も高分解能な測定が可能である BL7U では，試料を 12 K までしか冷却することができないため，その性能を十分生かすことができていない。そこで試料部において 5 K を目指して新たに 6 軸マニピュレータの開発を進めている。2016 年度からビームラインへ導入する予定である。

B-1) 学術論文

M. HASHIMOTO, E. A. NOWADNICK, R.-H. HE, I. M. VISHIK, B. MORITZ, Y. HE, K. TANAKA, R. G. MOORE, D. H. LU, Y. YOSHIDA, M. ISHIKADO, T. SASAGAWA, K. FUJITA, S. ISHIDA, S. UCHIDA, H. EISAKI, Z. HUSSAIN, T. P. DEVEREAUX and Z.-X. SHEN, "Direct Spectroscopic Evidence for Phase Competition between the Pseudogap and Superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$," *Nat. Mater.* **14**, 37–42 (2015).

T. HIRAHARA, T. SHIRAI, T. HAJIRI, M. MATSUNAMI, K. TANAKA, S. KIMURA, S. HASEGAWA and K. KOBAYASHI, “Role of Quantum and Surface-State Effects in the Bulk Fermi-Level Position of Ultrathin Bi Films,” *Phys. Rev. Lett.* **115**, 106803 (5 pages) (2015).

T. KOBAYASHI, K. TANAKA, S. MIYASAKA and S. TAJIMA, “Importance of Fermi Surface Topology for In-Plane Resistivity Anisotropy in Hole- and Electron-Doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{TM}_x)_2\text{As}_2$ (TM = Cr, Mn and Co),” *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 094707 (5 pages) (2015).

B-4) 招待講演

田中清尚, 「UVSORにおけるスピン分解角度分解光電子分光」 応用物理学会東海支部開催第26回基礎セミナー, 名古屋大学, 名古屋, 2015年8月.

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2014-).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(スタートアップ)「高温超伝導体の反射型テラヘルツ時間領域分光」田中清尚 (2008年–2009年).

科研費若手研究(B)「電荷・スピンストライプ秩序相を有する高温超伝導体の電子構造」田中清尚 (2012年–2014年).

グローバルCOE プログラム「物質の量子機能解明と未来型機能材料創出」萌芽的研究, 「鉄系超伝導体における低エネルギー電荷応答」田中清尚 (2012年).

自然科学研究機構新分野創成センターイメージングサイエンス研究分野プロジェクト, 「ディフレクターを用いた新しい高分解能運動量空間電子状態イメージング」田中清尚 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

4月に新しい助教が着任し 研究をする体制が整いつつある。UVSORのBL5Uにおいては高分解能角度分解光電子分光ビームラインとしては一応の立ち上げが終了したものの, スピン分解に向けて開発すべきことはまだ多い。今年度はBL5U, BL7Uの高分解能化・高精度化が大きく進んだ。高分解能を利用した実験を行いつつ, スピン分解の開発を進めていきたい。

光化学測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

繁 政 英 治（准教授）（1999年5月1日着任）

A-1) 専門領域：軟X線分子分光，光化学反応動力学

A-2) 研究課題：

- a) 角度分解高分解能電子分光法による内殻励起原子分子の電子緩和過程
- b) 極紫外光渦による原子分子の光イオン化ダイナミクス
- c) 短波長強レーザー場中の原子分子過程
- d) 内殻励起分子に特有な光解離ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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を開始し、アンジュレータと分光器、及び電子エネルギー分析器を同時に制御するための整備を行った。これにより、電子スペクトルを光のエネルギーの関数として計測する、高分解能二次元電子分光実験が定常的に行えるようになった。電子エネルギー分析器をアンジュレータの偏光方向に対して回転させることにより、電子放出の偏光依存性に関する情報も取得可能である。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。
- b) 円偏光アンジュレータ放射の高次光は、光渦の性質を持ち合わせていることが知られている。螺旋波面の構造に応じて、光に軌道角運動量が付与されるので、原子分子との相互作用において、通常の電子遷移とは異なる選択則に従うものと考えられる。昨年度から、光渦光子によるイオン化に関する実験研究を開始した。極紫外域の光渦が利用可能な BL1U に 電子画像観測装置を持ち込んで、ヘリウム原子からの光電子角度分布測定を行った。複数回のビームタイムにより、実験方法を確立すると共に、問題点の洗い出しにより、電子画像観測装置の性能安定性を向上させる改良を施し、BL5B においてその動作確認を行った。次回以降のビームタイムでは、より信頼性の高いデータの取得を目指す。
- c) 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。SCSS で得られたヘリウム原子からの複数の超蛍光の競合する過程について、計算機シミュレーションを援用し、競合する超蛍光が発展、抑制されるメカニズムを明らかにした。来年度から稼働が予定されている、極紫外から軟 X 線の FEL 施設、SCSS+ での利用研究に向けて、発光分光装置の立ち上げを進めている。
- d) 内殻励起分子の光解離ダイナミクスについて、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独自の研究及び協力研究として進めている。二原子分子の場合、オージェ電子および解離イオンの運動エネルギーを同期計測することで、オージェ終状態ごとに解離イオンの電子状態を明らかにすることができる。理論計算による二価分子イオンのポテンシャル曲線と実験データを比較することにより、二価分子イオンの安定性や反応動力学について研

究を進めている。メチル基を含む多原子分子の内殻光イオン化後の解離過程において、結合の組み換え反応による H_3^+ の生成が特定の二価イオン状態によることを明らかにした。現在、観測対象を分子クラスターに広げるべく装置の開発研究を行っている。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, M. FUSHITANI, A. MATSUDA, T. ENDO, Y. TOIDA, E. SHIGEMASA, M. NAGASONO, K. TONO, M. YABASHI, T. ISHIKAWA and A. HISHIKAWA, “Five-Photon Sequential Double Ionization of He in Intense Extreme-Ultraviolet Free-Electron Laser Fields,” *Phys. Rev. A* **90**, 053403 (5 pages) (2014).

H. IWAYAMA, J. R. HARRIES and E. SHIGEMASA, “Transient Charge Dynamics in Argon-Cluster Nanoplasmas Created by Intense Extreme-Ultraviolet Free-Electron-Laser Irradiation,” *Phys. Rev. A* **91**, 021402(R) (5 pages) (2015).

K. NAKAJIMA, J. R. HARRIES, H. IWAYAMA, S. KUMA, Y. MIYAMOTO, M. NAGASONO, C. OHAE, T. TOGASHI, M. YABASHI, E. SHIGEMASA and N. SASAO, “Simultaneous Measurements of Super-Radiance at Multiple Wavelengths from Helium Excited States: I. Experiment,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 054301 (7 pages) (2015).

J. R. HARRIES, H. IWAYAMA, M. NAGASONO, T. TOGASHI, M. YABASHI, S. KUMA, K. NAKAJIMA, Y. MIYAMOTO, C. OHAE, N. SASAO and E. SHIGEMASA, “A Streak Camera Study of Superfluorescence at Multiple Wavelengths from Helium Atoms Excited Using Free Electron Laser Pulses,” *J. Phys. B* **48**, 105002 (9 pages) (2015).

T. KANEYASU, M. ITO, K. SOEJIMA, Y. HIKOSAKA and E. SHIGEMASA, “Site-Specific Formation of Metastable OCS^{2+} Studied by Auger-Electron-Ion Coincidence Method,” *J. Phys. B* **48**, 125101 (6 pages) (2015).

Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU, P. LABLANQUIE, F. PENENT, E. SHIGEMASA and K. ITO, “Multiple Auger Decay of the Neon 1s-Core-Hole State Studied by Multielectron Coincidence Spectroscopy,” *Phys. Rev. A* **92**, 033413 (6 pages) (2015).

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, 2012–2014, 2015–).

日本放射光学会渉外幹事 (2007–2009).

学会の組織委員等

日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム組織委員 (1999–2001, 2009, 2012).

第13回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム実行副委員長 (1999).

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

第19回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム実行委員 (2005).

SRI06 (シンクロトロン放射装置技術国際会議)プログラム委員 (2005).

第22回化学反応討論会実行委員 (2006).

第20回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2006).

第21回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2007).

第2回 AOFSSR (放射光研究アジア - オセアニアフォーラム)プログラム委員 (2007).

第23回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2009).
 第24回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2010).
 第25回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウムプログラム委員 (2011).
 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 (2014–2015).
 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, 2013–2015).
 (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

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), 「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).
 科研費基盤研究(B), 「短波長自由電子レーザーによる軟X線超蛍光の観測」, 繁政英治 (2014年–2016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

我々の専用ビームライン, BL6U での研究については, 実験研究手法の二本の柱として, 二次元電子分光を含む高分解能電子分光法及び電子・イオン同時計測分光法を駆使して研究を進める。観測対象としては, 周期律表の第2周期元素及び第3周期元素を含む分子の 1s 及び 2p 内殻励起領域を中心とし, 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解離過程や安定性について詳細に調べる。これらにより, 電子緩和過程と解離の競合や, 解離過程における結合組み換え反応など, 内殻励起分子に特有な光解離ダイナミクスや二価分子イオンの安定性に対する電子状態の果たす役割に関する理解を深めたい。一方, BL1U における極紫外域の光渦を利用した電子分光実験については, より高精度な測定を実現するために, ビームライン上流に四象限スリットやマスクの設置を含むビームライン整備を継続する。来年度の前半までには, 分光ビームラインを整備し, 分光された光渦光子による実験を行う予定である。また, 短波長 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, 及びクラスターの挙動に関する研究については, 発光分光法による実験研究を継続する。特に, これまで観測例の無い EUV や軟 X 線領域における超蛍光観測の実現を目指して観測装置の開発研究を進める。

先端レーザー開発研究部門（分子制御レーザー開発研究センター）

平 等 拓 範（准教授）（1998年2月1日着任）

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

A-2) 研究課題：

- a) マイクロドメイン構造制御に関する研究
- b) マイクロドメイン光制御に関する研究
- c) マイクロ固体フォトリソグラフィの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー，非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特に近年のマイクロ固体フォトリソグラフィ [マイクロチップ Nd:YVO₄ レーザー（1990年），Yb:YAG レーザー（1993年），セラミックレーザー（1997年），バルク擬位相整合（QPM）素子：大口径周期分極反転 MgO:LiNbO₃（PPMgLN）（3mm 厚 2003年，5mm 厚 2005年，10mm 厚 2012年）] を先導すると共に，共同研究を通し赤外域分子分光などにその展開を図っている。国際誌の雑誌編集，特集号企画から国際シンポジウム・会議の企画提案，開催に積極的に参加する事でその成果を内外に発信している。

- a) マイクロドメイン構造，界面（粒界面，結晶界面，さらには自発分極界面）を微細に制御する固相反応制御法の研究として，レーザーセラミックス，レーザー素子，分極反転素子の作製プロセスの高度化を図っている。特に，固体レーザーの発光中心である希土類イオンのスピン・軌道角運動量を利用したマイクロドメインの配向制御は，これまで不可能だった異方性セラミックスによるレーザー発振を成功させただけでなく原理的にはイオンレベルでの複合構造を可能とするなど，新たなフォトリソグラフィを創出するものと期待される。
- b) 光の発生，増幅，変換の高度制御を可能とする為の研究として，希土類イオンの発光・緩和機構の解明，固体中の光，エネルギー伝搬，さらにはマイクロドメイン構造と光子及び音子の相互作用機構解明，非線形光学過程の解明，モデル化を進めている。Yb レーザーの機構解明，Nd レーザーの直接励起可能性，希土類レーザーの励起光飽和特性，YVO₄ の高熱伝導率特性の発見，実証に繋がったばかりでなく，マイクロ共振器の高輝度効果，レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。特にレーザー科学発展の中で生じたパルスギャップ領域であるサブナノ秒からピコ秒の便利な光源開拓に関する貢献，パルスギャップレーザーによる新現象の解明などが期待できる。
- c) 開発した光素子を用いた新規レーザー，波長変換システムの開発と展開を図っている。これまでもエッジ励起セラミック Yb:YAG マイクロチップレーザーによる高平均出力動作，手のひらサイズ高輝度温度ジャイアントパルスマイクロチップレーザー，ジュール級（～1 J）出力エネルギーで Nd:YAG レーザーからの変換効率 80% に至る高効率・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 VUV 光（波長：118 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リソグラフィで実証した。特にマイクロチップレーザーでは，パルスギャップであるサブナノ秒での高輝度光発生が望め，光イオン化過程に有利なため極めて低いエネルギーで効率的なエンジン点火が可能となる。すでに世界ではじめての自動車エンジン搭載，走行

実験にも成功している。また、この高輝度光は光パラメトリック過程によるテラヘルツ波発生にも有利で、自由電子レーザーを凌駕する尖頭値で 50 kW に至る高出力化を実証できた。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

S. C. KUMAR, J. WEI, J. DEBRAY, V. KEMLIN, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and M. EBRAHIM-ZADEH, “High-Power, Widely Tunable, Room-Temperature Picosecond Optical Parametric Oscillator Based on Cylindrical 5%MgO:PPLN,” *Opt. Lett.* **40**, 3897–3900 (2015).

W. KONG, M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “Diode Edge-Pumped Passively Q-Switched Microchip Laser,” *Opt. Eng.* **54**, 090501 (3 pages) (2015).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

K. NAWATA, T. NOTAKE, H. ISHIZUKI, Y. TOKIZANE, Y. TAKIDA, S. HAYASHI, T. TAIRA and H. MINAMIDE, “Efficient Wavelength-Conversion from Terahertz to Near Infrared Using a Slant-Stripe-Type Periodically Poled LiNbO₃,” *Optical Terahertz Science and Technology (OTST) 2015*, poster#5 (2015).

K. NAWATA, T. NOTAKE, H. ISHIZUKI, Y. TAKIDA, Y. TOKIZANE, S. HAYASHI, T. TAIRA and H. MINAMIDE, “Effective Photon Conversion from THz to NIR in a Slant-Stripe-Type Periodically Poled LiNbO₃,” *The 4th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS’15), OPIC’15, ALPSp14-54* (2015).

T. TAIRA, “Overview of Optical/Laser Technological Advances Leading to Practical Laser Ignition Systems,” *The 3rd Laser Ignition Conference (LIC’15)*, T3A.2 (2015).

M. TSUNEKANE and T. TAIRA, “Long Time Operation of Composite Ceramic Nd:YAG/Cr:YAG Micro-Chip Lasers for Ignition,” *The 3rd Laser Ignition Conference (LIC’15)*, T4A.3 (2015).

A. KAUSAS and T. TAIRA, “Passively Q-Switched Composite Sapphire/Nd:YVO₄ Micro-Laser for Nano-Scale Imaging Mass Spectroscopy,” *The 3rd Laser Ignition Conference (LIC’15)*, W4A.2 (2015).

L. ZHENG, T. TAIRA, J. REN, P. LOISEAU, G. AKA and D. RYTZ, “1 MW Peak Power at 266 nm in Nonlinear YAl₃(BO₃)₄ (YAB) Single Crystal,” *CLEO 2015*, JTu5A.33 (2015).

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for High-Power Mid-IR Generation,” *SPIE/SIOM Pacific-Rim Laser Damage 2015*, 9532-115 (2015).

Y. SATO, J. AKIYAMA and T. TAIRA, “Optical Amplification in Anisotropic Yb:FAP Laser Ceramics,” *CLEO/Europe-EQEC 2015*, CA-P.8 (968) (2015).

T. TAIRA, A. KAUSAS and L. ZHENG, “Lens-Free Microchip Green Laser at 1 kHz,” *2015 Nonlinear Optics (NLO)*, NTu3B.2 (2015).

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignition,” *9th International Physics Conference of Physical Union (BPU9)* (2015).

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for High-Brightness Lasers,” *The 11th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (PACRIM 11)*, WeF3-1 (2015).

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Mid-Infrared Optical-Parametric Generation Pumped by Sub-Nanosecond Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM3A.4 (2015).

S. C. KUMAR, J. W. WEI, A. J. DEBRAY, V. KEMLIN, B. BOULANGER, H. ISHIZUKI, T. TAIRA and M. EBRAHIM-ZADEH, “High-Power, Widely Tunable, Room-Temperature, Picosecond Optical Parametric Oscillator Based on Cylindrical MgO:PPLN,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, AM3A.8 (2015).

A. KAUSAS and T. TAIRA, “> MW, mJ-High-Brightness Giant-Pulse Nd:YVO₄ Microchip Laser by Cross-Section Control,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid-State Lasers (ASSL)*, ATh3A6 (2015).

T. TAIRA, “Domain Controlled Devices for Giant Micro-Photonics,” *11th Laser Ceramics Symposium (LCS2015)*, Tu-I-9 (2015).

B-3) 総説，著書

M. BAUDISCH, H. PIRES, H. ISHIZUKI, T. TAIRA, M. HEMMER and J. BIEGERT, “Sub-4-Optical-Cycle, 340-MW Peak Power, High Stability Mid-IR Source at 160 kHz,” *J. Opt.* **17**, 094002 (5 pages) (2015).

T. TAIRA, T. Y. FAN and G. HUBER, “Introduction to the Issue on Solid-State Lasers,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **21**, 0200303 (3 pages) (2015).

平等拓範 常包正樹 金原賢治, 「レーザー点火」, 「革新的燃焼技術による高効率内燃機関開発最前線」第1編 第1章 第2節, 21–43 (2015).

K. NAWATA, T. NOTAKE, H. ISHIZUKI, F. QI, Y. TAKIDA, S. FAN, S. HAYASHI, T. TAIRA and H. MINAMIDE, “Sensitive Terahertz-Wave Detector Using a Quasi-Phase-Matched LiNbO₃ at Room Temperature,” *Proc. of SPIE* **9136**, 913614 (6 pages) (2014).

B-4) 招待講演

平等拓範, 「ジャイアントパルスマイクロチップレーザー」第2回先端計測技術の応用展開に関するシンポジウム, 日本鉄鋼協会評価・分析・解析部会「先端レーザ応用技術を適用した鉄鋼材料・プロセスのモニタリング・解析技術フォーラム」, 仙台, 2014年12月.

T. TAIRA, “Anisotropic RE:FAP laser Ceramics by Micro-Domain Control,” Laboratoire Pour l’Utilisation des Lasers Intenses, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), April (2015).

T. TAIRA, “Overview of Optical/Laser Technological Advances Leading to Practical Laser Ignition Systems,” The 3rd Laser Ignition Conference (LIC’15), Argonne (U.S.A.), April 2015.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for High-Power Mid-IR Generation,” SPIE/SIOM Pacific-Rim Laser Damage 2015, Shanghai (China), May 2015.

平等拓範, 「レーザーイグニッション」, 日本学術振興会第298回光エレクトロニクス第130委員会, 東京理科大学森戸記念館, 東京, 2015年7月.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for Laser Ignition,” 9th International Physics Conference of Physical Union (BPU9), Istanbul (Turkey), August 2015.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics for High-Brightness Lasers,” The 11th Pacific Rim Conference of Ceramics Societies (PACRIM 11), Jeju (Korea), August–September 2015.

T. TAIRA, “Domain Controlled Devices for Giant Micro-Photonics,” 11th Laser Ceramics Symposium (LCS2015), Xuzhou (China), November–December 2015.

B-5) 特許出願

特願 2014-242148, 「透光性生体留置デバイス及びその利用」, 平等拓範, 佐藤庸一, 鍋倉淳一(生理研), 和氣弘明(生理研) (自然科学研究機構) 2014年.

特願 2015-207278, 「Qスイッチ固体レーザー装置」, 井上光輝, 高木宏幸, 後藤太一, 平等拓範(豊橋技術科学大学, 自然科学研究機構) 2015年.

B-6) 受賞, 表彰

斎川次郎, 応用物理学会北陸支部発表奨励賞 (1998).

平等拓範, 第23回(社)レーザー学会業績賞(論文賞)(1999).

平等拓範, 第1回(財)みやぎ科学技術振興基金研究奨励賞 (1999).

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

庄司一郎, 第11回(2001年秋季)応用物理学会講演奨励賞 (2001).

平等拓範, 他, (社)日本ファインセラミックス協会技術振興賞 (2002).

平等拓範, 文部科学省文部科学大臣賞(第30回研究功績者)(2004).

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

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

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

平等拓範, 第24回光産業技術振興協会櫻井健二郎氏記念賞 (2008).

秋山 順, 第26回(2009年春季)応用物理学会講演奨励賞 (2009).

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

平等拓範, 米国光学会(OSA)フェロー (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).

平等拓範, 米国電気電子学会(IEEE)フェロー (2014).

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ンクス」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 (2009–2017).

科学技術交流財団「ジャイアントマイクロフォトンクス」研究会座長 (2009–2011).

レーザー学会「マイクロ固体フォトンクスの新展開」専門委員会主査 (2009–2012).

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

レーザー学会「マイクロ固体フォトンクス」技術専門委員会主査 (2012–2018).

科学技術交流財団「ジャイアントマイクロフォトンクス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).

1st Laser Ignition Conference (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 (2011–2012).
 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 (2012–2015).
 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).

応用物理学会学術講演会プログラム編集委員会委員 (2013–2014).

Materials Committee, Advanced Solid State Lasers (ASSL) 2014 国際会議プログラム委員会委員 (2013–2014).

Optics & Photonics International Congress 2015 (OPIC2015) 国際会議組織委員会委員 (2014–2015).

大阪大学光科学センター可視光半導体レーザー応用コンソーシアム応用課題検討専門委員会委員 (2014–2016).

10th Laser Ceramics Symposium (LCS2014); International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications 国際会議諮問委員 (2014).

2nd Laser Ignition Conference (LIC 14) 国際会議プログラム委員会統括議長 (2013–2014).

米国光学会 The Optical Society (OSA) 評議員(Council, Board of Meeting)(2014–).

3rd Laser Ignition Conference (LIC 15) 国際会議プログラム委員会統括議長 (2014–2015).

3rd Pacific-rim Laser Damage (PLD 14), 国際会議プログラム委員会委員 (2013–2014).

SPIE Photonics West 2015—Components and Packaging for Laser Systems (Conference 9346), 国際会議プログラム委員会委員 (2014–2015).

SPIE/SIOM Pacific Rim Laser Damage 2015, 国際会議国際委員会委員 (2015).

The 11th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PacRim-11), III. NANOTECHNOLOGY AND STRUCTURAL CERAMICS, Symposium 16—Transparent Ceramics, 幹事 (2015).

Materials Committee, Advanced Solid State Lasers (ASSL) 2015, 国際会議プログラム委員会委員 (2015).

Nonlinear Optics (NLO) 2015, 国際会議諮問委員 (2015).

SPIE Photonics West 2016—Components and Packaging for Laser Systems II (Conference LA105), 国際会議プログラム委員会委員 (2015–2016).

(社)レーザー学会学術講演会第36回年次大会プログラム委員(担当 : B. レーザー装置主査)(2015–2016).

Optics & Photonics International Congress 2016 (OPIC2016), 国際会議組織委員会委員 (2015–2016).

Nonlinear Optics (NLO) 2017, 国際会議諮問委員 (2015–2017).

SPIE Photonics Europe 2016—Laser Sources and Applications (EPE111), 国際会議委員会共同議長 (2015–2016).

米国光学会 The Optical Society (OSA), Charles Hard Townes Award, 表彰委員会委員(Award Committee)(2015–).

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 (2011–2015).

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).

IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics (JSTQE) on Solid-State Lasers, The Primary Guest Editor for this issue (2013–2015).

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 (2011–2016).

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,「ヒートシンクー体型 Yb:YAG マイクロチップデバイスの開発」平等拓範 (2004年–2005年).

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

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

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

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

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

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

科学技術振興機構先端計測分析技術・機器開発プログラム(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–2015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).

革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)「ユビキタス・パワーレーザーによる安全・安心・長寿社会の実現(佐野PM)」マイクロチップレーザーの開発」平等拓範(2014年-2017年).

科研費基盤研究(A)「マイクロ固体フォトニクスによる次世代レーザー点火・燃焼計測」平等拓範(2015年-2017年).

B-11) 産学連携

(株)コンボン研究所「マイクロ固体フォトニクスの基礎研究」平等拓範(2015年).

三菱電機(株)「高ピーク小型レーザの波長制御技術」平等拓範(2015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，前年度開発した高速赤外スペクトル分光法をフェムト秒ポンプ・プローブ分光法に応用したことである。この装置によって，半導体におけるキャリアのダイナミクスを，赤外吸収スペクトルの変化によって観測することができた。2 μm から 20 μm までの波長領域でキャリアのスペクトルを計測したのは，世界ではじめてのことである。
- b) 前年度開発した超短光パルスの光電場波形を直接計測する手法によって，四光波混合過程における入射光と信号光との位相スペクトルの関係について，新しい知見を得ることができた。非常に広帯域な信号光が発生される場合，差周波混合と光整流過程が同時に起こり，それぞれの過程で発生する信号光の位相が異なるため，位相スペクトルに特徴的な構造が現れることを明らかにした。このことは，信号光のパルス幅にも影響を与えるので，単一サイクルパルスを発生させることに，非常に重要となる知見である。
- 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。前年度に製作したツリウム添加フッ化物ファイバーレーザーを改良し，41 fs で 1.9 μm を中心波長としたパルスを連続的に発生させる発振器を製作することができた。また，以前，励起光源は単一モードのレーザーを用いていたが，多モードのレーザーを励起光源として使えることを示した。多モードのレーザーは，単一モードのレーザーよりもはるかに安いので，今後の製品化を進めるときに，非常に重要となる。

B-1) 学術論文

Y. NOMURA, Y.-T. WANG, A. YABUSHITA, C.-W. LUO and T. FUJI, “Controlling the Carrier-Envelope Phase of Single-Cycle Mid-Infrared Pulses with Two-Color Filamentation,” *Opt. Lett.* **40**, 423–426 (2015).

Y. NOMURA, M. NISHIO, S. KAWATO and T. FUJI, “Development of Ultrafast Laser Oscillators Based on Thulium-Doped ZBLAN Fibers,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **21**, 0900107 (7 pages) (2015).

H. SHIRAI, T.-T. YEH, Y. NOMURA, C.-W. LUO and T. FUJI, “Ultrabroadband Mid-Infrared Pump–Probe Spectroscopy Using Chirped-Pulse Up-Conversion in Gases,” *Phys. Rev. Appl.* **3**, 051002 (5 pages) (2015).

T. FUJI, H. SHIRAI and Y. NOMURA, “Ultrabroadband Mid-Infrared Spectroscopy with Four-Wave Difference Frequency Generation,” *J. Opt.* **17**, 094004 (2015).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. FUJI, H. SHIRAI, C. DUCHESNE and Y. FURUTANI, “Attenuated total reflectance infrared spectroscopy with chirped-pulse upconversion,” *CLEO2015: Science&Innovations*, STu4N.6 (2015).

H. SHIRAI, T.-T. YEH, Y. NOMURA, C.-W. LUO and T. FUJI, “Ultrabroadband mid-infrared pump-probe spectroscopy using chirped-pulse upconversion,” *CLEO2015: Science&Innovations*, STh1H.2 (2015).

T. FUJI, H. SHIRAI, C. DUCHESNE and Y. FURUTANI, “Single-shot attenuated total reflectance infrared spectroscopy with chirped-pulse upconversion,” *CLEO/Europe2015*, CF-P.30 (2015).

B-3) 総説，著書

T. FUJI, Y. NOMURA and H. SHIRAI, “Generation and characterization of phase-stable sub-single-cycle pulses at 3000 cm^{-1} ,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **21**, 8700612 (12 pages) (2015).

藤 貴夫, 野村雄高, 白井英登, 「7 フェムト秒中赤外光パルスの発生と分光計測応用」*光学* **44**, 68–73 (2015).

藤 貴夫, 野村雄高, 「四光波差周波混合により発生する単一サイクルパルスのキャリア・エンベロープ位相」*レーザー研究* **43**, 512–516 (2015).

B-4) 招待講演

野村雄高, 藤 貴夫, 「電場波形を測定可能な周波数分解光ゲート法」*レーザー学会学術講演会第35回年次大会*, 東京都港区, 2015年1月.

藤 貴夫, 「超広帯域赤外光パルス発生と位相制御」*第6回超高速光エレクトロニクス研究会*, 柏, 2015年1月.

藤 貴夫, 「超短パルス発生・制御からみた分極反転デバイスへの期待」*第62回応用物理学会春季学術講演会*, 平塚, 2015年3月.

T. FUJI, H. SHIRAI and Y. NOMURA, “Generation and application of phase-stable sub-cycle mid-infrared pulses,” *PhotonicsNorth2015*, HIGHPOWER-10-16-5, Ottawa (Canada), June 2015.

T. FUJI and Y. NOMURA, “Carrier-envelope phase of single-cycle pulses generated through filamentation,” *Ultrafast Optics 2015*, no. 45, Beijing (China), August 2015.

T. FUJI, “Waveform characterization of ultrashort pulses,” *OPTIC2015*, 2015-FRI-S0302-o001, Hsinchu (Taiwan), December 2015.

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).

藤 貴夫, 野村雄高, 白井英登, レーザー学会業績賞(進歩賞) (2015).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

CLEO/Europe 2005 座長 (2005).
CLEO/USA 2005 座長 (2005).
CLEO/Europe 2007 国際会議プログラム委員, 座長 (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, 座長 (2009).
CLEO/Europe 2009 座長 (2009).
ICONO 2010 座長 (2010).
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, 座長 (2012).
COFIL 2012 座長 (2012).
CLEO/USA2013 座長 (2013).
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, 座長 (2013).
HILAS 国際会議プログラム委員, 座長 (2014).
CLEO/USA2014 国際会議プログラム委員, 座長 (2014).
CLEO/USA2015 国際会議分科プログラム委員長 (2015–2016).
CLEO/Europe2015 国際会議プログラム委員 (2015).
レーザー学会学術講演会第35回年次大会プログラム委員会委員 (2014–2015).
CLEO/USA2015 座長 (2015).
CLEO/Europe2015 座長 (2015).
レーザー学会「ファイバーレーザー技術」専門委員会委員 (2015–). (野村雄高)

B-8) 大学での講義, 客員

ウィーン工科大学, 博士論文審査員 (Tadas Balciunas) 2015年7月27日.
福井大学大学院工学研究科, 電気・電子工学特別講義, 2015年7月30日–31日.

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–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, 「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).

科研費挑戦的萌芽研究,「自己参照による光電場の直接測定」,藤 貴夫 (2014年–2016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,「ツリウム添加ファイバーによるフェムト秒レーザーの開発」,野村雄高 (2012年–2013年).

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).

光科学技術研究振興財団研究助成,「自己参照による光電場波形の直接計測」,藤 貴夫 (2015年–2016年).

科研費若手研究(B),「単一サイクル赤外光パルスを用いた高速赤外吸収分光」,白井英登 (2015年–2016年).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携プロジェクト,「新規赤外フェムト秒レーザーによる超深部シナプス内分子活性化イメージング」,藤 貴夫 (2015年–2017年).

天田財団一般研究開発助成,「高出力 2 μ m 超短パルスレーザー光源の開発」,野村雄高 (2015年–2017年).

C) 研究活動の課題と展望

フィラメンテーションを用いた波長変換は,気体を媒質としながらも,高効率な超短光パルスの波長変換法として有効であり,分子研において,この手法による超広帯域コヒーレント赤外光発生を実証してきた。さらに,この光源を使用して,分光を行うことにも成功した。今後も,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。また,本研究室で独自に開発した新しい光電場波形計測法を用いて,非線形光学における新規の現象を観測することができた。今後も,光電場波形に敏感な現象を本手法で観測し,新しい光科学の知見を得ることに期待している。ファイバーレーザーの開発では,1.8 μ m を中心波長とした 41 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。現在,増幅器の開発を進め,様々な分野へ応用することを考えている。

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) 雰囲気制御型硬X線光電子分光法の開発と固体高分子形燃料電池への応用
- b) 時間分解X線吸収分光による光触媒のダイナミクス解明
- c) X線吸収分光，X線磁気円二色性などを用いた磁性材料等の構造・物性解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) SPring-8のBL36XUで新しく開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光装置により固体高分子形燃料電池(PEFC)電極触媒のin situ測定を継続して行っている。発電中のPEFCカソードにおける濡れたPt/C電極が印加電圧に依存して白金の酸化状態をどのように変えるか、詳細な変化を検出することに成功した。
- b) シンクロトロン放射光とX線自由電子レーザーを用い、光触媒材料の光励起過程での電子状態及び構造ダイナミクスを、X線吸収微細構造(XAFS)分光を用いて明らかにする目的で、ナノ秒(シンクロトロン放射光)あるいはピコ秒(X線線自由電子レーザー)の時間領域での変化を追跡している。X線自由電子レーザーSACLAを用いた酸化タングステン(VI)のサブピコ秒光励起過程追跡に成功し、プレスリリースを行った。
- c) メタ磁性転移(反強磁性-強磁性)を示すFeRh規則合金薄膜の格子揺らぎ・局所熱膨張をX線吸収分光法により解析し、転移機構モデルを提唱した。また、分子研シンクロトロン放射光施設UVSOR-III BL4Bを用いた高磁場極低温X線磁気円二色性法(XMCD)を共同利用公開し、様々な磁性薄膜の磁気特性検討について国内外との共同研究を広く実施している。

B-1) 学術論文

Y. WAKISAKA, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, H. ASAKURA, H. MORIMOTO, M. TABUCHI, D. OHSHIMA, T. KATO and S. IWATA, "Anomalous Structural Behavior in the Metamagnetic Transition of FeRh Thin Films from a Local Viewpoint," *Phys. Rev. B* **92**, 184408 (7 pages) (2015). DOI: 10.1103/PhysRevB.92.184408

Y. F. WANG, S. B. SINGH, M. V. LIMAYE, Y. C. SHAO, S. H. HSIEH, L. Y. CHEN, H. C. HSUEH, H. T. WANG, J. W. CHIOU, Y. C. YEH, C. W. CHEN, C. H. CHEN, S. C. RAY, J. WANG, W. F. PONG, Y. TAKAGI, T. OHGASHI, T. YOKOYAMA and N. KOSUGI, "Visualizing Chemical States and Defects Induced Magnetism of Graphene Oxide by Spatially Resolved-X-Ray Microscopy and Spectroscopy," *Sci. Rep.* **5**, 15439 (2015).

J. OKABAYASHI, S. MIYASAKA, K. HEMMI, K. TANAKA, S. TAJIMA, H. WADATI, A. TANAKA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, "Investigating Orbital Magnetic Moments in Spinel-Type MnV_2O_4 Using X-Ray Magnetic Circular Dichroism," *J. Phys. Soc. Jpn.* **84**, 104703 (5 pages) (2015).

K. EGUCHI, T. NAKAGAWA, Y. TAKAGI and T. YOKOYAMA, “Direct Synthesis of Vanadium Phthalocyanine and its Electronic and Magnetic States in Monolayer and Multilayer on Ag(111),” *J. Phys. Chem. C* **119**, 9805–9815 (2015).

M. KATO, K. KIMIJIMA, M. SHIBATA, H. NOTSU, K. OGINO, K. INOKUMA, N. OHTA, H. UEHARA, Y. UEMURA, N. OYAIZU, T. OHBA, S. TAKAKUSAGI, K. ASAKURA and I. YAGI, “Deprotonation of a Dinuclear Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole for High Oxygen Reduction Activity,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 8638–8641 (2015).

B-3) 総説，著書

Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA, “In situ observation of fuel cells by ambient-pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy,” *Spring-8 Research Frontiers 2014*, 64–65 (2015).

高木康多，横山利彦，「燃料電池電極の即時観察法」*エネルギーデバイス* **2**, 58–64 (2015).

B-4) 招待講演

横山利彦，「X線吸収微細構造分光の将来展望」第56回高圧討論会シンポジウム「コヒーレント放射光を利用した新しい高圧科学III」*広島*, 2015年11月.

横山利彦，「XAFSの解釈」*日本XAFS研究会夏の学校*, 八王子, 2015年9月.

横山利彦，「XAFS関連研究の現状と今後の展望：光源検討委員会での将来光源に関する議論」第18回日本XAFS討論会 (JXAFS18) *つくば*, 2015年7月.

T. YOKOYAMA and Y. TAKAGI, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions,” *New Trends in X-Ray Absorption and Photoelectron Spectroscopy and Multiple Scattering Theory (MSNano)*, Chiba, July 2015.

横山利彦，田淵雅夫，朝倉清高，「XAFS関連研究の現状と今後の展望」*日本放射光学会年会 (JSR2015)*「趣旨説明・光源検討委員会での将来光源に関する議論」*立命館大*, 草津, 2015年1月.

高木康多，「光電子分光によるオペランド計測」2015年真空・表面科学合同講演会，*つくば*, 2015年12月.

高木康多，「硬X線分光法を用いたPt/C電極の酸化反応のその場観察」第8回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー，*三島*, 2015年10月.

高木康多，「雰囲気制御型光電子分光装置による燃料電池電極触媒のin situ測定」第7回岩澤コンファレンス，*千葉*, 2015年9月.

高木康多，「雰囲気光電子分光実験～表面化学の改革！反応ガス中での触媒反応の進行を原子・分子レベルで直接視る！～」*日本表面科学会関東支部第1回関東支部セミナー表面・薄膜分析シリーズVol1*, 東京都文京区, 2015年5月.

Y. TAKAGI, “In Situ Observation of Fuel Cell Electrodes by Near Ambient Pressure HAXPES,” *The 6th International Conference on Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy HAXPES 2015*, Hsinchu (Taiwan), March 2015.

上村洋平，「時分割XAFSによる光触媒の構造・キャリアダイナミクス」第35回表面科学学術講演会，*つくば*, 2015年12月.

上村洋平，「放射光及びXFELでの時間分解XAFSによる構造ダイナミクス」第7回岩澤コンファレンス，*千葉*, 2015年9月.

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 研究会会長 (2015-).

日本 XAFS 研究会幹事 (2001-2007, 2010-2014).

日本放射光学会評議員 (2004-2005, 2008-2010, 2011-2012, 2014-2015).

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 (1998-2015).

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).

SPRING-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2012-).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2004-2006).

日本放射光学会誌編集委員長 (2005-2006).

競争的資金等の領域長等

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

その他

文部科学省ナノテクノロジー・プラットフォーム分子・物質合成プラットフォーム代表機関運営責任者 (2012-).

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-).

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).

名古屋工業大学人事部会外部委員 (2015).

本多記念会本多記念研究奨励賞選考委員 (2012, 2013, 2015).

B-8) 大学での講義, 客員

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

受託研究, NEDO 固体高分子形燃料電池利用高度化技術開発事業「普及拡大化基盤技術開発」触媒・電解質・MEA 内部現象の高度に達成した解析, セル評価 / MEA における性能発現および耐久劣化機構の解析に基づく設計基盤技術の確立 / MEA 劣化機構解明, 「雰囲気制御型硬 X 線光電子分光法を用いた燃料電池触媒の in-situ 状態解析」, 横山利彦 (2015 年-2017 年).

科研費基盤研究(A)(一般)「微量元素高速時間分解 X 線吸収分光の開発と機能性材料への展開」横山利彦 (2015 年-2017 年).

科研費若手研究(A)「大気圧硬 X 線光電子分光装置の開発と燃料電池電極触媒のオペランド測定」高木康多 (2015 年-2016 年).

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分布マッピング」高木康多 (2012 年-2014 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-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).

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きた。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に近い値近傍で極端に増大する現象を発見し, 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し, さらにこれまで全く研究されていなかった二光子光電子磁気円二色性法の初観測に成功し, 極めて有効な手法として今後の発展が期待できることが示された。現在, 薄膜・表面磁性研究は UVSOR-III での X 線磁気円二色性を用いた共同研究のみを継続しており, 装置が安定に順調に運転さ

れているため次年度以降も精力的に共同研究を進める。

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、既にプレスリリース2件を含めて十分な成果が挙げられている。今年度もFeRh薄膜で論文を発表した。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、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きたが、2015年度は、開発した雰囲気制御型硬X線光電子分光システムを用いた燃料電池動作下(湿った酸素中)での電圧依存硬X線光電子分光測定を行った。現状では4000 Pa程度が測定最大圧力であるが、100,000 Pa (= 大気圧)まで測定できるシステムに改良中であり、次年度中に完成させる。

2013年7月に着任した上村洋平助教は、シンクロトロン放射光やX線自由電子レーザーを用いたナノ・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、光触媒等の高速時間依存電子状態・幾何構造の変化を追跡する研究を行っている。これまでの高速時間分解X線吸収分光測定は、ポンプレーザーとプローブX線の繰返し周波数の大きな相違に基づくパルスピッキングの必要性から、高速で低エネルギー分解能のX線検出器の利用を余儀なくされており、そのため測定試料が高濃度に限られていた。現在、Photon Factory Advanced Ringのシングルバンチ運転と高繰返しレーザーを完全同期させ、高エネルギー分解能X線検出器を用いた超微量元素の高速時間分解X線吸収分光法を開発中である。

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・電荷ダイナミッ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

T. NAKAMURA, K. FURUKAWA, T. TERAUCHI and Y. KOBAYASHI, “Microscopic Evidence of a Metallic State in the One-Pot Organic Conductor, Ammonium Tetrathiapentalene Carboxylate,” *Phys. Status Solidi RRL* **9**, 480–484 (2015).

P. PANDIT, T. NAKAMURA and S. HIGASHIBAYASHI, “Synthesis and Acid-Responsive Electron Transfer Disproportionation of Non- and Tetramesityl-Substituted 1,1',9,9'-Bicarbazole,” *Chem. Lett.* **44**, 1336–1338 (2015).

K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA and S. HIGASHIBAYASHI, “Acid-Regulated Electron Transfer Disproportionation of a Non-Substituted Tetramethyl-Biacridine Derivative,” *Chem. Lett.* **44**, 1229–1231 (2015).

S. JIN, M. SUPUR, M. ADDICOAT, K. FURUKAWA, L. CHEN, T. NAKAMURA, S. FUKUZUMI, S. IRLE and D. JIANG, “Creation of Superheterojunction Polymers via Direct Polycondensation: Segregated and Bicontinuous Donor–Acceptor π -Columnar Arrays in Covalent Organic Frameworks for Long-Lived Charge Separation,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7817–7827 (2015).

P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANOE and S. HIGASHIBAYASHI, “Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives,” *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).

B-4) 招待講演

中村敏和,「多周波パルスESRによる分子性固体の電子状態研究」第54回電子スピンサイエンス学会年会(SEST2015)
シンポジウム「量子スピン系のESR 研究」朱鷺メッセ, 新潟, 2015年 11月.

中村敏和,「多周波パルスESR 分光法の物性物理への応用」日本物理学会第70回年次大会 シンポジウム「スピン分光法
の最近の現状と展望」早稲田大学, 東京, 2015年 3月.

B-6) 受賞, 表彰

中村敏和, 科研費審査委員の表彰 (2015).

古川 貢, 電子スピンサイエンス学会奨励賞 (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).

電子スピンサイエンス学会担当理事 (2004–2005).

電子スピンサイエンス学会運営理事 (2006–2011).

電子スピンサイエンス学会副会長 (2014–2015).

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 (2010–2014).

日本化学会化学便覧基礎編改訂6版編集委員会委員 (2015–2018).

学会の組織委員等

Asia-Pacific EPR/ESR Symposium 2006, Novosibirsk, Russia, International Organizing Committee, 組織委員 (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, 組織委員 (2007).

Asia Pacific EPR Society—EPR Symposium 2008, Cairns, Queensland, Australia, International Advisory Committee, 組織委
員 (2008).

第3回分子科学討論会2009 (名古屋) プログラム委員 (2009).

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

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

Joint Conference of APES2014, IES and SEST2014 (APES-IES-SEST2014), Nov. 12th–16th, 2014, Nara, Japan, プログ
ラム委員長, 座長 (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).

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2013–2015).

学会誌編集委員

電子スピンスサイエンス学会編集委員 (2003).

電子スピンスサイエンス学会編集委員長 (2004–2005).

電子スピンスサイエンス学会編集アドバイザー (2006–2013).

B-8) 大学での講義，客員

総合研究大学院大学物理科学研究科，「機能物性科学」2015年5月12日–6月23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」(公募研究)「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).

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) 有機半導体単結晶のホール効果測定
- b) 超バルクヘテロ接合有機単結晶太陽電池の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機単結晶にドーピングして pn 制御し，ホール効果測定によって，キャリアタイプ，キャリア移動度，キャリア濃度を決定することに，世界で初めて，成功した。具体的には，ルブレ単結晶表面上に，ルブレを超低速蒸着（0.003 nm/s）すると，六角形の結晶の方位が揃ってホモエピ成長し，アクセプター（FeCl₃）ドーピングにも成功した。この，アクセプタードーブルブレ単結晶において，変調磁場に同期して変化する Hall 起電圧を観測できた。キャリアタイプはホールで，100 ppm までのキャリア濃度増大（約 1000 倍）と，それ以上の濃度での，散乱による移動度低下を観測した。以上の結果は，有機単結晶エレクトロニクス分野を開拓する基礎となる成果である。
- b) 人工的に設計可能な，有機単結晶多層膜の作成技術を確立し，光電流を横方向（膜面方向）に取り出すタイプの，超バルクヘテロ接合セルの作製に成功した。これまで，有機太陽電池は，ドナー性とアクセプター性の有機半導体を混合した，バルクヘテロ接合が用いられてきたが，光生成したホールと電子を取り出す膜厚方向のルート形成が困難で，人工的設計が不可能であった。今回，膜面方向に 10 cm²/Vs の超高速ホール，電子移動度を示す，有機単結晶膜を組み合わせることで，ミリメートルオーダーの膜面方向長距離キャリア輸送に成功し，超バルクヘテロ接合セルが，高性能の光電変換能力を示すことを実証した。超バルクヘテロ接合は，有機太陽電池分野で，これまでにない新しいセル設計コンセプトで，効率を大幅に向上できるポテンシャルを秘めている。

B-1) 学術論文

Y. YAMASHINA, Y. SHINMURA, N. ISHIYAMA, T. KAJI and M. HIRAMOTO, "Mapping of Band-Bending for Organic pn-Homojunctions," *J. Appl. Phys.* **117**, 125501 (5 pages) (2015).

M. KIKUCHI, Y. SHINMURA, T. KAJI, T. KONO, Y. YOSHIDA and M. HIRAMOTO, "Doping Induced Photocurrent Enhancement in Organic Solar Cells Using High Photovoltage Organic Semiconductor," *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 111601 (5 pages) (2015).

C. OHASHI, Y. SHINMURA, M. KUBO and M. HIRAMOTO, "ppm-Doping Effects in the Simplest n⁺p-Homojunction Organic Photovoltaic Cells," *Org. Electron.* **27**, 151–154 (2015).

F. BUSSOLOTI, J. YANG, M. HIRAMOTO, T. KAJI, S. KERA and N. UENO, "Direct Detection of Density of Gap States in C₆₀ Single Crystals by Photoemission Spectroscopy," *Phys. Rev. B* **92**, 115102 (6 pages) (2015).

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 新村祐介, 「有機半導体のpn制御と有機薄膜太陽電池」, 日本真空学会誌, 58, pp. 91–96 (2014).

平本昌宏, 「有機半導体のドーピングによるpn制御」, 「粉体・微粒子分野における分析事例集」, 技術情報協会(株)編, 11月刊 (2015).

平本昌宏, 「有機半導体のセブンナイン(99.99999%, 7N)超高純度化」, 「粉体・微粒子分野における分析事例集」, 技術情報協会(株)編, 11月刊 (2015).

平本昌宏, 「第3分子導入による共蒸着膜の結晶化相分離」, 「粉体・微粒子分野における分析事例集」, 技術情報協会(株)編, 11月刊 (2015).

B-4) 招待講演

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” EMN (Energy Materials Nanotechnology) Meeting on Photovoltaics, Orlando (U.S.A.), January 2015.

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” JSPS-DST, Asian Academic Seminar and School 2015, “Spectroscopy, Theoretical Chemistry and Chemistry of Materials,” Indian Association for the Cultivation of Science, Kolkata (India), March 2015.

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” Invited Lecture; Department of Materials, Imperial College, London (U.K.), May 2015.

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM), C-1 Organic and Perovskite Photovoltaics, Sapporo (Japan), September 2015.

M. HIRAMOTO, “Bandgap Science for Organic Solar Cells,” 3rd Workshop on Physics in Organic Optoelectronics, JSPS-NSFC Bilateral Program, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), December 2015.

平本昌宏, 「有機半導体のpn制御と太陽電池応用」, 有機デバイス・材料研究討論会, 主催: 電子情報通信学会, エレクトロニクスソサエティ, 協賛: 電気学会, 自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター, 2015年1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」, 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3回公開シンポジウム, 豊田工業大学, 名古屋, 2015年1月.

平本昌宏, 「有機半導体のpn制御と有機太陽電池への応用」, 第5回 PHOENICS 国際シンポジウム, 熊本大学百周年記念館, 熊本, 2015年2月.

平本昌宏, 「分子デバイス展開1」(有機半導体のpn制御と有機太陽電池応用) 所長招聘研究会「分子導体研究の展開」井口先生, 丸山先生を偲んで, 分子科学研究所, 岡崎, 2015年4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」, 異分野融合ワークショップ「有機太陽電池の現状と展望」, 奈良先端大学院大学, 生駒, 2015年11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 (2009–2014).

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).

The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-6), Program Committee Member and Chairman, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, Nov. 23–27 (2014).

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).

ERATO (戦略的創造研究推進事業) 追跡評価評価委員(評価委員長: 阿知波首都大学東京名誉教授)(中村活性炭素クラスタープロジェクト(2004–2009) 追跡評価)(2015.7–10).

NEDO (新エネルギー・産業技術総合開発機構)「次世代材料評価基盤技術開発 / 有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」研究評価委員会(分科会)委員(中間評価)(2015.8.19–11.4).

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

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).

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

大阪大学ナノ高度学際教育研究訓練プログラムナノ社会人教育夜間講義，大阪大学中之島センター，「有機太陽電池(I)(II)」
2015年1月6日.

B-9) 学位授与

新村祐介，「Effects of Doping in Photovoltaic Organic Semiconductor Films」2015年3月，博士(理学)(論文博士)

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 (2006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–2015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).

NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構) エネルギー・環境新技術先導プログラム「pn 制御有機半導体単結晶太陽電池の開発」平本昌宏，(2015年–2016年).

B-11) 産学連携

日本化薬(株) NEDO エネ環プロジェクトにおいて共同研究, 平本昌宏 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「pn 制御有機半導体単結晶太陽電池の開発」(代表: 平本, 分担: 伊崎(豊橋技科大), 内藤(大阪府大), 池田(日本化薬(株)))の遂行のために, 研究員4名(新村, 菊池, 廣田, 久保(～6/30))を雇用している。また, 博士課程学生2名(大橋(D2), 新宅(D1)), タイ国マヒドール大, Thidarat Kunawong (D2, 2015.11–2016.3)が在籍している。

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」が, 2015.3 に終了し, 評価A⁺であった。この成果を海外学会で積極的に発表した。

NEDO プロジェクトでは, 先のCREST プロジェクトによって開拓した, 有機pn 制御技術を, キャリアハイウェー構造を持ち, 100 cm²/Vs に達する超高速移動度を示す, 有機単結晶膜の形成技術と結合して, 超パルクヘテロ接合セルなど, 超高性能有機太陽電池へのブレイクスルーを起すことを目指している。最終目標は, 有機単結晶エレクトロニクス分野を確立することである。

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。CREST-NEDO 研究員の新村が, 論文博士学位を取得した。Kunawong 氏が加わったため, 報告会を英語で行なうようになった。研究員, 研究室の国際化をさらに進める。

江 東 林 (准教授) (2005 年 5 月 1 日 ~ 2015 年 12 月 31 日)^{*}

A-1) 専門領域：有機化学，高分子科学

A-2) 研究課題：

- a) 2次元高分子の創生と機能開拓
- 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) 新奇な2次元高分子の合成および新しい機能の開拓に成功した。三角形トポロジーを有する2次元高分子を合成し，超高密度 π 電子系を構築した (*Nat. Commun.* 2015)，化学的に安定な2次元高分子を合成し，有機触媒機能を開拓した (*Nat. Chem.* 2015)，2次元高分子の蓄電機能 (*Angew. Chem., Int. Ed., Sci. Rep.* 2015)，CO₂貯蔵機能 (*J. Am. Chem. Soc., Angew. Chem., Int. Ed.* 2015)，電荷分離機能 (*J. Am. Chem. Soc.* 2015) および光応答機能 (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2015) を明らかにした。
- b) 多孔性共役高分子に関して，薄膜作製手法の確立 (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2015) と新規な機能発現に成功した。光捕集アンテナ機能 (*Sci. Rep.* 2015)，高蛍光性機能 (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2015)，光電変換機能 (*Angew. Chem., Int. Ed.* 2015)，触媒機能 (*Sci. Rep.* 2015) を開拓した。

B-1) 学術論文

C. GU, N. HUANG, Y. CHEN, L. QIN, H. XU, S. ZHANG, F. LI, Y. MA and D. JIANG, “ π -Conjugated Microporous Polymer Films: Designed Synthesis, Conducting Properties and Photoenergy Conversions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 13594–13598 (2015). (Hot Paper)

X. CHEN, M. ADDICOT, E. JIN, H. XU, T. HAYASHI, F. XU, N. HUANG, S. IRLE and D. JIANG, “Designed Synthesis of Double-Stage Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks,” *Sci. Rep.* **5**, 14650 (2015).

H. XU, J. GAO and D. JIANG, “Stable, Crystalline, Porous, Covalent Organic Frameworks As A Platform for Chiral Organocatalysis,” *Nat. Chem.* **7**, 905–912 (2015). (Highlighted by Chemistry World, Chemeurope.Com., Phys.Org. and Synthlett, Press release by IMS)

C. GU, N. HUANG, Y. WU, H. XU and D. JIANG, “Design of AIE-Based Highly Photofunctional Porous Polymer Films with Controlled Thickness and Prominent Microporosity,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 11540–11544 (2015).

S. DALAPATI, M. ADDICOT, S. JIN, T. SAKURAI, J. GAO, H. XU, S. IRLE, S. SEKI and D. JIANG, “Rational Design of Crystalline Supermicroporous Covalent Organic Frameworks with Triangular Topologies,” *Nat. Commun.* **6**, 7786 (2015).

X. CHEN, J. GAO and D. JIANG, “Designed Synthesis of Porphyrin-Based Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks with Highly Ordered Structures,” *Chem. Lett.* **44**, 1257–1259 (2015).

N. HUANG, R. KRISHNA and D. JIANG, “Tailor-Made Pore Surface Engineering in Covalent Organic Frameworks: Systematic Functionalization for Performance Screening,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7079–7082 (2015).

- S. JIN, M. SUPUR, M. ADDICOAT, K. FURUKAWA, L. CHEN, T. NAKAMURA, S. FUKUZUMI, S. IRLE and D. JIANG**, “Creation of Superheterojunction Polymers via Direct Polycondensation: Segregated and Bicontinuous Donor-Acceptor π -Columnar Arrays in Covalent Organic Frameworks for Long-Lived Charge Separation,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7817–7827 (2015).
- N. HUANG, X. DING, J. KIM, H. IHEE and D. JIANG**, “A Photoresponsive Smart Covalent Organic Framework,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 8704–8707 (2015). (VIP)
- Y. WU, J. GAO and D. JIANG**, “ π -Electronic Covalent Organic Framework Catalyst: π -Walls as Catalytic Beds for Diels-Alder Reactions Under Ambient Conditions,” *Chem. Commun.* **51**, 10096–10098 (2015). (Front Cover)
- F. XU, H. XU, X. CHEN, D. WU, Y. WU, H. LIU, C. GU, R. FU and D. JIANG**, “Radical Covalent Organic Frameworks: A General Strategy to Immobilize Open-Accessible Polyradicals and High-Performance Capacitive Energy Storage,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 6814–6818 (2015).
- X. CHEN, M. ADDICOAT, E. JIN, L. ZHAI, H. XU, N. HUANG, Z. GUO, L. LIU, S. IRLE and D. JIANG**, “Locking Covalent Organic Frameworks with Hydrogen Bonds: General and Remarkable Effects on Crystalline Structure, Physical Properties, and Photochemical Activities,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 3241–3247 (2015).
- C. GU, N. HUANG, F. XU, J. GAO and D. JIANG**, “Cascade Exciton-Pumping Engines with Manipulated Speed and Efficiency in Light-Harvesting Porous π -Network Films,” *Sci. Rep.* **5**, 8867 (2015).
- F. XU, S. JIN, H. ZHONG, D. WU, X. YANG, X. CHEN, H. WEI, R. FU and D. JIANG**, “Electrochemically Active, Crystalline, Mesoporous Covalent Organic Frameworks on Carbon Nanotubes for Synergistic Lithium Battery Energy Storage,” *Sci. Rep.* **5**, 8225 (2015).
- N. HUANG, X. CHEN, R. KRISHNA and D. JIANG**, “Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture via Channel-Wall Functionalization,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2986–2990 (2015).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- D. JIANG**, “Porous Organic Films for Optoelectronic Applications,” The 7th International Symposium on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-7), Nelson (New Zealand), February 2015.* (Keynote Lecture)
- D. JIANG**, “Porous Polymer Nanofilms with AIE Skeletons,” The 2nd International Symposium on Aggregation-Induced Emission, Guangzhou (China), May 2015.
- D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 13th International Conference on Polymer Advanced Technologies (PAT2015), Hangzhou (China), June 2015.
- D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2015), Singapore, June–July 2015.
- D. JIANG**, “Conjugated Microporous Polymers,” 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2015), Singapore, June–July 2015.
- D. JIANG**, “Covalent Organic Frameworks,” Commemorative Golden Jubilee Chemistry Conference, Singapore, August 2015.
- D. JIANG**, “Covalent Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage and Power Supply,” 250th American Chemical Society National Meeting, Boston (U.S.A.), August 2015.

D. JIANG, “Supramolecular Interactions as A Powerful Tool for the Structural Design and Functional Control of Covalent Organic Frameworks,” China NANO2015, Beijing (China), September 2015.

D. JIANG, “Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks,” 1st International Symposium on Energy Chemistry and Materials, Fudan University, Shanghai (China), October 2015.* (Keynote lecture)

D. JIANG, “Covalent Organic Frameworks: A Platform for Crystalline Organic Optoelectronics,” 1st European Conference on Metal Organic Frameworks and Porous Polymers, Potsdam (Germany), October 2015.* (Keynote lecture)

D. JIANG, “Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks for Challenging Energy Issues,” Pacificchem 2015, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

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

The Second International Symposium on Dendrimer, Local Organizing Committee (2000).

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

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

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Hokkaido, August 2–5, Co-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, Co-Organizer (2010).

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

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

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

The 4th International Conference on Metal–Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Kobe, September 28–October 2, Local Organizing Committee (2014).

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architecture, Tianjin University, December 10–14, Co-Organizer (2014).

Frontiers of Organic Porous Materials: Structures, Properties and Applications, Symposium 223 in Pacificchem 2015@Hawaii, Honolulu, Co-Organizer (2015).

B-8) 大学での講義，客員

復旦大学高分子専攻, 「Advanced Porous Materials」 2015年12月12日.

清華大学化学専攻, 「Two-Dimensional Polymers」 2015年10月28日.

総合研究大学院大学物理科学研究科アジア冬の学校, 「Two-Dimensional Organic Frameworks Challenging for Energy Issues」 2015年12月3日.

B-9) 学位授与

Hong XU, 「Design and Functions of Imine-Linked Covalent Organic Frameworks」 2015年3月, 博士(理学)

Ning Huang, 「Design and Functions of Porous Organic Polymers」 2015年9月, 博士(理学)

Yang Wu, 「Design, Synthesis, and Functionalization of π -Electronic Two-dimensional Covalent Organic Frameworks」 2015年9月, 博士(理学)

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).

B-11) 産学連携

トヨタ自動車(株) 共同研究, 「燃料電池電極触媒用カーボン担体の研究開発」 江 東林 (2015年).

日立化成(株) 共同研究, 「耐熱性二次元高分子」, 江 東林 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

二次元高分子の本質に迫る。

*) 2016年1月1日北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科教授

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) 中性脂質二重膜表面で誘起されるアミロイド β 会合状態の固体 NMR を用いた構造解析
- b) 固体 NMR ^{13}C 同種核間複数距離同時評価のための実験法および解析法の検討
- c) *Spirulina platensis* の高磁場固体 NMR による構造解析
- d) カーボンブラック充填ポリイソプレンゴムの超高磁場固体 NMR による構造解析
- e) 酸化劣化に伴うゴム構造変化の固体 NMR による解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミロイド β ペプチド ($\text{A}\beta$) は，アルツハイマー病の原因分子と考えられおり，凝集して不溶性のアミロイド線維を形成する。近年，同ペプチドは，細胞膜上で線維化が促進されると考えられており，中性脂質からなる脂質二重膜表面に結合して誘起される $\text{A}\beta_{40}$ 会合状態の立体構造解析を，固体 NMR を用いて行ってきた。 ^{13}C 安定同位体標識された同ペプチドを中性脂質 DMPC 膜に結合させた試料を用いて，マジック角試料回転 (MAS) 下で， ^{13}C 同種核間および ^{13}C - ^{15}N 異種核相関二次元 NMR を用いて，観測された全信号の連鎖帰属を行った。帰属信号の等方化学シフト値の解析から，各残基での二次構造を決定した。さらに， ^{13}C 同種核間磁気双極子相互作用に基づく同種核間相関 NMR 法を用いて，隣接分子間の相関信号を観測し，隣接分子間の相対配座の解析を行った。以上の解析から， $\text{A}\beta_{40}$ が，同脂質膜結合初期段階で，24 残基目から C 末端まで分子間で平行 β シート構造を取って会合していることを解明し，その会合構造の決定に成功した。
- b) 分子の立体構造，およびパッキングが既知の絹モデルペプチドを用いて，MAS 下でスピン拡散に基づく固体 NMR ^{13}C 同種核間相関 NMR 実験から，複数の原子間距離情報に基づいた構造評価法の検討を行った。一般的手法，および短時間で強い相関信号が得られる改良型手法の双方を用いて，スピン拡散時間を変化させた複数のスペクトルを測定した。前者の相関信号の強度変化の解析手法を後者の手法に適用し，既知の構造に基づく相関ピークの増加曲線と実験結果の比較検討を行った。暫定的な解析結果から，後者の改良型手法では，より再現性が高い相関ピーク増加曲線が得られることが判明した。
- c) 藻類の 1 種 *Spirulina platensis* は，生育温度および pH 変化の制御により，特異的な形状を取り，そのらせんピッチおよびサイズの制御が可能である。本研究では，固体 NMR を用いて，この *Spirulina* の形態変化に伴う外套膜の分子レベルでの構造や運動性の変化の解析を試みた。測定には，異なる培養条件下で生育した形態と株，薬品処理の異なる *Spirulina platensis* 個体をそのまま凍結乾燥して試料とし，920MHz NMR を用いて天然存在比同位体を観測し，高感度スペクトルを得た。測定対象が個体であり，様々な分子由来の複雑なスペクトルを与える。このため，主成分分析により，特徴的なスペクトル変化を検出し，*Spirulina* のらせん形状制御と相関が示唆されるスペクトル領域の抽出を試みた。一次解析から，各株での糖鎖構造の違いに関する明確な相関が得られた。
- d) 工業用すすの一種，高耐摩耗性カーボンブラック (CB) は，イソプレンゴム (IR) への添加によりゴム全体の強度を向上させる充填剤である。本研究では，同ゴム複合体中の CB と IR の界面，および CB から離れた IR の各構造ドメインにおいて，IR 由来の信号を観測し，同複合体中での CB 添加による IR の局所的な分子構造変化に関する知見を得ることを目的とした。920MHz 超高磁場 NMR を用いて高速 MAS 下で先鋭な ^1H NMR スペクトルを観測した。CB 充填 IR の過酸化物架橋後試料及び CB 未充填 IR の未架橋試料の T_2 緩和時間測定では，特徴的な緩和現象の変化が観測されたため検討を行っている。
- e) 加硫ゴム製品は，長期間の使用による酸化により架橋密度が増加し，これに伴う硬化により性能低下を生じる。既存

研究では、イソプレンゴムでの硫黄架橋点構造に関する知見が得られているが、酸化劣化により形成される架橋点構造に関する分子論的な情報はなく、酸化劣化後の酸素含有量や物性変化量の量的関係が得られているに過ぎない。本研究では、ゴムの酸化劣化機構の解明を目的として、固体 NMR を用いて酸化に伴うゴム構成分子の局所構造変化、および分子運動性変化などの分子情報の取得を試みた。920MHz NMR を用いて高感度で天然存在比同位体を観測し、運動性選択的スペクトルの測定および解析に基づき構造変化部位を特定した。さらに緩和時間解析により局所的運動性変化を同定し、酸化劣化に伴う架橋点構造、および物性変化の解析を行っている。

B-1) 学術論文

P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANOE and S. HIGASHIBAYASHI, “Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives,” *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).

S. ITO, W. WANG, K. NISHIMURA and S. NOZAKI, “Formal Aryne/Carbon Monoxide Copolymerization to Form Aromatic Polyketones/Polyketals,” *Macromolecules* **48**, 1959–1962 (2015).

T. ASAKURA, T. OHATA, S. KAMETANI, K. OKUSHITA, K. YAZAWA, Y. NISHIYAMA, K. NISHIMURA, A. AOKI, F. SUZUKI, H. KAJI, A. S. ULRICH and M. P. WILLIAMSON, “Intermolecular Packing in *B. mori* Silk Fibroin: Multinuclear NMR Study of the Model Peptide (Ala-Gly)₁₅ Defines a Heterogeneous Antiparallel Antipolar Mode of Assembly in the Silk II Form,” *Macromolecules* **48**, 28–36 (2015).

T. IJIMA, T. SHIMIZU and K. NISHIMURA, “²H NMR Pure-Quadrupole Spectra for Paramagnetic Solids,” *J. Magn. Reson.* **251**, 57–64 (2015).

B-4) 招待講演

西村勝之, 「固体 NMR を用いた分子科学研究」生命分子ダイナミクスの探求を目指す次世代 NMR 研究会, 岡崎, 2015 年 1 月.
M. YAGI-UTSUMI, K. NISHIMURA and K. KATO, “NMR characterization of conformational transition of amyloid- β peptide promoted on ganglioside clusters,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem2015), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

K. OKUSHITA and T. ASAKURA, “Structure of *Bombyx mori* silk fibroin determined with NMR,” 9th European Solid Mechanics Conference (ESMC2015), Leganés-Madrid (Spain), July 2015.

K. OKUSHITA and T. ASAKURA, “Structure of *Bombyx mori* silk fibroin studied with NMR,” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2015), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

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).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2004–2009).

学会の組織委員等

第27回生体系磁気共鳴国際会議 (ICMRBS) 実行委員, プログラム委員 (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 (2010–2013).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学リトリート研修, 「920 MHz NMR 講習」2015年11月17日. (奥下慶子)

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), 「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).

B-11) 産学連携

(株)新日鉄住金化学, 「炭素材料の構造解析」西村勝之 (2015年).

(株)横浜ゴム, 「酸化劣化に伴うゴム構造変化の解析法に関する研究」奥下慶子 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

昨年度1年間は一人で研究を行ってきたが, 本年度より特任助教の奥下さんが新たに本グループに加わった。しかし, 依然としてグループの規模は小さく, メンバーの増員が必要であると考えている。ここ数年間, 所内外の研究グループと共同研究を通して生体分子の構造解析を行ってきた。いずれの共同研究も目標を順調に達成できている。今後, これまで培った研究ノウハウを生かし, 特に脂質膜と相互作用する生体分子に関して, さらに所内外の研究グループとの共同研究を加速させたいと考えている。また生体分子に加え, 所外からの分子材料の構造解析研究の依頼もあり, これらを対象とした測定法の開発研究も進めて行きたい。本年度は, 念願だった当グループのNMR 分光器の更新が叶ったため, 今後, 共通機器で共同研究の測定を行いつつ, 開発研究をグループ所有の分光器で行うことで, さらに研究を加速させたいと考えている。

6-5 生命・錯体分子科学研究領域

生体分子機能研究部門

青 野 重 利 (教授) (2002 年 5 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) 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) 最近、ビタミン B12 (アデノシルコバラミン) が光センサーとして機能し、光に応答した遺伝子発現の制御に関与していることが報告され、ビタミン B12 の新規な生理機能として注目を集めている。*Thermus thermophilus* に含まれる CarH は、カロテノイド色素合成酵素の発現を光依存的に制御している転写調節因子であり、アデノシルコバラミンを光センサーとして利用していると考えられているが、その構造や機能については不明な点が多く残されている。我々は、暗所で調製したアデノシルコバラミン結合型 CarH (AdoCbl-CarH) は、四量体構造を有しているが、これに可視光を照射すると単量体へと解離することを明らかにした。光照射による四量体から単量体への高次構造変化は不可逆的な変化であり、光照後のサンプルを暗所に戻しても四量体へと戻ることはなかった。CarH による DNA 結合反応の予備的な検討実験の結果、四量体構造を有している AdoCbl-CarH が DNA 結合能を有している一方で、単量体構造の CarH は DNA 結合能を示さないことが分かった。CarH による光センシング、および光による CarH の機能制御の分子機構を明らかにするためには、光感知前後での CarH の構造情報が必要不可欠である。そこで、CarH の結晶構造解析を行い、暗所で調製した AdoCbl-CarH の結晶構造解析に成功した。得られた結晶構造中で CarH は四量体を形成しており、光感知前の状態にある CarH の構造を反映していると考えられる。CarH プロトマーは三つのドメイン (N 末端側から順に DNA 結合ドメイン helix-bundle ドメイン Rossmann-fold ドメイン) から構成されていた。現在、得られた構造を基に、CarH による光センシングの分子機構解明を進めている。
- b) コリネバクテリア中に含まれるヘム取り込み系を対象とし、一連のヘム取り込みタンパク質の構造と機能の解明を進めている。本系は、コリネバクテリアの細胞表層に存在し、ヘムの結合・輸送に関与する HtaA-HtaB タンパク質と、細胞内へのヘム輸送に関与する HmuT-HmuU-HmuV タンパク質から構成されている。今年度の研究では、HmuT の結晶構造決定に成功した。HmuT は N 末端ドメインと C 末端ドメインが一本の α ヘリックスにより連結された構造をとっており、2 つのドメイン間に形成されたクレフトにヘム 1 分子が結合していた。ヘムは N 末端ドメイン中の His141 と C 末端ドメイン中の Tyr240 を軸配位子とする 6 配位構造をとっていた。ヘム軸配位子として機能する Tyr240 は、その近傍に存在する Arg242 と水素結合を形成していた。Arg242 を Ala に置換した変異体も、野生型と同様にヘムを結合することから、この水素結合は少なくとも HmuT のヘム結合能には影響を及ぼさないことが分かった。HmuT に結合したヘムは、ヘムの α - γ メソ炭素軸回りに互いに 180 度回転した二種類の配向が混在していた。

B-3) 総説, 著書

N. MURAKI, C. KITATSUJI and S. AONO, "A new biological function of heme as a signaling molecule," *J. Porphyrins Phthalocyanines* **19**, 9–20 (2015).

B-4) 招待講演

S. AONO, "Molecular Mechanisms of Heme Acquisition in *Corynebacterium glutamicum* Revealed by X-Ray Crystallography," 5th Georgian Bay International Conference on Bioinorganic Chemistry, Parry Sound (Canada), May 2015.

S. AONO, "Structural basis for heme transport by HmuT in *Corynebacterium glutamicum*," 227th The Electrochemical Society Meeting, Chicago (U.S.A.), May 2015.

S. AONO, "Regulation of heme homeostasis in Gram positive bacteria," 17th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (ICBIC-17), Beijing (China), July 2015.

N. MURAKI, Y. OKAMOTO and S. AONO, "Molecular Mechanisms of Heme Homeostasis in Gram-positive Bacteria," Pacificchem 2015, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

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 (2007–2014).

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, 2012–2015).

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, 2014–2015).

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-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「生体機能制御に関与する気体分子センサータンパク質の構造と機能」 青野重利 (2004年–2006年).

科研費特定領域研究(公募研究) 「タンパク質配位空間を利用した気体分子センシングとシグナル伝達」 青野重利 (2005年–2007年).

内藤記念科学振興財団内藤記念科学奨励金(研究助成)「気体分子による生体機能制御のケミカルバイオロジー」青野重利(2006年).

倉田記念日立科学技術財団倉田奨励金(研究助成)「一酸化炭素,一酸化窒素,酸素による遺伝子発現制御の分子機構」青野重利(2006年).

科研費基盤研究(B)「気体分子を生理的エフェクターとする金属含有センサータンパク質の構造と機能」青野重利(2007年–2009年).

科研費特定領域研究(公募研究)「ガス分子により駆動される新規なセンサータンパク質の機能発現機構」青野重利(2007年–2010年).

ノバルティス科学振興財団研究奨励金「ガス分子により駆動される生体内シグナル伝達の分子機構解明」青野重利(2010年).
野田産業科学研究所研究助成「ヘムをシグナル分子とする *Lactococcus lactis* における遺伝子発現制御」青野重利(2011年).
科研費挑戦的萌芽研究「環境汚染物質検出用の高感度蛍光プローブを装備したホーミングセルの創製」青野重利(2011年–2012年).

科研費基盤研究(B)「ガス分子による生体機能制御に関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).

科研費挑戦的萌芽研究「環境汚染物質に対する自発集積能を有する高感度汚染検出システムの構築」青野重利(2015年–2016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に着目し、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やヘム分子取込み・排出に関与する一連のタンパク質の構造機能相関解明に関する研究に重点を置き、研究を進めている。本研究は、細胞中における遷移金属イオン濃度の恒常性維持機構の解明という、大きな研究目標への出発点ともいえる研究である。今後は、構造生物学的、ならびに生化学・分子生物学的な実験手法を活用し、ヘムを含む遷移金属イオンの細胞内濃度恒常性維持に関与するタンパク質群の構造機能相関解明を進めて行きたいと考えている。

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・超分子化学的アプローチによるタンパク質の構造機能解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 細胞内でタンパク質の運命決定を司る分子システムやアミロイド形成タンパク質を対象とした所内・国内・海外との共同研究を実施した。例えば，NMR と X 線結晶構造解析ならびに分子動力学計算（奥村 G との共同研究）を駆使して，小胞体フォールディング補助酵素プロテインジスルフィドイソメラーゼが活性部位の酸化還元状態の変化に応じて基質認識ドメインの空間配置を変化させるメカニズムを明らかにした。さらに，1963 年の発見以来長い研究の歴史を持つ本酵素の基質認識様式の構造基盤を初めて明らかにすることに成功した。また，小胞体内で糖タンパク質のフォールディング状態が不全なタンパク質の存在を感知してそれにシャペロンが認識する目印（糖鎖非還元末端のグルコース残基）を付ける酵素である UGGT を活用して，安定同位体標識を施したシャペロン認識糖鎖を作出する方法論を開発し，詳細な NMR 構造解析を行う道筋をつけた。一方，固体 NMR 分光法を利用することによりアルツハイマー病の発症にかかわるアミロイド β タンパク質の膜存在下での集合中間体の構造解析を行うとともに（西村 G との共同研究）本タンパク質を捕捉して排除へと導くタンパク質 SorLA による分子認識機構を解明した（阪大蛋白研・高木淳一博士との共同研究）。さらに，ヒト免疫不全ウイルス逆転写酵素と一連の阻害剤との相互作用を NMR を用いて解析し，それらの阻害活性と阻害剤結合状態の酵素の化学シフトの相関関係を明らかにすることができた（カセサート大・Supa Hannongbua 博士との共同研究）。抗体の Fc 領域の NMR スペクトルの帰属を公開して医薬産業界からのニーズに応えとともに，本糖タンパク質をモデル分子として遺伝子組み換えタバコや生きたカイコを用いた糖タンパク質安定同位体標識技術の開発も行った。
- b) 生化学・分子生物学・超分子化学的アプローチにより様々な生体分子のアッセンブリーのメカニズムの解明に取り組むとともに，人工分子の自己組織化を利用した生体分子科学研究のツール開発を行った。非共有結合を保持した状態での質量分析法をはじめとする生化学的分析手段を駆使することにより，酵母のカーゴ受容体ホモログが pH に依存して離合集散する仕組みを明らかにすることができた。さらに，多数のサブユニットから構成されるタンパク質分解装置プロテアソームの形成過程は，非天然型のサブユニット集合体（ $\alpha 7$ サブユニットのみから形成される 14 量体）の生成と，これが他のサブユニットとの相互作用を通じて崩壊するスクラップ・アンド・ビルドの過程を含み得ることが示された（統合バイオ・内山 G との共同研究）。一方，二段階の秩序化により構築した π -スタック錯体の一次元集積体の磁場配向性の，生体分子の NMR 解析への応用可能性を示すとともに，生体分子と人工超分子のハイブリッドによるサイボーグ超分子を創生して糖鎖クラスターとアミロイド β タンパク質との相互作用解析に応用した（東北大 WPI-AIMR・佐藤宗太博士，東大院工・藤田 誠博士との共同研究）。この他，糖の円偏光二色性スペクトルにおける同位体効果の発見と量子化学計算に基づく解釈（横浜市大・立川仁典博士との共同研究）をはじめ，新たな研究の芽が順調に育ちつつある。

B-1) 学術論文

- K. INAGAKI, T. SATOH, S. G. ITOH, H. OKUMURA and K. KATO**, “Redox-Dependent Conformational Transition of Catalytic Domain of Protein Disulfide Isomerase Indicated by Crystal Structure-Based Molecular Dynamics Simulation,” *Chem. Phys. Lett.* **618**, 203–207 (2015).
- M. OGAWA, S. SAWAGUCHI, T. KAWAI, D. NADANO, T. MATSUDA, H. YAGI, K. KATO, K. FURUKAWA and T. OKAJIMA**, “Impaired O-Linked N-Acetylglucosaminylation in the Endoplasmic Reticulum by Mutated EGF Domain-Specific O-Linked N-Acetylglucosamine Transferase Found in Adams-Oliver Syndrome,” *J. Biol. Chem.* **290**, 2137–2149 (2015).
- S. SATO, R. TAKEUCHI, M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, Y. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “Self-Assembled, π -Stacked Complex as a Finely-Tunable Magnetic Aligner for Protein RDC Observation,” *Chem. Commun.* **51**, 2540–2543 (2015).
- Y. KITAGO, M. NAGAE, Z. NAKATA, M. YAGI-UTSUMI, S. TAKAGI-NIIDOME, E. MIHARA, T. NOGI, K. KATO and J. TAKAGI**, “Structural Basis for Amyloidogenic Peptide Recognition by SorLA,” *Nat. Struct. Mol. Biol.* **22**, 199–206 (2015).
- H. YAGI, N. FUKUZAWA, Y. TASAKA, K. MATSUO, Y. ZHANG, T. YAMAGUCHI, S. KONDO, S. NAKAZAWA, N. HASHII, N. KAWASAKI, T. MATSUMURA and K. KATO**, “NMR-Based Structural Validation of Therapeutic Antibody Produced in *Nicotiana benthamiana*,” *Plant Cell Rep.* **34**, 959–968 (2015).
- H. YAGI, M. NAKAMURA, J. YOKOYAMA, Y. ZHANG, T. YAMAGUCHI, S. KONDO, J. KOBAYASHI, T. KATO, E. Y. PARK, S. NAKAZAWA, N. HASHII, N. KAWASAKI and K. KATO**, “Stable Isotope Labeling of Glycoprotein Expressed in Silkworms Using Immunoglobulin G as a Test Molecule,” *J. Biomol. NMR* **62**, 157–167 (2015).
- S. H. KANG, H. S. JUNG, S. J. LEE, C. I. PARK, S. M. LIM, H. PARK, B. S. KIM, K. H. NA, G. J. HAN, J. W. BAE, H. J. PARK, K. C. BANG, B. T. PARK, H. S. HWANG, I.-S. JUNG, J. I. KIM, D. B. OH, D. I. KIM, H. YAGI, K. KATO, D. K. KIM and H. H. KIM**, “Glycan Structure and Serum Half-Life of Recombinant CTLA4Ig, an Immunosuppressive Agent, Expressed in Suspension-Cultured Rice Cells with Coexpression of Human β 1,4-Galactosyltransferase and Human CTLA4Ig,” *Glycoconjugate J.* **32**, 161–172 (2015).
- N. NAKAGAWA, H. YAGI, K. KATO, H. TAKEMATSU and S. OKA**, “Ectopic Clustering of Cajal-Retzius and Subplate Cells Is an Initial Pathological Feature in *Pomgnt2*-Knockout Mice, a Model of Dystroglycanopathy,” *Sci. Rep.* **5**, 11163 (2015).
- S. SATO, Y. YOSHIMASA, D. FUJITA, M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, K. KATO and M. FUJITA**, “A Self-Assembled Spherical Complex Displaying a Gangliosidic Glycan Cluster Capable of Interacting with Amyloidogenic Proteins,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **127**, 8555–8559 (2015).
- M. YAGI-UTSUMI, T. SATOH and K. KATO**, “Structural Basis of Redox-Dependent Substrate Binding of Protein Disulfide Isomerase,” *Sci. Rep.* **5**, 13909 (2015).
- H. YAGI, Y. ZHANG, M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, S. IIDA, Y. YAMAGUCHI and K. KATO**, “Backbone ^1H , ^{13}C , and ^{15}N Resonance Assignments of the Fc Fragment of Human Immunoglobulin G Glycoprotein,” *Biomol. NMR Assignments* **9**, 257–260 (2015).

- K. INAGAKI, T. SATOH, M. YAGI-UTSUMI, A.-C. LE GULLUCHE, T. ANZAI, Y. UEKUSA, Y. KAMIYA and K. KATO, “Redox-Coupled Structural Changes of the Catalytic α' Domain of Protein Disulfide Isomerase,” *FEBS Lett.* **589**, 2690–2694 (2015).
- Y. ISODA, H. YAGI, T. SATOH, M. SHIBATA-KOYAMA, K. MASUDA, M. SATOH, K. KATO and S. IIDA, “Importance of the Side Chain at Position 296 of Antibody Fc in Interactions with Fc γ RIIIa and Other Fc γ Receptors,” *PLoS One* **10**, e0140120 (2015).
- K. ISHII, H. ENDA, M. NODA, M. KAJINO, A. KIM, E. KURIMOTO, K. SATO, A. NAKANO, Y. KOBAYASHI, H. YAGI, S. UCHIYAMA and K. KATO, “pH-Dependent Assembly and Segregation of the Coiled-Coil Segments of Yeast Putative Cargo Receptors Emp46p and Emp47p,” *PLoS One* **10**, e0140287 (2015).
- R. THAMMAPORN, M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, P. BOONSRI, P. SAPARPAKORN, K. CHOOWONGKOMON, S. TECHASAKUL, K. KATO and S. HANNONGBUA, “NMR Characterization of HIV-1 Reverse Transcriptase Binding to Various Non-Nucleoside Reverse Transcriptase Inhibitors with Different Activities,” *Sci. Rep.* **5**, 15806 (2015).
- S. NINAGAWA, T. OKADA, Y. SUMITOMO, S. HORIMOTO, T. SUGIMOTO, T. ISHIKAWA, S. TAKEDA, T. YAMAMOTO, T. SUZUKI, Y. KAMIYA, K. KATO and K. MORI, “Forcible Destruction of Severely Misfolded Mammalian Glycoproteins by the Non-Glycoprotein ERAD Pathway,” *J. Cell Biol.* **211**, 775–784 (2015).
- T. ZHU, T. YAMAGUCHI, T. SATOH and K. KATO, “A Hybrid Strategy for the Preparation of ^{13}C -Labeled High-Mannose-Type Oligosaccharides with Terminal Glucosylation for NMR Study,” *Chem. Lett.* **44**, 1744–1746 (2015).
- Y. KANEMATSU, Y. KAMIYA, K. MATSUO, K. GEKKO, K. KATO and M. TACHIKAWA, “Isotope Effect on the Circular Dichroism Spectrum of Methyl α -D-Glucopyranoside in Aqueous Solution,” *Sci. Rep.* **5**, 17900 (2015).
- K. ISHII, M. NODA, H. YAGI, R. THAMMAPORN, S. SEETAHA, T. SATOH, K. KATO and S. UCHIYAMA, “Disassembly of the Self-Assembled, Double-Ring Structure of Proteasome $\alpha 7$ Homo-Tetradecamer by $\alpha 6$,” *Sci. Rep.* **5**, 18167 (2015).

B-3) 総説，著書

- Y. ZHANG, T. YAMAGUCHI, T. SATOH, M. YAGI-UTSUMI, Y. KAMIYA, Y. SAKAE, Y. OKAMOTO and K. KATO, “Conformational dynamics of oligosaccharides characterized by paramagnetism-assisted NMR spectroscopy in conjunction with molecular dynamics simulation,” *Adv. Exp. Med. Biol.* **842**, 217–230 (2015).
- G. MANDAL, H. YAGI, K. KATO and B. P. CHATTERJEE, “Structural heterogeneity of glycoform of alpha-1 acid glycoprotein in alcoholic cirrhosis patients,” *Adv. Exp. Med. Biol.* **842**, 389–401 (2015).
- 加藤晃一, 「糖鎖構造学研究の新展開」 *BIOTOVO* **23**, 2–3 (2015).
- T. SATOH, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Emerging structural insights into glycoprotein quality control coupled with N-glycan processing in the endoplasmic reticulum,” *Molecules* **20**, 2475–2491 (2015).
- 山口拓実, 加藤晃一, 「糖鎖の立体構造を描き出す」 *生物物理* **55**, 81–83 (2015).
- M. YAGI-UTSUMI and K. KATO, “Structural and dynamic views of GM1 ganglioside,” *Glycoconjugate J.* **32**, 105–112 (2015).
- 加藤晃一, 稲垣直之, 「離合集散が織りなす生命分子機能の研究フロンティア」 *実験医学* **33**, 1316–1320 (2015).

加藤晃一, 佐藤匡史, 「生命分子の自己組織化のダイナミクス」, *化学工業* **66**, 32–37 (2015).

蜷川 暁, 加藤晃一, 森 和俊, 「糖鎖依存的構造異常タンパク質分解に必須な糖鎖刈り込み機構を解明～革新的ゲノム編集技術によって従来のモデルを一新～」, *化学と生物* **53**, 571–573 (2015).

佐藤匡史, 加藤晃一, 「糖タンパク質の細胞内輸送」, 「糖鎖の新機能開発・応用ハンドブック～創薬・医療から食品開発まで～」, 秋吉一成, 津本浩平, 加藤晃一, 鷹羽武史, 深瀬浩一, 古川鋼一編, エヌ・ティー・エス, pp. 144–149 (2015).

矢木宏和, 加藤晃一, 「HPLC マッピング法による糖鎖プロファイリング」, 「糖鎖の新機能開発・応用ハンドブック～創薬・医療から食品開発まで～」, 秋吉一成, 津本浩平, 加藤晃一, 鷹羽武史, 深瀬浩一, 古川鋼一編, エヌ・ティー・エス, pp. 243–249 (2015).

山口拓実, 加藤晃一, 「NMR」, 「糖鎖の新機能開発・応用ハンドブック～創薬・医療から食品開発まで～」, 秋吉一成, 津本浩平, 加藤晃一, 鷹羽武史, 深瀬浩一, 古川鋼一編, エヌ・ティー・エス, pp. 265–271 (2015).

佐藤宗太, 加藤晃一, 藤田 誠, 「生命現象の解明に挑むサイボーグ超分子——機能を維持したまま生体分子クラスターを人工分子に移植」, *化学* **70**, 31–36 (2015).

K. KATO and T. YAMAGUCHI, “Paramagnetic NMR probes for characterization of the dynamic conformations and interactions of oligosaccharides,” *Glycoconjugate J.* **32**, 505–513 (2015).

B-4) 招待講演

T. YAMAGUCHI, Y. SAKAE, M. YAGI-UTSUMI, Y. ZHANG, S. YAMAMOTO, Y. OKAMOTO and K. KATO, “Elucidation of the molecular basis of oligosaccharide functions by NMR spectroscopy and molecular dynamics simulation,” The 3rd International Symposium on “Dynamical Ordering of Biomolecular Systems for Creation of Integrated Functions,” Shima (Japan), January 2015.

加藤晃一, 「NMR を利用した抗体の高次構造解析」, 平成26年度先駆的医薬品・医療機器研究発掘支援事業成果発表会——彩都産学官連携フォーラム 2015——, 大阪, 2015年1月.

K. KATO, “Structural views of glycans in physiological and pathological contexts,” CU-IMS workshop, Bangkok (Thailand), January 2015.

K. KATO, “Conformational dynamics and interactions of oligosaccharides and glycoconjugate,” The 4th International Symposium on Drug Discovery and Design by NMR, Yokohama (Japan), February 2015.

加藤晃一, 「複合糖質の構造生物学と創薬」, 第4回岐阜構造生物学・医学・論理的創薬研究会シンポジウム, 岐阜, 2015年3月.

加藤晃一, 「生命分子の自己組織化のダイナミクス」, 日本化学会第95回春季年会, 船橋, 2015年3月.

加藤晃一, 「糖鎖をみる」, 第4回バイオイメーjing研究会, 東京, 2015年5月.

T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Paramagnetic Lanthanide-Tagging for NMR Characterization of The Conformational Dynamics of Oligosaccharides,” IMS Asian International Symposium “Supramolecular Dynamics at the Interface of Chemistry and Biology,” Okazaki (Japan), June 2015.

矢木-内海真穂, 加藤晃一, 「ガングリオシドクラスターを舞台とする神経変性疾患関連タンパク質の構造転移」, 第15回日本蛋白質科学会年会, 徳島, 2015年6月.

加藤晃一, 「糖鎖の3次元構造ダイナミクスと分子間相互作用」, 第2回蛋白質工学研究会ワークショップ, 徳島, 2015年6月.

加藤晃一,「生命分子システムの動的秩序形成の探査・創生・展開」第1回秩序化分子システム仙台ワークショップ, 仙台, 2015年7月.

加藤晃一, 山口拓実, 矢木-内海真穂, 栗原顕輔, 佐藤匡史,「生命分子の動的秩序形成におけるミクロ-マクロ相関の探査と設計原理の探求」新学術領域「動的秩序と機能」平成27年度全体班会議, 淡路, 2015年8月.

K. KATO, “NMR Views of Fate Determination and Functional Regulation of Proteins Mediated by Sugar Chains,” The 19th International Society of Magnetic Resonance Conference,” Shanghai (China), August 2015.

K. KATO, M. YAGI-UTSUMI, T. YAMAGUCHI, H. YAGI and T. SATOH, “Structural Views of Glycan Functions in Physiological and Pathological Contexts,” 9th International Conference on Proteoglycans and 10th Pan-Pacific Connective Tissue Societies Symposium, Seoul (Korea), August 2015.

谷中冴子,「NMRを用いた動的構造解析から,ヒト主要組織適合複合体における,ゆらぎの役割を考える」第3回生体分子サイエンスセミナー, 神奈川, 2015年8月.

加藤晃一,「生命分子システムの動的秩序の探査・創生・展開」第13回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム, 名古屋, 2015年10月.

加藤晃一,「糖鎖の構造生命科学」名古屋大学IGERセミナー, 名古屋, 2015年10月.

K. KATO, “NMR views of physiological and pathological roles of glycans,” The 47th Annual Meeting of Korean Magnetic Resonance Society, Buyeo (Korea), November 2015.

加藤晃一,「神経変性疾患関連するアミロイド形成タンパク質の多様な分子間相互作用」大阪大学蛋白質研究所セミナー 包括脳ネットワーク研究会 第6回神経科学と構造生物学の融合研究会, 岡崎, 2015年11月.

矢木-内海真穂, 佐藤匡史, 山口拓実, 加藤晃一,「神経変性疾患関連タンパク質と分子シャペロンとの相互作用の構造基盤」第38回日本分子生物学会年会 第88回日本生化学会大会合同大会(BMB2015) 神戸, 2015年12月.

K. KATO, M. YAGI-UTSUMI, H. YAGI, S. YANAKA, T. YAMAGUCHI and T. SATOH, “Structural insights into protein-fate determination in cells,” Okazaki Institute for Integrative Bioscience Retreat 2015, Okazaki (Japan), December 2015.

K. KATO, “NMR characterization of dynamic conformational ensembles and interactions of carbohydrate chains,” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2015), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

B-5) 特許出願

特願 2015-102175,「未分化細胞のアポトーシス誘導剤」加藤晃一, 矢木宏和, 山口拓実, ヤンゲンエイ(公立大学法人名古屋市立大学, 大学共同利用機関法人自然科学研究機構) 2015年.

B-6) 受賞, 表彰

加藤晃一, 日本薬学会奨励賞 (2000).

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

西尾美穂, 第73回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2009).

神谷由紀子, 糖鎖科学名古屋拠点若手研究者奨励賞 (2009).

矢木真穂, 第74回日本生化学会中部支部例会奨励賞 (2010).

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

加藤晃一, 日本薬学会学術振興賞 (2011).

矢木真穂, 第11回蛋白質科学会年会若手奨励賞 (2011).

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

加藤晃一, 第48回ベルツ賞1等賞 (2011).

山口拓実, 日本化学会第92春季年会優秀講演賞(学術)(2012).

Zhang Ying, 平成24年度総合研究大学院大学学長賞 (2012).

雲井健太郎, 第12回日本蛋白質科学会年会ポスター賞 (2012).

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).

山口拓実, 第3回自然科学研究機構若手研究者賞 (2014).

Zhu Tong, 第87回日本生化学会大会若手優秀発表者賞(鈴木紘一メモリアル賞)(2014).

矢木真穂, The 3rd International Symposium of “Dynamical ordering of biomolecular systems for creation of integrated functions” Poster Presentation Award (2015).

Sikdar Arunima, The Winter School of Sokendai/ Asian CORE Program Poster Presentation Award (2015).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本バイオイメーシング学会評議員 (1995–).

日本生化学会評議員 (2002–), 代議員 (2005–).

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, 2014–).

NPO バイオものづくり中部理事 (2008–).

日本蛋白質科学会理事 (2010–2014, 2015–).

日本糖鎖科学コンソーシアム幹事 (2012–).

日本生物物理学会委員 (2013), 代議員 (2014–2015).

日本生化学会中部支部幹事 (2014–).

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–).

第13回糖鎖科学コンソーシアムシンポジウム世話人代表 (2015).

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 (2012–2014).

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–).

大阪大学蛋白質研究所専門委員会委員 (2014–), 同委員長 (2015).

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 (2010–2015).

Glycobiology, Editorial board member (2011–).

The Journal of Biochemistry, Associate Editor (2014–).

Scientific Reports, Editorial board member (2015–).

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 (2004–2014), 取締役 (2005–2013).

(株)医学生物学研究所科学技術顧問 (2014–).

総合研究大学院大学統合生命科学特別委員会委員長 (2013–2015).

B-8) 大学での講義, 客員

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」「生命薬科学研究入門」「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」, 2015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」, 2015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–.

名古屋大学大学院工学研究科, 非常勤講師, グリーン自然科学国際教育研究プログラム(博士課程リーディングプログラム自然科学連携講義)「構造生物学特論Ⅰ・Ⅱ」, 2015年.

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program, “Dynamic orchestration of proteasomes, Intracellular protein degradation machines,” Okazaki (Japan), 2015年1月16日.

B-10) 競争的資金

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–2013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–2014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–2015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–2015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ミクロ-マクロ相関の探査と設計原理の探求」加藤晃一(2013年–).

科研費挑戦的萌芽研究「機能性ネオ糖脂質クラスターを利用した神経幹細胞の幹細胞性制御」加藤晃一(2014年–).

科研費若手研究(B)「NMRデータに基づく配座空間探査による動的糖鎖コードの解読」山口拓実(2015年–).

科研費若手研究(B)「ガングリオシド糖脂質クラスター上におけるアミロイドβの構造転換の精密解析」矢木真穂(2015年–).

科研費基盤研究(A)「多元的構造生物学アプローチによるプロテアソーム形成機構の解明と創薬への展開」加藤晃一(2015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の研究推進のための国際活動支援」加藤晃一(2015年–).

B-11) 産学連携

協和発酵キリン(株)抗体研究所「ヒトIgG1とヒトFcγ受容体IIIaとの結合状態の構造解析」加藤晃一(2015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(2015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(2015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(2015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(2015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ミクロ-マクロ相関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、結晶構造解析、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の運命決定システムや、細胞内および細胞表層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。さらに、超分子科学と生命分子科学の融合研究を推し進めるとともに、国際共同研究の推進にも注力する。

飯 野 亮 太 (教授) (2014 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，分子機械，分子モーター，1 分子計測，構造解析

A-2) 研究課題：

- a) リニア分子モーターキネシンのエネルギー変換機構の解明
- b) リニア分子モーターセルラーゼ，キチナーゼのエネルギー変換機構の解明
- c) 回転分子モーター V-ATPase のエネルギー変換機構の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) キネシンは2本足で歩く生体分子モーターである。我々は直径 40 ナノメートルの金ナノ粒子をプローブとしてキネシンの片足に結合させ，足の動きの可視化に成功した (*Nature Chemical Biology* 印刷中)。微小管結合状態と非結合状態の足を明確に識別でき，浮いた足は進行方向に対し右側で大きく揺らぐ (ブラウン運動) することを明らかにした。この右側への偏りは，キネシンの両足を繋ぐ「脚」(ネックリンカー) の位置を考えると説明可能であり，微小管に結合した足の構造を反映していることが明らかとなった。また，浮いた状態の持続時間の ATP 濃度依存性から，片足が浮いた状態で起こる化学反応素過程 (微小管に結合した足への ATP の結合，結合した ATP の異性化または浮いた足からの ADP の解離) の速度定数を定量的に求めることができた。また，両足を繋ぐ脚を 1.5 倍 (7 アミノ酸残基) 長くするとまっすぐ歩けずに，後ずさりや左右にふらふらする酔っ払いのような千鳥足になった。さらに脚をアミノ酸残基 1 個分だけ短くすると，足が前になかなか着地できず浮いている時間が長くなり，鈍足になることが明らかとなった。この結果から，キネシンの 2 つの足にかかる張力の大きさが一方向に速く歩くために重要であることが示され，脚の長さは進化の過程で最適化されていることが示唆された。
- b) エクソ型セルラーゼやキチナーゼは結晶性多糖を加水分解しながら連続的に直進運動するリニア分子モーターである。しかしながら，キネシンやミオシン等の ATP 駆動のリニア分子モーターとは運動機構が全く異なる。我々はセルラーゼ，キチナーゼの作動機構の解明を目指し，1 分子計測，構造解析，非天然分子創造という複合アプローチで研究を行っている。これまでに，細菌 *Cellulomonas fimi* 由来セルラーゼ CfCel6B の触媒ドメインの結晶構造を 1.3 Å の分解能で明らかにし，先行研究で構造が解かれているカビ *Trichoderma reesei* 由来の TrCel6A と比較することに成功した。さらに CfCel6B, TrCel6A の 1 分子蛍光観察により結晶性セルロース分解反応の素過程 (結合・分解・解離) の速度定数を全て明らかにすることにも成功し，構造と動態の相関解析に成功した (投稿準備中)。
- c) 腸内連鎖球菌由来 Na^+ 輸送性 V-ATPase (EhV_0V_1) は，ATP 加水分解反応のエネルギーで回転運動して Na^+ イオンを能動輸送する分子モーターであり，親水性部 EhV_1 を単離すると ATP を分解しながら回転する。 EhV_1 の化学力学共役機構を明らかにするため，回転運動と蛍光性 ATP の結合解離との同時計測を行い，ATP が結合後，240–360 度の遷移 (ステップ) の過程で生成した ADP の解離が起こることを明らかにした。この結果は， EhV_1 の 3 つの触媒部位の 1 つのみに変異が入ったハイブリッド型 EhV_1 の回転計測からも支持された。

B-1) 学術論文

Y. OBAYASHI, R. IINO and H. NOJI, “A Single-Molecule Digital Enzyme Assay Using Alkaline Phosphatase with a Coumarin-Based Fluorogenic Substrate,” *Analyst* **140**, 5065–5073 (2015).

S. ENOKI, R. IINO, Y. NIITANI, Y. MINAGAWA, M. TOMISHIGE and H. NOJI, “High-Speed Angle-Resolved Imaging of Single Gold Nanorod with Microsecond Temporal Resolution and One-Degree Angle Precision,” *Anal. Chem.* **87**, 2079–2086 (2015).

A. YUKAWA, R. IINO, R. WATANABE, S. HAYASHI and H. NOJI, “Key Chemical Factors of Arginine Finger Catalysis of F₁-ATPase Clarified by an Unnatural Amino Acid Mutation,” *Biochemistry* **54**, 472–480 (2015).

A. NAKAMURA, T. ISHIDA, K. KUSAKA, T. YAMADA, S. FUSHINOBU, I. TANAKA, S. KANEKO, K. OHTA, H. TANAKA, K. INAKA, Y. HIGUCHI, N. NIIMURA, M. SAMEJIMA and K. IGARASHI, ““Newton’s Cradle” Proton Relay with Amide-Imidic Acid Tautomerization in Inverting Cellulase Visualized by Neutron Crystallography,” *Sci. Adv.* **1**, e1500263–e1500263 (2015).

B-3) 総説，著書

R. IINO, H. UENO, Y. MINAGAWA, K. SUZUKI and T. MURATA, “Rotational mechanism of *Enterococcus hirae* V₁-ATPase by crystal-structure and single-molecule analyses,” *Curr. Opin. Struct. Biol.* **31**, 49–56 (2015).

R. IINO, S. SAKAKIHARA, Y. MATSUMOTO and K. NISHINO, “Single-cell detection and collection of persister bacteria in a directly accessible femtoliter droplet array,” *Methods in Molecular Biology* **1333**, 101–109 (2015).

飯野亮太, 「薬剤排出トランスポーター活性のマイクロデバイスによる計測」*化学療法の領域* **31**, 440–448 (2015).

中村彰彦, 石田卓也, 鮫島正浩, 五十嵐圭日子, 「反転型セルラーゼの巨大結晶作製と中性子 / X線共構造解析」*日本結晶学会誌* **57**, 59–65 (2015).

B-4) 招待講演

R. IINO, “Dynamics of linear and rotary molecular motors revealed by gold nanopores,” Pacificchem 2015, Technical Symposia, Physical, Theoretical & Computational: Interplay between Chemistry and Dynamics in Biomolecular Machines, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

R. IINO, “Single-molecule analysis of energy conversion mechanism of molecular motor,” IMS Workshop “Grand Design of Molecular Systems; Dynamic, Correlation and Harmony,” Okazaki (Japan), October 2015.

R. IINO, “High speed single-molecule measurement of conformational dynamics of molecular motors probed by gold nanorod,” KAKENHI International Symposium on “Studying the Function of Soft Molecular Systems,” Tokyo (Japan), July 2015.

R. IINO, “Dynamic motions of individual molecular motors,” IMS Asian International Symposium “Supramolecular Dynamics at the interface of Chemistry and Biology,” Okazaki (Japan), June 2015.

R. IINO, “Watching dynamic motions of individual molecular motors with gold nanopores,” PACCON2015, Bangkok (Thailand), January 2015.

R. IINO, “Single-molecule high-speed imaging analysis of ATP-driven molecular motors,” 第53回生物物理学会年会シンポジウム “Formation of spatiotemporal dynamic ordering mediated by ATP hydrolysis,” 金沢, 2015年9月.

飯野亮太, 「反転型ATPaseによるイオンの輸送を考える」*分子研研究会「膜タンパク質内部のプロトン透過を考える」* 岡崎, 2015年4月.

飯野亮太, 「生体回転超分子モーターの作動メカニズム」*日本化学会第95春季年会特別企画シンポジウム*, 船橋, 2015年3月.

飯野亮太,「金ナノプローブで探る生体分子モーターのダイナミクス」日本化学会第95春季年会中長期企画シンポジウム, 船橋, 2015年3月.

B-6) 受賞, 表彰

R. IINO, Emerging Investigator. Lab on a Chip., The Royal Society of Chemistry, U.K. (2012).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会代議員 (2014–2016).

日本生物物理学会分野別専門委員(A-13. モータータンパク質)(2014).

学会誌編集委員

日本生物物理学会学会誌「生物物理」編集委員 (2014–2015).

Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, Associate Editor (2015.4.29–).

その他

公益財団法人新世代研究所バイオ単分子研究会委員 (2012.4.2–2018.3).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋工業大学大学院工学研究科, 非常勤講師,「未来材料創成工学特別講義Ⅱ」2015年10月.

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構新分野創成センターイメージングサイエンス研究分野プロジェクト,「金ナノロッドの高速高精度光学イメージングによる生体分子モーターの複合1分子計測」飯野亮太 (2015年).

科研費基盤研究(B),「ナトリウムイオン輸送性 V-ATPase のエネルギー変換機構の解明」飯野亮太 (2015年–2017年).

科研費研究活動スタート支援,「セルロース分解酵素のモーター運動に寄与する構造要素の解明」中村彰彦 (2015年–2016年).

科研費新学術領域研究「動的秩序と機能」(公募研究)「ATP 駆動サイバーク回転分子モーターの創生」飯野亮太 (2014年–2015年).

科研費新学術領域研究「柔らかな分子系」(公募研究)「金ナノロッドを用いた分子モーター構造ダイナミクスの高速1分子計測」飯野亮太 (2014年–2015年).

科研費特別研究員奨励費,「ダブルドメインセルラーゼの吸着バランス制御による結晶性多糖構造分解反応の促進」中村彰彦 (2013年–2014年).

科研費基盤研究(B),「リニアモータータンパク質糖質加水分解酵素の1ナノメートルステップの1分子計測」飯野亮太 (2012年–2014年).

科研費挑戦的萌芽研究,「生体・人工ハイブリッドナノモーターの創製」飯野亮太 (2012年–2013年).

科研費新学術領域研究「揺らぎと生体機能」(公募研究)「分子モーターの構造揺らぎを調べる超高速配向イメージング法の開発」飯野亮太 (2011年–2012年).

科研費特定領域研究「高次系分子科学」(公募研究)「生細胞内1分子FRET 法による回転モータータンパク質のダイナミクス計測」飯野亮太 (2010年–2011年).

科研費新学術領域研究「揺らぎと生体機能」(公募研究)「モータータンパク質の揺らぎと性能の相関を調べる超高速光学顕微鏡の開発」飯野亮太(2009年–2010年).

科研費若手研究(B)「プロトン駆動力で回転するATP合成酵素を1分子技術とマイクロデバイスで可視化する」飯野亮太(2009年–2010年).

科研費若手研究(B)「プロトン駆動力で回転する生体分子モーターATP合成酵素の1分子計測」飯野亮太(2006年–2008年).
日本学術振興会二国間交流事業共同研究「生細胞内で働くATP合成酵素の回転速度を1分子技術で計測する」飯野亮太(2010年–2011年).

大阪大学産業科学研究所リーダーシップ支援経費「1細菌培養・観察・回収用マイクロドロップレットアレイの開発」飯野亮太(2009年).

大阪大学産業科学研究所原子力工学専攻21世紀COE若手研究A「マイクロ加工技術を駆使した異物排出遺伝子の網羅的スクリーニング」飯野亮太(2006年).

B-11) 産学連携

大幸財団自然科学研究助成「回虫精子アメーバ運動の完全再構成にむけたプロテオーム解析」飯野亮太(2015年).

ATI研究助成「省エネルギーリニアモーターの運動性を決める構造的要素の解明」中村彰彦(2015年–2016年).

C) 研究活動の課題と展望

リニア分子モーターキネシンについては、微小管に結合した足が結合したまま向きを変え、この向きの変化が2つの足の協調に重要であるという説がある。金ナノロッドをプローブに用い、微小管に結合した足の向きの変化の検出に取り組む。リニア分子モーターセルラーゼ、キチナーゼについては、運動素過程(ポーズとステップ)の可視化が重要な課題である。構造からステップサイズは1 nmと予測されている。高時間・高空間分解能1分子計測によりキチナーゼの1 nmステップを可視化してエネルギー変換機構を明らかにする。また、ドメイン交換した非天然セルラーゼを創造し、天然型の性能を凌駕する分子を創り出す。回転分子モーターV-ATPaseに関しては、ATP加水分解駆動時の Na^+ 輸送を伴う回転運動の詳細な解析が今後の課題である。また、脂質膜を介する Na^+ の電気化学ポテンシャル(濃度差と膜電位差)で一方向に回転できるのか、さらに回転できる場合、アップヒルな化学反応であるATP合成を触媒できるのか、が今後検証すべき重要な課題である。界面活性剤で可溶化した試料の計測だけでなく、人工脂質二重膜に埋め込んだ試料の1分子計測にも取り組む。

栗原 顕 輔(特任准教授 岡崎オリオンプロジェクト)(2014年5月1日着任)

A-1) 専門領域：界面化学，超分子化学

A-2) 研究課題：

- a) 交差触媒系を内包するベシクル型人工細胞の創成
- b) 増殖に最適な組成選択を行うベシクル系の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 両親媒性分子からなる中空状集合体ベシクルを，人工細胞の細胞膜として利用する。ベシクル型人工細胞が肥大増殖するには，外部より膜分子の原料を取り込み，ベシクル内部でベシクルを構成する膜分子への変換が要請されるが，その変換反応を促す触媒はベシクルの調製時に混入させるしか方法がなかった。そこで本研究課題では，この触媒分子をベシクルが自己で生産することを目標とした。当研究で用いる触媒分子はその原料をベシクルが取り込み内部で合成されるが，この触媒分子はベシクル自己生産において，膜合成を触媒する。現在，ベシクル内部で触媒を合成し，さらに膜分子の前駆体を取り込みベシクルが肥大分裂するダイナミクスを観察することができた。論文投稿中である。
- b) 現在の人工細胞系の膜分子，およびその前駆体は1種類に限られていた。本研究課題では，分子集合体にあえて異種の膜分子前駆体を添加し，その増殖ダイナミクスを見守る。この摂動により，ベシクル生産系が消滅する場合もあるが，やがて混合脂質系で，より堅牢に自己生産し続けるベシクルが現れる場合もある。このようなベシクルの多様性は，生命起源が自己複製する脂質膜から誕生したとするリピッドワールド仮説を支持するものである。この指針に基づき分子を設計した。現在，自己生産するオクチルアニリンの油滴に膜分子前駆体を添加すると，自己生産するベシクルへと形態変化する系を構築しており，論文を投稿中である。

B-1) 学術論文

K. KURIHARA, Y. OKURA, M. MATSUO, T. TOYOTA, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, "A Recursive Vesicle-Based Model protocell with a Primitive Model Cell Cycle," *Nat. Commun.* **6**, 8352 (2015).

B-4) 招待講演

栗原顕輔,「内部で触媒を生成するベシクル」複雑生命システム動態研究教育拠点セミナー，東京，2015年3月。

K. KURIHARA, "Catalyst-producing system in a self-reproducing giant vesicle," International Workshop on Challenge to Synthesizing Life, Hakone (Japan), August 2015.

栗原顕輔,「化学で創る人工細胞」名大分子研リトリート研修，岡崎，2015年11月。

栗原顕輔,「触媒生成システムを内包する自己生産ベシクルの構築」第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，三重，2015年11月。

B-7) 学会および社会的活動

その他

あいち科学技術教育推進協議会発表会「科学三昧inあいち 2014」英語発表指導 (2014).

愛知教育大学付属岡崎中学校取材 (2015).

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」2015年11月.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B)，「交差触媒系を内包するベシクル型人工細胞の構築」，栗原顕輔 (2015年–2017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，「生命材料物質の組み立て場としてみた原始細胞膜の基礎的研究」，栗原顕輔 (2015年–2016年).

B-11) 産学連携

日本科学協会笹川科学研究助成金，「自己増殖するベシクル型人工細胞を用いた生命起源への挑戦」，栗原顕輔 (2015年–2016年).

野口研究所野口遵研究助成金，「ドラッグデリバリーシステムを志向した自律構築型リボソームの開発」，栗原顕輔 (2015年–2016年).

クリタ水・環境化学振興財団研究助成金，「生命誕生における水の汚れの重要性」，栗原顕輔 (2015年–2016年).

豊秋奨学会海外渡航費助成，「内部で触媒システムを生成する人工細胞の構築」，栗原顕輔 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

本研究では，構成的アプローチの考えから，既知の分子で「生命らしい」機能や挙動を示す物質を創成することを目的としている。この目標を達成するために，現在の細胞と同じ物性をもつ両親媒性分子で，人工細胞モデルを構築することが両課題で共通となっている。課題Aでは，境界膜の生産を加速させる触媒を内部で合成する人工細胞モデルを構築している。本研究では，触媒も膜分子もアルデヒドとデシルアニリンの脱水縮合によるイミン結合形成機構を利用することで，分子を合成しているが，この反応は可逆でもあるのでベシクル膜を破壊する加水分解反応も同時に起こる。本系では，平衡を膜分子及び触媒分子生成方向に偏らせることでこれを回避したが，派生実験として平衡を偏らせることなく，触媒と膜分子生産がアニリンを介することで連動し，その生産反応が振動する系も現在構築している。また，課題Bでは同じくイミン結合形成を利用しているが，油状のオクチルアニリンを用いて別相にすることで可逆反応を偏らせて，自己生産する油滴系を構築できた。今後の課題としては，より生命らしい細胞を実現するために情報を持つ分子の封入が望まれる。現在の系では封入が困難だが，ベシクルの調製法や組成を改良することでこの課題を解決できると考えられる。

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) チャネルロドプシンの光誘起構造変化に関する赤外分光解析
- b) 脊椎動物と無脊椎動物の「非視覚」の光受容を担うタンパク質の解析
- c) 哺乳動物カリウムイオンチャネルタンパク質の機能制御メカニズムの解析
- d) 耐熱性ロドプシン TR が起こす光反応の分子機構，およびその特異性の解明
- e) 急速溶液交換法を用いた新規赤外分光計測系の構築
- f) ウシ由来オプシンへの匂い物質結合の赤外分光解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) チャネルロドプシンは光で開閉するイオンチャネルであり，神経細胞などでの生体電気信号を調節する光遺伝学（オプトジェネティクス）と呼ばれる研究手法で用いられている。本研究では，2種類のチャネルロドプシン 1 および 2 の光応答特性の違いを明らかにするため，両者のキメラタンパク質の赤外分光解析を行なった。カルボン酸のプロトン化状態の変化の違いについて部位特異的変異体を用いた解析も行なった。その結果，キメラタンパク質がチャネルロドプシン 2 と異なる構造変化を起こすことや Glu129（チャネルロドプシン 2 では Glu90）の脱プロトン化がチャネルの脱感作にはたらいていることを示唆する結果を得た。研究成果は *J. Biol. Chem.* 誌に発表した。
- b) 多くの動物は，視覚以外にも概日時計の調節などの用途に光情報を用いている。このような「非視覚」の光受容を担うタンパク質は，視覚を担う光受容タンパク質とは異なる分子特性を持つと考えられる。今年度は，哺乳類の非視覚の光受容機能を担うメラノプシンが，自発的に光受容能を失う特性を持つことで，活動環境からの強い光入力にも細胞応答が飽和しないようにはたらくことを示唆する結果を得て，その成果を *J. Biol. Chem.* 誌に発表した。また，無脊椎動物では，脳内にエンセファロプシンという光受容タンパク質が存在し，それらが非視覚の光受容を担うと考えられている。そこで種々の無脊椎動物のエンセファロプシンの分子特性を解析し，動物種ごとに，吸収する光の波長が大きく異なることを見出した。
- c) 細胞が機能するためには，カリウムイオンを選択的に透過するイオンチャネル（カリウムチャネル）が重要である。カリウムチャネルには，様々な種類のものが存在し，中でも TWIK-1 というチャネルは，外部環境に応じて，カリウムイオン選択性が「緩く」なる。赤外分光解析を用いて，イオン選択性を生み出す選択フィルタ部位と種々のイオンとの相互作用が，「普通」のカリウムチャネルとは異なることを明らかにし，フィルタ部位にある 2 つの特異なアミノ酸残基によってもたらされるという結果を得た。また，生化学的解析から，細胞外領域のイオン出入り口付近の残基が，糖鎖修飾されていることも見出した。すなわちフィルタ部位と共に細胞外領域の糖鎖修飾が，TWIK-1 の環境依存的なイオン透過制御に関わる可能性が示唆された。
- d) Thermophilic Rhodopsin (TR) は好熱菌から発見された初めてのロドプシンであり，その熱安定性の分子機構に興味を持たれている。この TR の光反応を様々な温度で時間分解赤外分光法により調べた。その結果，TR の光反応中で起こるプロトン移動と骨格構造変化のタイミングが温度により変わることが分かり，速度定数の変化とは別に，TR

の反応機構自体が変化することを見出した。また、部位特異的変異体での結果から、プロトン移動に関わる残基の特定もできている。得られた反応中間体間の時定数の温度依存性から、各ステップにおける活性化エネルギーも決定することができた。本研究は岡山大学薬学部の須藤雄気教授、塚本卓助教との共同研究として進めている。

- e) 圧縮ガスで動作するシリンジポンプによる急速溶液交換装置の測定条件の改良を試みた。この実験系は以前に立ち上げたものであるが、溶液交換直後の赤外吸収の時間変化に反応とは関係のない物理的な要因による吸収変化が乗ってしまい、時間変化の解析の妨げになっていた。ガス圧や試料セル流路の種類の選択などでいくつかの検討を行ったところ、溶液の交換量を増加させることで上記の変化をなくすことができた。
- f) ウシ由来ロドプシンは G タンパク質共役受容体 (GPCR) と呼ばれる膜タンパク質ファミリーの 1 種であるため、同じく GPCR に属する嗅覚を司る受容体のモデルになる可能性がある。そこで発色団を排除したロドプシン(オプシン) への匂い物質の結合を全反射赤外分光法 (ATR) で調べた。その結果、匂い物質結合に伴うカルボン酸やタンパク質骨格由来の吸収変化の信号を得ることができた。また、部位特異的変異体の計測から、匂い物質結合時に相互作用するグルタミン酸残基を特定することもできた。本研究はカナダのトロント大学医学部の Oliver P. Ernst 教授、森住威文研究員との共同研究として進めている。

B-1) 学術論文

- A. INAGUMA, H. TSUKAMOTO, H. E. KATO, T. KIMURA, T. ISHIZUKA, S. OISHI, H. YAWO, O. NUREKI and Y. FURUTANI**, “Chimeras of Channelrhodopsin-1 and -2 from *Chlamydomonas reinhardtii* Exhibit Distinctive Light-Induced Structural Changes from Channelrhodopsin-2,” *J. Biol. Chem.* **290**, 11623–11634 (2015).
- Y. FURUTANI, H. SHIMIZU, Y. ASAI, S. OIKI and H. KANDORI**, “Specific Interactions between Alkali Metal Cations and the KcsA Channel Studied Using ATR-FTIR Spectroscopy,” *Biophys. Physicobiol.* **12**, 37–45 (2015).
- Y. INOKUCHI, T. EBATA, T. IKEDA, T. HAINO, T. KIMURA, H. GUO and Y. FURUTANI**, “New Insights into Metal Ion-Crown Ether Complexes Revealed by SEIRA Spectroscopy,” *New J. Chem.* **39**, 8673–8680 (2015).
- H. TSUKAMOTO, Y. KUBO, D. L. FARRENS, M. KOYANAGI, A. TERAOKA and Y. FURUTANI**, “Retinal Attachment Instability is Diversified Among Mammalian Melanopsins,” *J. Biol. Chem.* **290**, 27176–27187 (2015).
- M. KOYANAGI, S. WADA, E. KAWANO-YAMASHITA, Y. HARA, S. KURAKU, S. KOSAKA, K. KAWAKAMI, S. TAMOTSU, H. TSUKAMOTO, Y. SHICHIDA and A. TERAOKA**, “Diversification of Non-Visual Photopigment Parapinopsin in Spectral Sensitivity for Diverse Pineal Functions,” *BMC Biol.* **13**, 73 (2015).
- E. KAWANO-YAMASHITA, M. KOYANAGI, S. WADA, H. TSUKAMOTO, T. NAGATA and A. TERAOKA**, “Activation of Transducin by Bistable Pigment Parapinopsin in the Pineal Organ of Lower Vertebrates,” *PLoS One* **10**, e0141280 (2015).
- K. KUROKI, K. OKAJIMA, M. IKEUCHI, S. TOKUTOMI, T. KAMIYAMA and M. TERAOKA**, “Pressure-Sensitive Reaction Yield of the TePixD Blue-Light Sensor Protein,” *J. Phys. Chem. B* **119**, 2897–2907 (2015).

B-3) 総説，著書

- H. KANDORI, Y. FURUTANI and T. MURATA**, “Infrared Spectroscopic Studies on the V-ATPase,” *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1847**, 134–141 (2015).

Y. FURUTANI, “Molecular Mechanisms for Ion Transportation of Microbial Rhodopsins Studied by Light-Induced Difference FTIR Spectroscopy,” in *Optogenetics—Light-Sensing Proteins and Their Applications—*, Y. Hiromu, H. Kandori and K. Amano, Eds., 63–76 (2015).

黒井邦巧, 寺嶋正秀, 「タンパク質の反応と揺らぎ」 *生物物理* 55, 235–241 (2015).

B-4) 招待講演

古谷祐詞, 塚本寿夫, 「赤外差分光法によるイオンチャネルタンパク質の分子機構研究」自然科学研究機構プロジェクト合同シンポジウム「脳神経情報の階層的研究」「機能生命科学における揺らぎと決定」生理学研究所, 岡崎, 2015年3月.

Y. FURUTANI, “Structural Changes of Bacteriorhodopsin Studied by Time-Resolved Polarized FTIR Spectroscopy,” 第3回研究成果報告会さきがけ「光エネルギーと物質変換」領域, 日本大学理工学部, 船橋, 2015年3月.

古谷祐詞, 「イオンチャネルの分子機構解明への赤外分光解析による挑戦」分子研研究会「膜タンパク質内部のプロトン透過を考える」岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2015年4月.

Y. FURUTANI, “Infrared Difference Spectroscopy is a Key Technique for Deciphering the Molecular Mechanisms of Ion Pump and Channel Proteins,” OIIB (Okazaki Institute for Integrative Bioscience) Summer School 2015, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), August 2015.

古谷祐詞, 「赤外分光法によるレチナールタンパク質の機能発現機構の解明」第29回カロテノイド研究談話会, 首都大学東京, 八王子, 2015年9月.

黒井邦巧, 「光センサータンパク質 TePixD の反応過程における過渡的揺らぎ」第53回日本生物物理学会年会若手招待講演, 金沢, 2015年9月.

黒井邦巧, 「過渡回折格子法への圧力条件適用によるタンパク質の揺らぎ検出」第56回高圧討論会生命科学シンポジウム, 広島, 2015年11月.

B-6) 受賞, 表彰

古谷祐詞, 平成19年度名古屋工業大学職員褒賞優秀賞 (2007).

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).

古谷祐詞, 木村哲就, 岡本基土, 第1回BIOPHYSICS Editor's Choice Award (2014).

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), 理事 (2015–2016).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2011, 2012, 2013, 2015).

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, 2013–2014).

分子科学会顕彰委員会委員 (2014–2015).

日本分光学会中部支部幹事 (2012–2015).

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 (2012–2014), 座長 (2014).

学会誌編集委員

日本生物物理学会中部地区編集委員 (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, 「構造生体分子科学」, 2015年12月3日–4日.

B-10) 競争的資金

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト, 「イオンチャネル蛋白質の物理・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).

科研費挑戦的萌芽研究, 「膜電位存在下での膜タンパク質の赤外分光解析系の開発」古谷祐詞 (2014年–2016年).

科研費若手研究(A), 「膜タンパク質の分子機構解明に資する新規赤外分光計測法の開発」古谷祐詞 (2014年–2017年).

総合研究大学院大学学融合推進センター公募型研究事業事業枠II 「学融合共同研究」 「動物が「見えない光」を受容するメカニズム——化学と生理学を融合したアプローチ——」古谷祐詞 (2015年–2016年).

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

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).
上原記念生命科学財団研究奨励金,「メラノプシンを用いたカルシウムシグナリングの光制御」塚本寿夫 (2015年).
科研費研究活動スタート支援,「温度圧力条件下の赤外分光法による耐熱性ロドプシンの光反応機構の解明」黒井邦巧
(2015年–2016年).

C) 研究活動の課題と展望

昨年度に引き続き,様々な共同研究の成果を論文として発表することができた。塚本助教が中心となって進めていたメラノプシンの研究成果を発表し,プレスリリースも行なった。ほ乳動物イオンチャネルについても論文にまとめるべく研究を継続している。2015年4月から黒井博士がIMS フェローとしてグループに加わり,圧力という新たな軸を時間分解赤外分光計測に導入することで,タンパク質の動的な構造変化における圧力効果を解明することを目指している。具体的には耐熱性ロドプシン(TR)を研究対象とし,ダイヤモンドアンビルセル,加圧装置を導入して,TRの光反応を様々な圧力および温度条件下で測定し,TRの反応機構や構造安定性を熱力学的に検討していく予定である。また,オプシンへの匂い物質結合研究も共同研究先と連携を取りながら成果として取りまとめる予定である。本年度,急速溶液交換装置の計測条件の最適化を行なったので,来年度からメリピオース輸送体を用いて基質の結合や解離過程に伴う構造変化の時間分解計測に再び取り組む(スペインのEsteve Padrós 教授および Víctor A. Lórenz-Fonfría 博士との共同研究)。一方,タイのチュラロンコン大からのインターンシップ生(Monpichar Srisa-Art 博士や Akkapol Suea-Ngam ら)とは,マイクロ流路と電気化学計測および分光計測を組み合わせた計測系の構築を行っており,さらに発展させることを期待している。

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，ロジウム，銅錯体触媒などを両親媒性高分子に固定化するとともに機能修飾することで，これら遷移金属錯体触媒有機変換工程の多くを完全水系メディア中で実施することに成功した。水中不均一での高立体選択的触媒反応の開発を世界にさがけて成功した。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。前項で開発した高分子触媒をカラムカートリッジ化することで実用性に富む連続フロー反応システムを構築した。
- 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。
- d) 水中での反応加速，連続フローシステムに依る効率化，ピンサー錯体触媒化学における新しい反応形式などに立脚して各種反応の ppm-ppb 触媒化を進めつつある。

B-1) 学術論文

T. OSAKO, K. TORII and Y. UOZUMI, “Aerobic Flow Oxidation of Alcohols in Water Catalyzed by Platinum Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Polymer,” *RSC. Adv.* **5**, 2647–2654 (2015).

T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Mechanistic Insights into Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition (CuAAC): Observation of Asymmetric Amplification,” *Synlett* **26**, 1475–1479 (2015).

G. HAMASAKA, F. SAKURAI and Y. UOZUMI, “A Palladium NNC-Pincer Complex: An Efficient Catalyst for Allylic Arylation at Parts per Billion Levels,” *Chem. Commun.* **51**, 3886–3888 (2015).

F. SAKURAI, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “Development of an Aquacatalytic System Based on the Formation of Vesicles of an Amphiphilic Palladium NNC-Pincer Complex,” *Dalton Trans.* **44**, 7828–7834 (2015).

A. OHTAKA, T. OKAGAKI, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, T. SHINAGAWA, O. SHIMOMURA and R. NOMURA, “Application of “Boomerang” Linear Polystyrene-Stabilized Pd Nanoparticles to a Series of C–C Coupling Reactions in Water,” *Catalysts* **5**, 106–118 (2015).

T. OSAKO, K. TORII, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “Continuous-Flow Hydrogenation of Olefins and Nitrobenzenes Catalyzed by Platinum Nanoparticles Dispersed in an Amphiphilic Polymer,” *RSC Adv.* **5**, 45760–45766 (2015).

G. HAMASAKA, F. SAKURAI and Y. UOZUMI, “A Vesicular Self-Assembled Amphiphilic Palladium NNC-Pincer Complex-Catalyzed Allylic Arylation of Allyl Acetates with Sodium Tetraarylborates in Water,” *Tetrahedron* **71**, 6437–6441 (2015).

G. HAMASAKA, H. TSUJI and Y. UOZUMI, “Organoborane-Catalyzed Hydrogenation of Unactivated Aldehydes with a Hantzsch Ester as a Synthetic NAD(P)H Analogue,” *Synlett* **26**, 2037–2041 (2015).

H. OHTA, K. YAMAMOTO, M. HAYASHI, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI and Y. WATANABE, “Low Temperature Hydrodeoxygenation of Phenols under Ambient Hydrogen Pressure to Form Cyclohexanes Catalyzed by Pt Nanoparticles Supported on H-ZSM-5,” *Chem. Commun.* **51**, 17000–17003 (2015).

T. SATO, A. OHNO, S. SARKAR, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “A Convuluted Polymeric Imidazole Palladium Catalyst: Structural Elucidation and Investigation of the Driving Force for the Efficient Mizoroki-Heck Reaction,” *ChemCatChem* **7**, 2141–2148 (2015).

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Development of Heterogeneous Catalysis in Water Driven by “Umbrella Effect,”” Lectures at Institut de Chimie Moléculaire de l’ Université de Bourgogne, Bourgogne (France), March 2015.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Cross-Coupling Catalysis in Water,” Seminar at Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg, Strasbourg (France), March 2015.

Y. UOZUMI, “Heterogeneous Cross-Coupling Catalysis in Water,” 7th Spanish-Portuguese-Japanese, Organic Chemistry Symposium, Seville (Spain), June 2015.

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of Amphiphilic Palladium Pincer Complex,” 17th International Symposium on relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Utrecht (The Netherlands), July 2015.

Y. UOZUMI, “Molecular Architecture-Based Administration of Catalysis in Water via Self-Assembly of Amphiphilic Palladium Pincer Complex,” The 6th Japanese-Sino Symposium on Organic Chemistry for Young Scientists Organizing Committee, Sendai (Japan), September 2015.

B-6) 受賞 , 表彰

魚住泰広, 有機合成化学協会研究企画賞 (1992).

魚住泰広, 日本薬学会奨励賞 (1997).

山田陽一, 日本薬学会奨励賞 (2005).

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

魚住泰広, 平成18年度日本化学会学術賞 (2007).

山田陽一, 文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008).

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

魚住泰広, 井上学術賞 (2010).

浜坂 剛, 第1回「名古屋大学石田賞」(2012).

大迫隆男, 有機合成化学協会研究企画賞 (2013).

魚住泰広, 文部科学大臣表彰科学技術賞 (2014).

大迫隆男, 第4回自然科学研究機構若手研究者賞 (2015).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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

コンピナトリアル・ケミストリー研究会代表幹事 (1998–2009).

有機合成化学協会支部幹事 (1998–).

学会の組織委員等

名古屋メダル実行委員 (2000–).

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

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

OMCOS 14 組織委員 (2006–2007).

触媒学会創設50周年記念国際シンポジウム組織委員 (2007–2009).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第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).

科学技術振興機構ACCEL 研究「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究代表 (2014–2019).

B-8) 大学での講義, 客員

中国湖北省三峡大学, 楚天学者講座教授, 2014年8月–.

B-9) 学位授与

櫻井扶美恵,「Development of Aquacatalytic Systems Based on the Self-Assembly of Amphiphilic Pincer Palladium Complexes」,2015年9月,博士(理学)

辻 裕章,「ホウ素触媒による有機分子変換反応の開発」,2015年9月,博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A)(一般研究)「水中で機能する高分子分散型複合金属ナノ触媒の創製」,魚住泰広(2003年–2006年).

科研費特定領域研究(計画研究:研究項目番号A03)「理想化学変換プロセスを実現する新しい水中機能性個体触媒の開発」,魚住泰広(2006年–2009年).

経済産業省・戦略的技術開発グリーンサスティナブルケミカルプロセス基盤技術開発,「高機能不均一触媒の開発と環境調和型化学プロセスの研究開発」,魚住泰広(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–2016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–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究,「コピキタス金属ナノ粒子の触媒機能開発」,魚住泰広(2014年–2015年).

科研費若手研究(B),「ポリマー担持コピキタスメタル触媒による高環境調和型水中フロー酸素酸化工程の開発」,大迫隆男(2014年–2015年).

科学技術振興機構ACCEL研究,「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」,魚住泰広(2014年–2019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。

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2011年10月から課題研究を推進しつつある(2016年度終了予定)これまで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」において十分な進展がみられた。また鉄触媒、銅触媒、有機触媒の開発にも取り組み「元素代替戦略」にも成果を上げつつある。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-ACCEL、理研へと発展的に移行している。さらに2014年12月からACCEL 研究(5年間)に採択され「超活性固定化触媒開発に立脚した基幹化学プロセスの徹底効率化」研究を開始した。2015年度には間瀬俊明博士をACCEL 研究プロジェクトマネージャーとして強力な研究推進体制を整え、さらに同博士を本研究所特別教授としてお招きすることとなった。魚住の本拠地である分子科学研究所に於いては、次の研究の萌芽を見いだし育てる研究に注力しており、幾つかの新機軸候補課題の中から大きな発展に繋がる新課題を見いだしたいと考えている。なかでも自己集積型超分子触媒開発研究に於いては分子高次構造に立脚した分子変換反応駆動を確認しており、さらなる展開を進めつつある。加えてこれまで開発してきた触媒およびその駆動方法論をACCEL 研究において実践的なステージへと展開したい。

楳 山 儀 恵 (准教授)(2014 年 6 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) プロトン触媒とする不斉骨格転位反応
- b) 水素結合を鍵とする不斉分子触媒の設計・開発
- c) ハロゲン結合供与体触媒の設計・開発と有機分子変換

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) トリフルオロ酢酸による 1,2,2-置換ブテニルアミンの 1,3-アルキル移動反応に成功した。特に、1位の炭素上が光学的に純粋なブテニルアミンを用いた場合に良好な不斉転写率でプレニルアミンが得られることを見出した。本成果は、不斉 1,3-アルキル移動反応に成功した世界初の例である。
- b) 異なる 2 つの酸性官能基を有するキラルブレンステッド酸触媒を設計・開発した。特に、ピリジノアゾエステルとジエン類とのヘテロ Diels–Alder 反応において、カルボン酸 - リン酸を触媒として用いることにより、位置選択性、エナンチオ選択性、ジアステレオ選択性の完全制御を達成した。
- c) ペンタフルオロヨードベンゼンが、イソキノリンとアリルシラトランとのアリル化反応の触媒として機能することを見出した。本成果は、ハロゲン結合供与体が有機分子変換の触媒として機能することを示唆する重要な知見である。

B-1) 学術論文

N. MOMIYAMA, H. OKAMOTO, M. SHIMIZU and M. TERADA, “Synthetic Method for 2,2’-Disubstituted Fluorinated Binaphthyl Derivatives and Application as Chiral Source in Design of Chiral Mono-Phosphoric Acid Catalyst,” *Chirality* **27**, 464–475 (2015).

N. MOMIYAMA, T. NARUMI and M. TERADA, “Design of a Brønsted Acid with Two Different Acidic Sites: Synthesis and Application of Aryl Phosphinic Acid–Phosphoric Acid as a Brønsted Acid Catalyst,” *Chem. Commun.* **51**, 16976–16979 (2015).

B-4) 招待講演

楳山儀恵, 「水素原子・ハロゲン原子が創り出す不斉空間・不斉反応」第3回慶應有機化学若手シンポジウム, 慶應義塾大学矢上キャンパス, 横浜, 2015年5月.

N. MOMIYAMA, “Asymmetric Reaction Space Created by Hydrogen and Halogen Atom,” RSC Road Show Japan, Kyoto, June 2015.

B-6) 受賞, 表彰

楳山儀恵, 大学女性協会第17回守田科学研究奨励賞 (2015).

楳山儀恵, 有機合成化学協会セントラル硝子研究企画賞平成26年度 (2014).

鳴海智裕, 第2回国際会議(兼)第7回有機触媒シンポジウムポスター賞 (2014).

榎山儀恵, Thieme Chemistry Journals Award (2008).

榎山儀恵, Damon Runyon Cancer Research Foundation Post Doctoral Research Fellowship (2005).

榎山儀恵, Abbott Laboratories Graduate Fellowship (2005).

榎山儀恵, The Elizabeth R. Norton Prize for Excellence in Research in Chemistry (2003).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

総研大アジア冬の学校2014主催 (2014).

その他

岡崎市立翔南中学校出前授業「中学生のためのサイエンスセミナー」(2014).

B-8) 大学での講義, 客員

The Winter School of SOKENDAI/Asia Core Program 2014, “Asymmetric Reaction Space Created by Hydrogen and Halogen Atom,” Okazaki (Japan), 2015年1月14日.

B-10) 競争的資金

第28回ノバルティス研究奨励金, 「不斉1, 3 - アルキル移動反応の開発を基軸とする医薬品候補化合物の合成」榎山儀恵 (2015年–2016年).

平成27年度徳山科学技術振興財団研究助成, 「ハロゲン化ペルフルオロアールの創製と触媒機能創出」榎山儀恵 (2015年–2016年).

2015年度ヨウ素研究助成金, 「キラルヨウ素結合供与体触媒の設計・開発を基盤とする不斉合成」榎山儀恵 (2015年–2016年).

科研費基盤研究(C), 「有機分子アリル化剤の開発を基軸とする革新的不斉有機分子触媒反応の開拓」榎山儀恵 (2011年–2013年).

科研費若手研究(B), 「ペルフルオロフェニル基の特性を利用した不斉有機酸触媒の開発とアリル化反応への応用」榎山儀恵 (2009年–2010年).

科研費特定領域研究「協奏機能触媒」, 「 π -アリル・0価鉄複合体—キラルプレンステッド酸触媒による新規アリル化反応の開発」榎山儀恵 (2008年–2009年).

科研費若手研究(スタートアップ)「酵素模倣型キラル求核触媒の設計および不斉反応の探索」榎山儀恵 (2007年–2008年).

公益信託林女性自然科学者研究助成基金, 「アゾール/グアニジン2成分系キラル求核触媒の設計開発および不斉反応の探索」榎山儀恵 (2007年–2008年).

住友財団基礎化学研究助成, 「アザ-コブ転位を基盤とする触媒的不斉炭素-炭素結合形成反応の開発」榎山儀恵 (2007年).

東北大学理学研究科若手奨励研究基金, 「アザ-コブ転位を基盤とする触媒的不斉アリル化反応の開発」榎山儀恵 (2007年).

分子系高次構造体化学国際教育研究拠点若手奨励費研究, 「高次構造アルカロイドの合成を指向した鍵中間体ピロリジンの触媒的不斉合成反応の開発」榎山儀恵 (2007年).

C) 研究活動の課題と展望

地球上に生存する生命を特徴付ける性質のひとつがキラリティーである。ほとんど全ての生体系は、本来的にキラルでありエナンチオマー的に純粋である。このことは、物質のキラリティーが至るところで私たちの日常に浸透している所以である。私たちの社会に欠かすことのできない物質・材料にキラリティーを組み入れること、それを可能にする一連の方法論を開発することは、次世代の純粋化学と応用化学の両面、そして材料科学において、極めて大きな意味をもつ。

当グループでは、キラル分子を供給する方法論の開拓とその確立を目指し、不斉分子触媒の設計・合成と触媒的不斉合成反応の開発を進めている。これまでに、不斉空間の構築ならびに不斉反応において「金属-配位子錯結合」よりも弱い相互作用である「水素結合」や「ハロゲン結合」の潜在的有用性を明らかにしつつある。水素結合やハロゲン結合の「強さ」と「方向性」を利用する戦略を不斉分子触媒・不斉合成反応の開発において確立することを目標に、引き続き研究を遂行する。将来的には、機能性物質合成としてのキラル化学からキラル分子の振る舞いを明らかにするキラル分子科学への応用展開を目指したい。

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) 多電子酸化還元反応を促進する金属錯体触媒の開発
- b) 金属錯体を対象とした光電気化学的挙動の評価
- 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) 水の四電子酸化による酸素発生反応を促進する金属錯体触媒の開発および機能改良に取り組んだ。具体的には、酸素発生反応の律速段階となりうる酸素 - 酸素結合生成過程を効率よく進めるため、金属錯体触媒の第二配位圏に適切な化学修飾を施し、酸素発生反応速度の飛躍的な向上に成功した。
- b) 溶存する金属錯体分子が光吸収に伴って引き起こす電子移動過程を理解するため、光照射下で電気化学測定が可能な光電気化学測定システムを開発した。また、開発した測定システムを用いて、CO₂還元能を持つ鉄ポルフィリンの測定を試みることで、光照射が触媒反応中間体と与える影響を電気化学的に観測することに成功した。
- 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、反応活性点と高い対称性 (D_{4h}) を併せ持つパドルフィール型二核錯体に、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、自己集合を促すことで、反応活性点が細孔内に配置された多孔性フレームワークの構築に成功した。

B-1) 学術論文

N. NARITA, T. ENOMOTO, S. MASAOKA and N. KUSAKABE, “Titania May Produce Abiotic Oxygen Atmospheres on Habitable Exoplanets,” *Sci. Rep.* **5**, 13977 (2015).

G. NAKAMURA, M. KONDO, M. CRISALLI, S. K. LEE, A. SHBATA, P. C. FORD and S. MASAOKA, “Syntheses and Properties of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes with Nitrogen Oxides,” *Dalton Trans.* **44**, 17189–17200 (2015).

T. ITOH, M. KONDO, H. SAKAMOTO, K. WAKABAYASHI, M. KANAIKE, K. ITAMI and S. MASAOKA, “Porous Frameworks Constructed by Non-Covalent Linking of Substitution-Inert Metal Complexes,” *Dalton Trans.* **44**, 15334–15342 (2015).

A. FUKATSU, M. KONDO, Y. OKABE and S. MASAOKA, “Electrochemical Analysis of Iron Porphyrin-Catalyzed CO₂ Reduction under Photoirradiation,” *J. Photochem. Photobiol., A* **313**, 143–148 (2015).

M. YOSHIDA, M. KONDO, S. TORII, K. SAKAI and S. MASAOKA, “Oxygen Evolution Catalysed by a Mononuclear Ruthenium Complex bearing Pendant -SO₃⁻ Groups,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 7981–7984 (2015).

P. PANDIT, K. YAMAMOTO, T. NAKAMURA, K. NISHIMURA, Y. KURASHIGE, T. YANAI, G. NAKAMURA, S. MASAOKA, K. FURUKAWA, Y. YAKIYAMA, M. KAWANO and S. HIGASHIBAYASHI, "Acid/Base-Regulated Reversible Electron Transfer Disproportionation of N–N linked Bicarbazole and Biacridine Derivatives," *Chem. Sci.* **6**, 4160–4173 (2015).

T. KOSHIYAMA, N. KANDA, K. IWATA, M. HONJO, S. ASADA, T. HATAE, Y. TSUJI, M. YOSHIDA, M. OKAMURA, R. KUGA, S. MASAOKA and M. OHBA, "Regulation of Cerium(IV)-Driven O₂ Evolution Reaction using Composites of Liposome and Lipophilic Ruthenium Complexes," *Dalton Trans.* **44**, 15126–15129 (2015).

B-3) 総説，著書

M. OKAMURA and S. MASAOKA, "Design of Mononuclear Ruthenium Catalysts for Low-Overpotential Water Oxidation," *Chem. –Asian J.* **10**, 306–315 (2015).

B-4) 招待講演

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes," Pacificchem 2015, Hilton Hawaiian Village, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

S. MASAOKA, "Water Oxidation Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes," Third International Symposium on the Photofunctional Chemistry of Complex Systems (ISPCCS2015), Makena Beach Resort, Wailea-Makena (U.S.A.), December 2015.

S. MASAOKA, "Possible photosynthetic reactions on habitable exoplanets," 12th German-Japanese Colloquium at the University of Kiel, Zoologisches Museum, University of Kiel, Kiel (Germany), December 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts for Water Oxidation," 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou Yishan Hotel, Fuzhou (China), October 2015.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする多電子酸化還元反応」東京工業大学講演会, 東京工業大学, 大岡山, 2015年10月.

正岡重行, 「人工光合成を志向した金属錯体化学」第2回辰巳午会化学シンポジウム, 分子科学研究所, 岡崎, 2015年8月.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Metals in Biology in Wako, Suzuki Umetaro Hall, RIKEN, Wako (Japan), June 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," The Third China-Japan Joint Symposium on Inorganic and Nanomaterial Science, Tsinghua University, Beijing (China), June 2015.

正岡重行, 「多核金属錯体を触媒とする水の酸化反応」日本化学会年會中長期テーマシンポジウム「小分子変換の最前線——金属錯体・半導体光触媒によるエネルギーイノベーション——」日本大学, 船橋, 2015年3月.

正岡重行, 「光合成・人工光合成・系外惑星の光合成～分子科学的考察に基づく光合成の一般化～」若手連携研究会「低温度星まわりの生命居住可能惑星を想定した光合成特性の連携研究」KKR ホテル, 熱海, 2015年3月.

正岡重行, 「多核金属錯体による多電子酸化還元反応」第2回東北大学研究会プログラム「金属錯体の固体物性最前線——金属錯体と固体物性物理と生物物性の連携新領域を目指して——」東北大学, 仙台, 2015年2月.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Joint IMS-CU Workshop, Chulalongkorn University, Bangkok (Thailand), January 2015.

S. MASAOKA, "Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation," Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON), KMUTT, Bangkok (Thailand), January 2015.

正岡重行, 「金属錯体を触媒とする酸素発生反応」分子研研究会「生物無機化学の最先端と今後の展望: 金属と生体分子の作用機序解明とモデル化および応用への展開」分子研, 岡崎, 2015年1月.

B-6) 受賞, 表彰

榎本孝文, 第27回配位化合物の光化学討論会ポスター賞 (2015).

榎本孝文, 2015年度総研大物理科学学生セミナー Adobe 賞 (2015).

榎本孝文, 伊豆 仁, 深津亜里紗, 2015年度総研大物理科学学生セミナー優秀発表賞 (2015).

深津亜里紗, International Conference on Artificial Photosynthesis (ICARP2014), Excellent Poster Award (2014).

伊豆 仁, 第4回CSJ 化学フェスタ2014優秀ポスター発表賞 (2014).

伊東貴宏, CrystEngComm Poster Prize (2014).

伊東貴宏, 錯体化学会第64回討論会ポスター賞 (2014).

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

錯体化学会副事務局長 (2015-).

錯体化学会理事 (2015-).

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

日本化学会第5回CSJ 化学フェスタ実行委員 (2015).

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).

学会誌編集委員

Scientific Reports, Nature Publishing Group, Editorial Board (2015–).

日本化学会「化学と工業」編集委員 (2013–).

その他

中高生向けワークショップ, とよた科学体験館, 「金属錯体(さくたい)のふしぎ～人工光合成への挑戦～」, 豊田 (2015.2).

B-8) 大学での講義, 客員

名城大学理工学部, 非常勤講師, 「錯体化学」2015年度後期.

東京工業大学理工学研究科, 非常勤講師, 「応化特別講義A」2015年10月21日.

名古屋大学大学院理学研究科, 客員准教授, 2013年4月–.

Sokendai Asian Winter School 2015, “Molecular Catalysts Designed for Water Oxidation,” Okazaki (Japan), 2015年12月4日.

B-9) 学位授与

中村 豪, 「Synthesis and Redox Reactivity of Phosphine-Substituted Ruthenium(II) Polypyridine Complexes」2015年3月, 博士(理学)

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域(公募研究)「鉄五核触媒の分子構造制御に基づく低過電圧酸素発生」正岡重行 (2015年–2016年).

科研費若手研究(A)「反応性超分子フレームワーク: 反応場の構築と反応の可視化」近藤美欧 (2015年–2018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, 「光合成モジュールの人為的再構成によるサイボーグ植物の創出」正岡重行 (2015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, 「低温度星まわりの生命居住可能惑星において起こり得る光合成反応の分子科学的考察」正岡重行 (2015年).

科研費挑戦的萌芽研究, 「異種金属多核錯体による革新的電気化学物質変換」正岡重行 (2014年–2016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 (2014年).

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)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).

B-11) 産学連携

ライオン(株)研究開発本部寄付金,「金属錯体系電子移動反応触媒研究の発展を奨励する研究費」,正岡重行 (2015年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは,太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換できる次世代科学技術「人工光合成」の達成に向けて,金属錯体を対象とした基礎研究を進めている。2015年は,a)多電子酸化還元反応を促進する金属錯体触媒の開発,b)金属錯体を対象とした光電気化学的挙動の評価,c)金属錯体の規則配列による反応場構築,を並行して推進し,それぞれ重要な研究成果を得ることができた。今後は,a)に関しては,水の四電子酸化反応に対する触媒機能の向上(反応速度上昇,過電圧低下等)に加え,多電子還元反応(CO_2 還元, N_2 還元等)に対する触媒の開発にも取り組みたい。b)では,我々が開発した光電気化学測定システムをより多様な光電子移動系,光触媒反応系に展開したいと考えている。c)では,2015年までに構築した反応性フレームワークの触媒機能評価を行い,特異な反応場が触媒機能に与える影響を調査する。以上の研究を推進し,錯体型人工光合成システムの創出に向けた学術基盤を確立したい。

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) X線溶液散乱による生体分子システムの動的構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 時計タンパク質 KaiC は藍藻生物時計の中心振動体であり，ATPase 活性を約 24 時間周期で変動させる。KaiC の原子分解能構造と機能の相関を検証し，わずか 10 ナノメートルという小さな生体分子に，地球の自転周期（約 24 時間）を生み出す構造基盤がデザインされていることを突き止めた。
また，六量体 KaiC の機能発現機構を理解する上で単量体化した KaiC を利用することの重要性が指摘されていたが，ヌクレオチドを除去することで得られる単量体 KaiC が溶液中で非常に不安定であることが問題となっていた。幅広い緩衝液のスクリーニングによりリン酸バッファー中で単量体 KaiC が極めて安定に存在しうることを突き止めた。これにより，KaiC の ATPase 活性および自己リン酸化 / 自己脱リン酸化活性の前定常解析に向けた技術基盤が整備された。
- b) 生体分子システム（時計タンパク質，抗酸化酵素，受容体など）の X 線溶液散乱を記録し，散乱データと結晶構造の比較や低分解能モデルの構築を通して，分子システムの動的構造解析を行った。

B-1) 学術論文

A. MUKAIYAMA, M. OSAKO, T. HIKIMA, T. KONDO and S. AKIYAMA, “A Protocol for Preparing Nucleotide-Free KaiC Monomer,” *Biophysics* **11**, 79–84 (2015).

J. ABE, T. B. HIYAMA, A. MUKAIYAMA, S. SON, T. MORI, S. SAITO, M. OSAKO, J. WOLANIN, E. YAMASHITA, T. KONDO and S. AKIYAMA, “Atomic-Scale Origins of Slowness in the Cyanobacterial Circadian Clock,” *Science* **349**, 312–316 (2015).

B-3) 総説，著書

向山 厚，阿部 淳，孫 世永，秋山修志，「タンパク質の化学反応が細胞内の時を計る」*実験医学* **33**, 3119–3122 (2015).

B-4) 招待講演

秋山修志，「概日時計システム研究における bioSANS への期待と展望」第 3 回 Neutrons in Biology 研究会，日本原子力研究開発機構・原子力科学研究所，東海，March 2015.

S. AKIYAMA, “KaiC as Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” European Biological Rhythms Society (EBRS)/World Congress of Chronobiology (WCC) meeting, Manchester (U.K.), August 2015.

S. AKIYAMA, “KaiC as Circadian Pacemaker of Cyanobacterial Circadian Clock,” The 53rd Annual Meeting of the Biophysics Society of Japan, Kanazawa University, Kanazawa, September 2015.

秋山修志,「藍藻の時計タンパク質に内包された概日周期と遅さの根源」藍藻の分子生物学2015, かずさアカデミアホール, 木更津, November 2015.

秋山修志,「藍藻生物時計システムに見られる貫階層性」蛋白研セミナー「第6回神経科学と構造生物学の融合研究会」岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, November 2015.

向山 厚,「時計タンパク質 KaiC に書き込まれた生物時計の発振周期」第22回日本時間生物学会学術大会, 東京大学, 東京, November 2015.

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).

阿部 淳, 日本生物物理学会中部支部優秀発表賞 (2014).

向山 厚, 日本時間生物学会学術大会優秀ポスター賞 (2015).

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 (2011–2014).

日本生物物理学会分野別専門委員 (2010, 2012, 2015).

日本生物物理学会中部支部長 (2013–2015).

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).

The Winter School of Sokendai/Asian CORE Program (Jan. 13–16, 2015), Organizer (2015).

X線溶液散乱2015春の学校(May 21–23, 2015) 主催 (2015).

X線溶液散乱2015秋の学校(Oct 5–7, 2015) 主催 (2015).

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, 2013–2014).

日本放射光学会「放射光」会誌編集委員 (2013–2015).

日本結晶学会「日本結晶学会」会誌編集委員 (2010–2012).

B-10) 競争的資金

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

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

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

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

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).

科研費挑戦的萌芽研究,「時限機能付き薬剤輸送システムの開発」秋山修志 (2014年–2016年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「X線小角散乱と液中高速 AFM の相補利用による分子時計の離合集散計測」秋山修志 (2014年–2016年).

C) 研究活動の課題と展望

研究グループを2012年度に立ち上げ,それ以降,藻類のタンパク質時計システムを題材とした研究に取り組んできた。中核分子(KaiC)の原子分解能構造と概日周期の因果関係を原著論文として発表し,グループ発足時に掲げた将来計画の第一段階を完遂した。2015年度からは第二段階の計画に沿って,温度補償制御の構造基盤の解明,一分子計測,高等生物の時計システム研究に取り組む。

古 賀 信 康 (准教授) (2014 年 4 月 1 日着任)

A-1) 専門領域：生物物理学，タンパク質分子デザイン

A-2) 研究課題：

a) 計算および生化学的アプローチによるタンパク質分子デザイン

A-3) 研究活動の概略と主な成果

望みの機能を持ったタンパク質分子を自在にデザインすることが可能になれば，細胞の制御・設計や医療への貢献，さらには新規酵素やマテリアル開発による産業への応用が期待される。我々は，タンパク質分子を主鎖構造を含めて完全にゼロからデザインすること，加えて自然界のタンパク質分子を大きく改造することにより，望みのタンパク質分子を創製する理論と技術の開発を行った。

- a) $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザイン。これまでに 2 次構造パターンやループの長さといった局所主鎖構造が 3 次構造トポロジーの決定に重要であることを発見し，それらの関係性を 3 つのルールとして体系化している。本研究では，テトラメイドに自在にタンパク質立体構造をデザインする技術の開発を目指して，タンパク質構造を主鎖二面角パターンとして捉えることによりルールの拡張を行った。拡張したルールを使って様々なトポロジーや形，そして大きさの $\alpha\beta$ タンパク質構造を計算機を用いてデザインし，それらが大腸菌に組み込み発現・精製し，生化学実験によって折り畳み能を調べたところ，デザイン配列は安定な構造を形成していた。さらに，これらの構造を NMR によって解いたところ，計算機上で構築したデザインモデルと主鎖二面角レベルで正確に一致していた。
- b) α ヘリックスからなるタンパク質構造のデザイン。複数の α ヘリックスが集まった構造は極めて多様な構造を生み出し，またその構造は柔軟であり機能発現に重要な役割を果たしている。そこで， α ヘリカルなタンパク質構造を自在にデザインするための手法の開発を行った。まず，自然界のタンパク質構造を解析することにより，ヘリックス同士をつなぐループに典型的なループパターンが存在することを明らかにし，次にこれらループパターンを組み合わせることにより多様なタンパク質主鎖構造のモデリングに成功した。
- c) 動的機能を発現する自然界のタンパク質分子の改造。自然界には，ATP 加水分解のエネルギーを利用して構造変化することにより機能を発現する分子モータータンパク質が存在する。このようなモータータンパク質がどのようにして動的機能を発現しているのか， F_1 -ATPase および V_1 -ATPase を改造することにより，そのメカニズムに迫った。

B-1) 学術論文

Y.-R. LIN, *N. KOGA, R. TATSUMI-KOGA, G. LIU, A. F. CLOUSER, G. T. MONTELLIONE and *D. BAKER, "Control over Overall Shape and Size in De Novo Designed Proteins," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**(40), E5478–5485 (2015).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

N. KOGA, 「創って分かるタンパク質分子の動作原理」, 定量生物の会第 7 回年会, 九州大学, 福岡市, 2015 年 1 月.

N. KOGA, "Protein design from scratch for understanding principles for folding," *Supramolecular Dynamics at the interface of Chemistry and Biology*, アジア連携分子研研究会, 分子科学研究所, 岡崎市, 2015 年 6 月.

N. KOGA,「タンパク質分子デザインの現状と展望」CBI 学会, 東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター, 東京, 2015 年 6 月.

N. KOGA,「主鎖二面角パターンを用いたタンパク質立体構造デザイン」第15回日本蛋白質科学会年会, ワークショップ: 天然モノと人工モノ, 両面から迫る最新のタンパク質構造観, あわぎんホール, 徳島市, 2015 年 6 月.

N. KOGA, “Design of ideal protein structures,” The 15th KIAS Conference on Protein Structure and Function, Korea Institute for Advanced Study, Seoul (Korea), 2015 年 9 月.*

N. KOGA, “A synthetic approach to understanding protein molecules,” JST CREST-PRESTO joint international symposium, Structural Biological Dynamics: From Molecules to Life with 60 trillion Cells, The University of Tokyo, Tokyo (Japan), 2015 年 11 月.

N. KOGA, “De novo design of various alpha-beta protein structures,” 理化学研究所横浜キャンパス, 横浜, 2015 年 12 月.

B-6) 受賞, 表彰

古賀信康, 第13回日本蛋白質科学会年会若手奨励賞 (2013).

古賀信康, 第51回日本生物物理学会年会若手奨励賞 (2013).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会平成27年度分野別専門委員: タンパク質設計・ドラッグデザイン (2015).

B-8) 大学での講義, 客員

中央大学理工学部物理学科, 物理学特別講義第三, 2015 年 9 月 4 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」2015 年 11 月 24 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」2015 年 12 月 1 日.

The Winter School of Sokendai Asian CORE, “Protein design from scratch,” 岡崎カンファレンスセンター(岡崎市), 2015 年 1 月 16 日.

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A),「改造して理解するモータータンパク質 F₁-ATPase の動作原理」古賀信康 (2015 年–2019 年).

科学技術振興機構さきがけ研究,「細胞機能の制御・設計に向けたアロステリックタンパク質の人工設計」古賀信康 (2014 年–2017 年).

日本学術振興会海外特別研究員,「タンパク質分子構造の理論研究: 構造変化する機能性タンパク質のデザイン」古賀信康 (2007 年–2009 年).

日本学術振興会特別研究員 DC1,「タンパク質機能調節の分子機構の理論研究: 構造の柔らかさとアロステリック効果」古賀信康 (2003 年–2006 年).

C) 研究活動の課題と展望

2014年4月に着任し、計算機および生化学実験両方を用いてタンパク質分子をデザインする研究グループをスタートさせた。望みの機能を持つタンパク質分子を自在にデザインするための手法の確立を目指して、タンパク質分子の構造と機能を完全にゼロからデザインすること、進化の産物である自然界のタンパク質を大きく改造すること、これら2本柱で研究を進める。計算機および生化学実験のための準備は整ってきたので、来年度からは計算機デザインと生化学実験のサイクルをいかに多く回すかが重要となる。

石 崎 章 仁 (特任准教授 (若手独立フェロー))(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) シングレットフィッシュンは一つの一重項励起状態から二つの三重項励起状態が生じる過程でありペンタセンなどの有機結晶で観測されており、有機太陽電池の光電変換効率を向上させる新たな指針の一つとして注目されている。数百ピコ秒程度でフィッシュンが起こる分子系が存在する一方、ペンタセンやその誘導体のいくつかでは数百フェムト秒程度で起こることが分光実験によって示されている。多くの研究グループが実験、理論の両面から研究を進めているが、フィッシュンの反応速度を支配する機構の詳細は現状では未解明である。本研究では、電子移動を記述する理論モデルを基にフィッシュンのハミルトニアンを構築し量子ダイナミクス理論に基づいてフィッシュン過程のダイナミクスを計算した。本研究の理論モデルは文献の分光実験で得られた数種類のペンタセン誘導体における反応速度を再現することができた。このモデルに基づき、一重項励起状態と三重項励起状態間のエネルギーギャップ、電荷移動状態のエネルギーの値がどのような条件であるときに超高速のフィッシュンが実現し得るのかを検討し、自由エネルギー曲面の解析によってフィッシュンの反応速度、ダイナミクスにおける電子励起状態のエネルギー依存性について議論した。
- b) 光合成光捕集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・環境応答性を説明できない。本プロジェクトでは光合成エネルギー移動過程の環境応答性を生み出す物理化学機構を明らかにすべく、超高速分光と単一分子分光の実験のグループと共同で色素タンパク質複合体のコンフォメーション変化とその原因、またコンフォメーション変化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している。

B-1) 学術論文

- D. M. MONAHAN, L. V. WHALEY-MAYDA, A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING**, "Influence of Weak Vibrational-Electronic Couplings on 2D Electronic Spectra and Inter-Site Coherence in Weakly Coupled Photosynthetic Complexes," *J. Chem. Phys.* **143**, 065101 (11 pages) (2015).
- Y. FUJIIHASHI, G. R. FLMIENG and A. ISHIZAKI**, "Impact of Environmentally Induced Fluctuations on Quantum Mechanically Mixed Electronic and Vibrational Pigment States in Photosynthetic Energy Transfer and 2D Electronic Spectra," *J. Chem. Phys.* **142**, 212403 (12 pages) (2015). (Invited)

B-2) 国際会議のプロシーディングス

D. M. MONAHAN, L. V. WHALEY-MAYDA, A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING, “Interpreting Oscillations in Numerically Exact Simulations of 2D Electronic Spectra,” *Ultrafast Phenomena XIX*, 553–556 (2015).

B-3) 総説, 著書

石崎章仁, 「新著紹介, K. A. Dill and S. Bromberg, *Molecular Driving Forces; Statistical Thermodynamics in Chemistry, Physics, Biology, and Nanoscience*, Second Edition (Garland Science, London and New York, 2011)」, *日本物理学会誌* **70** (12), p. 946 (2015).

B-4) 招待講演

石崎章仁, 「凝縮相量子ダイナミクスの理論とその光合成初期過程への展開」, 東京大学物性科学研究所, 柏市, 2015年12月.

A. ISHIZAKI, “Impacts of environmentally induced fluctuations on quantum mixtures in energy/charge transfer reactions and 2D electronic spectra,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu (U.S.A.), December 2015.

A. ISHIZAKI, “Non-Markovian quantum dynamical aspects in photosynthetic light harvesting systems,” CECAM Workshop 2015: Open Quantum Systems Computational Methods, Hong-Kong (China), December 2015.

石崎章仁, 「光合成光捕集系における電子励起エネルギー移動: 光学応答と量子動力学」, 立命館大学, 大津市, 2015年11月.

A. ISHIZAKI, “Title: N/A,” EMN Meeting on Ultrafast Research: Energy Material Nanotechnology, Las Vegas (U.S.A.), November 2015 (スケジュールの不都合により辞退)

石崎章仁, 「実時間量子散逸系の理論とその光合成初期過程への展開」, 第9回物性科学領域横断研究会: 凝縮系科学の最前線, 東京大学, 東京都文京区, 2015年11月.

A. ISHIZAKI, “Influences of quantum mechanically mixed electronic and vibrational pigment states in photosynthetic energy transfer and 2D electronic spectra,” The 1st Mueunjae Symposium on “Chemistry & Light,” Pohang University of Science and Technology, Pohang (Korea), August 2015.

石崎章仁, 「高速レーザー分光と量子動力学理論で探る光合成捕集系の電荷 / エネルギー移動ダイナミクス」, 日本学術振興会 181 委員会研究会「生命革新機能と分子複合技術——生物の驚異的機能は人工的にできるのか?」, 大阪大学, 豊中市, 2015年7月.

A. ISHIZAKI, “Impacts of Environmentally Induced Fluctuations on Quantum Mixing in Energy/Charge Transfer Reactions and 2D Electronic Spectra,” The 15th International Congress of Quantum Chemistry (ICQC) Satellite Meeting “Recent Advances in Quantum Dynamics and Thermodynamics of Complex Systems,” Peking University, Beijing (China), June 2015.

A. ISHIZAKI, “Impacts of environmentally induced fluctuations on quantum mechanical mixtures in energy/charge transfers and 2D electronic spectra,” The 3rd Workshop on Coherent Energy Transport and Optimization in Photosynthesis, Nanyang Executive Centre, Singapore, May 2015.

A. ISHIZAKI, “The primary steps of photosynthesis explored with laser spectroscopic experiment & quantum dynamic theories,” The Lee Group, Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon (Korea), April 2015.

A. ISHIZAKI, “Impacts of environmentally induced fluctuations on quantum mechanical mixtures in energy/charge transfers and 2D electronic spectra,” The Schlau-Cohen Group, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (U.S.A.), April 2015.

A. ISHIZAKI, “Impact of Environmentally Induced Fluctuations on Quantum Mechanically Mixed Electronic and Vibrational States in Photosynthetic Energy Transfer and 2D Electronic Spectra,” Asian Academic Seminar 2015, Kolkata (India), March 2015.

A. ISHIZAKI, “The Primary Steps of Photosynthesis Explored with Nonlinear Laser Spectroscopic Experiments and Quantum Dynamics Theories,” 名古屋大学リポート分子科学研究所研修“New Research Frontier of Molecular Science; Harmonic Cooperation between Theory and Experiment,” Okazaki (Japan), January 2015.

A. ISHIZAKI, “Quantum Dynamical Aspects in Photosynthetic Energy Transfer,” The Second China-Japan-Korea tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry (CJK-WTCC-II), Kobe (Japan), January 2015.

B-6) 受賞，表彰

石崎章仁, 第10回凝縮系科学賞 (2015).

石崎章仁, 日本物理学会第10回若手奨励賞 (2015).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

45th World Chemistry Congress of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC-2015) 組織委員・物理化学 (2015).

第3回NINS Colloquium 「自然科学の将来像」運営組織委員 (2014).

NTU-IMS Faculty Exchange Meeting 世話人 (2014).

第22回化学ソルベール会議, scientific secretary (2010).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術政策研究所科学技術動向研究センター, 専門調査員 (2015).

その他

The Netherlands Foundation for Fundamental Research on Matter, external reviewer (2013,2015).

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

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).

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

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

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

C) 研究活動の課題と展望

2008年より開始した光合成エネルギー移動の量子ダイナミクス理論のプロジェクトも収束しつつあり,本年より有機分子結晶におけるシングレットフィッション過程の理論解析など光合成エネルギー移動の理解に基づいた分子デバイス研究へと新たな展開を試みている。また,自然科学として当面の大きな課題は光合成光捕獲系が示す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にある。多重の階層を跨ぐかもしれない問題の複雑さと現在の研究グループの小ささを鑑みて,この数年は将来の詳細かつ大規模な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。

鹿 野 豊 (特任准教授 (若手独立フェロー))(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) 固体中の準粒子ダイナミクス
- b) 振動基底状態を用いた量子基礎論
- 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) 光と固体の相互作用により, 固体中に起こる光反応の結果として様々な準粒子ダイナミクスを解析することが出来る。電子とホールからなる励起子や固体中の整列した原子の集団振動であるフォノンの量子ダイナミクスを解析する実験系の提案とその解析に着手した。中でも超短パルスを用いたコヒーレント振動状態の生成理論に関して, パルス幅の影響を考慮した理論体系を構築することに成功した。
- b) 原子・分子での振動基底状態の実現はサイドバンド冷却と呼ばれるレーザー冷却技術を用いて実現することが出来る。しかし, 物理系のスケールが大きくなるとサイドバンド冷却限界の上昇により, 振動基底状態の実現が出来なくなる。そこで, 共振器内に物理系を結合させることにより冷却ダイナミクスの変化が起こり, その変化を解析することによりサイドバンド冷却限界を超えた冷却領域が実現する。そのような冷却方法の開発およびマクロ量子系での基礎理論を構築する研究に着手した。
- 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た方法論を提示した。
- d) 熱力学と統計力学はどちらもマクロな物理を取り扱う理論であるがその対応関係は明確になっていなかった。そこで, 平衡状態において情報科学的見地を用いて操作論的に統計力学を定義し直し, もともと操作論的に定義されてきた熱力学との対応関係を情報理論的エントロピーを用いて明らかにした。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

A. HOSOYA, K. MARUYAMA and Y. SHIKANO, “Operational Derivation of Boltzmann Distribution with Maxwell’s Demon Model,” *Sci. Rep.* **5**, 17011 (9 pages) (2015).

K. G. NAKAMURA, Y. SHIKANO and Y. KAYANUMA, “Influence of Pulse Width and Detuning on Coherent Phonon Generation,” *Phys. Rev. B* **92**, 144304 (7 pages) (2015).

G. DI MOLFETTA, L. HONTER, B. B. LUO, T. WADA and Y. SHIKANO, “Erratum to: Massless Dirac Equation from Fibonacci Discrete-Time Quantum Walk,” *Quantum Stud.: Math. Found.* **2**, 253–254 (2015).

G. DI MOLFETTA, L. HONTER, B. B. LUO, T. WADA and Y. SHIKANO, “Massless Dirac Equation from Fibonacci Discrete-Time Quantum Walk,” *Quantum Stud.: Math. Found.* **2**, 243–252 (2015).

Y. TUREK, H. KOBAYASHI, T. AKUTSU, C. -P. SUN and Y. SHIKANO, “Post-Selected von Neumann Measurement with Hermite–Gaussian and Laguerre–Gaussian Pointer States,” *New J. Phys.* **17**, 083029 (17 pages) (2015).

Y. TUREK, W. MAIMAITI, Y. SHIKANO, C.-P. SUN and M. AL-AMRI, “Advantages of Nonclassical Pointer States in Postselected Weak Measurements,” *Phys. Rev. A* **92**, 022109 (8 pages) (2015).

S. GOTO, “Legendre Submanifolds in Contact Manifolds as Attractors and Geometric Nonequilibrium Thermodynamics,” *J. Math. Phys.* **56**, 073301 (30 pages) (2015).

B-3) 総説，著書

Y. SHIKANO, “These from Bits,” in *It From Bit or Bit From It?* Chapter **10**, 113–118 (2015).

B-4) 招待講演

Y. SHIKANO, “On Lesson from Material Databases,” Pacificchem 2015 symposium on “Machine Learning Meets First-Principles Simulation for Materials Discovery,” Hawaii Convention Center, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

Y. SHIKANO, “Visualizing a quantum state,” International Conference on Quantum Foundations 2015 (ICQF15), National Institute of Technology, Patna (India), December 2015 (VISA申請不備のためキャンセル)

Y. SHIKANO, “Visualizing a quantum state,” 17th SPVM National Physics Conference, Cavite State University, Indang (Philippines), October 2015.

鹿野 豊, 「量子動力学シミュレーション」2015年度日本数学会秋季総合分科会「量子ウォークと関連する話題」(応用数学分科会スペシャルセッション) 京都産業大学, 京都, 2015年9月.

鹿野 豊, 「弱測定による量子現象の可視化」東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究「量子測定の物理と情報通信」第1回研究会, 東北大学電気通信研究所, 仙台, 2015年9月.

Y. SHIKANO, “Lesson from Activities of Gender Equality Promotion by the Physical Society of Japan (JPS),” Association of Asia Pacific Physics Society—Women in Physics Workshop 2015 (AAPPS workshop 2015), Sofitel Ambassador Hotel, Seoul (South Korea), August 2015.

鹿野 豊, 「量子ウォークにおける確率」科学における確率, 統計数理研究所, 立川, 2015年7月.

Y. SHIKANO, “Toward Quantum Phononics—As an example of coherent phonon in diamond—,” The 3rd Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (AWEST2015), Awaji Yumebutai International Conference Center, Awaji (Japan), June 2015.

Y. SHIKANO, “Introduction to Discrete-Time Quantum Walk,” Symposium on Computing Science, Mindanao State University, Iligan Institute of Technology (MSU-IIT), Iligan (Philippines), May 2015.

Y. SHIKANO, “Statistical analysis on Complex systems (Lectures),” Tropical School and Workshop on Analytic and Computational Methods for Complex Systems: The Case of Polymer Conformations, Research Center for Theoretical Physics, Central Visayan Institute Foundation, Jagna (Philippines), May 2015.

Y. SHIKANO, “Deformed Statistical Mechanics,” Tropical School and Workshop on Analytic and Computational Methods for Complex Systems: The Case of Polymer Conformations, Research Center for Theoretical Physics, Central Visayan Institute Foundation, Jagna (Philippines), May 2015.

鹿野 豊,「ダイヤモンド窒素格子欠陥中の電子スピンを用いた計測手法」第70回日本物理学会年次大会「スピン分光法の最近の現状と展望」(領域3,領域7,領域5)早稲田大学早稲田キャンパス,東京,2015年3月.

鹿野 豊,“Visualizing Quantum Nature,” Symposium on Quantum Fields in Dynamical Nature, on the occasion of Professor Izumi Ojima’s retirement, 京都大学北部キャンパス北部総合教育研究棟内益川ホール, 京都, 2015年3月.

鹿野 豊,「実験家の協働で見えてきた統計的考え方の重要性と期待」第9回日本統計学会春季集会, 明治大学中野キャンパス, 東京, 2015年3月.

鹿野 豊,「量子計算機の現状と展望」Small-workshop on Communications between Academia and Industry for Security (SCAIS), 九州大学西新プラザ, 福岡, 2015年1月.

B-6) 受賞, 表彰

鹿野 豊, 平成25年度公益財団法人光科学技術研究振興財団研究表彰 (2014).

Y. SHIKANO, 2013 Quantum Information Processing Top Reviewers 受賞 (2014).

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

学協会役員等

電子情報通信学会量子情報技術時限研究専門委員会委員 (2014–).

日本物理学会男女共同参画推進委員会委員 (2014–).

学会の組織委員等

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 (2007).

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).

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 (2014–).

学会誌編集委員

Scientific Reports, Editorial Board Member (2015–).

Advances in Mathematical Physics, Special Issue “The Theory of Quantum Simulation, Quantum Dynamics, and Quantum Walks,” Guest Editor (2014).

Frontier in Mathematical Physics, Review Editor (2013–).

Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, Special Issue “Theoretical and Mathematical Aspects of the Discrete Time Quantum Walk,” Guest Chief-Editor (2013).

Quantum Information Processing, Special Issue on Quantum Walk, Guest Editor (2012).

その他

総合研究大学院大学先導的共同研究企画ワーキンググループ委員 (2015–).

青森県立三本木高等学校出前授業「どうやって安全に通信しようか?」(2015).

橘学苑高等学校進路懇談会 (2014).

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).

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

B-8) 大学での講義, 客員

東京工業大学応用セラミック研究所, 客員准教授, 2015年4月–.

チャップマン大学, 客員助教授, 2011年11月–.

B-10) 競争的資金

大幸財団, 「量子動力学シミュレータの原理の理論的探究」, 鹿野 豊 (2014年–2015年).

科研費特別研究員奨励費, 「時間対称化された量子力学における弱値と文脈解釈による真値についての認識論的研究」, 杉尾 一 (2013年–2015年).

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–2015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

分子科学研究所着任以前までに研究を行ってきた量子情報科学の一分野である量子測定理論や量子基礎論ではイメージング科学との融合により研究テーマとして発展した部分はある。しかし, 分子科学研究所着任以後に始めた振動状態に関する研究テーマに関しては結果が出始めているものの, 本格的な軌道にのせることは大変厳しい状況である。特に, 日常的に議論を行うために所内において理論と実験の協奏的關係を構築し, 分子科学研究所の基礎である振動状態分光に関する知見を取り込む必要性がある。また, 研究グループとしての研究環境を向上するためにグループメンバーを増やすことに努めインターンシップの学生などを確保してきたが, 数ヶ月単位の滞在では新しい研究テーマを展開するには短すぎる期間である。現在の研究グループの状況を踏まえ, グループリーダー鹿野の残された在任期間の中で恒常的な研究活動を維持・発展するための制度的・構造的欠陥を克服する戦略と実行力が現在の課題である。

小 林 玄 器 (特任准教授 (若手独立フェロー))(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, 蓄電・発電デバイス

A-2) 研究課題:

- a) H^- 導電性酸水素化物の物質探索
- b) H^- のイオン導電現象を利用した新規イオニクスデバイスの創成
- c) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 当グループがこれまでおこなってきた H^- 導電体 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$ の研究から得られた知見を基に物質探索を進め, 新たに $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ と Ba_2ScHO_3 の合成に成功した。 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ は, $300\text{ }^\circ\text{C}$ で $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える極めて高い H^- 導電特性を示した。一方, Ba_2ScHO_3 は, これまで報告された酸水素化物とは異なる H^- の配位環境をとることが分かり, 今後の酸水素化物の物質設計に資する固体化学的に有益な知見を得た。
- b) $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1+x+y}\text{O}_{3-y}$ が全固体電池の固体電解質として利用できることを明らかにした。また, 水素透過性の Pd を電極に用いた固体電池の電気化学測定から $\text{H}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^-$ の反応が Pd 電極で可逆的に進行することを確認した。
- c) 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。

B-1) 学術論文

S. TSUSHIMA, W. HUNG, P. DEEVANHXAY G. KOBAYASHI, R. KANNO and S. HIRAI*, "In Situ X-Ray Visualization of the Lithiation Process in a Porous Graphite Electrode in an Operating Li-Ion Cell," *ChemElectroChem* **2**, 1535–1540 (2015).
R. SAKUMA, H. HASHIMOTO, G. KOBAYASHI, T. FUJII, M. NAKANISHI, R. KANNO, M. TAKANO and J. TAKADA*, "High-Rate Performance of Bacterial Iron-Oxide Electrode Material for Lithium-Ion Battery," *Mater. Lett.* **139**, 414–417 (2015).

B-4) 招待講演

G. KOBAYASHI, "Hydride Conduction in Oxyhydrides," 20th International Conference on Solid State Ionics, Keystone (U.S.A.), June 2015.

B-5) 特許出願

特願 2015-228680, 「ヒドリドイオン導電体およびその製造方法」小林玄器, 渡邊明尋, 菅野了次, 平山雅章(自然科学研究機構, 東京工業大学) 2015 年.

B-6) 受賞, 表彰

G. KOBAYASHI, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2009, Best Poster Award (2009).

G. KOBAYASHI, The American Ceramics Society Spriggs Phase Equilibria Award (2010).

小林玄器, 手島精一記念研究賞(博士論文賞)(2011).

橋本英樹, 小林玄器, 鈴木智子, 第三回ネイチャー・インダストリー・アワード特別賞 (2014).

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).

第56回電池討論会実行委員 (2015).

B-8) 大学での講義, 客員

東京理科大学理学部, 集中講義「特別研究」2015年10月3日.

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).

科研費若手研究(A), 「新規イオニクスデバイスの開発に向けたヒドリド導電性物質の探索」小林玄器 (2015年–2018年).

C) 研究活動の課題と展望

H⁻ 導電性酸水素化物の物質探索および新規イオニクスデバイスの創製(研究課題 a), b))

着任時から一貫して取り組んできたH⁻ 導電性酸水素化物の物質探索については, Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} の合成に成功したことで大きく進展した。Ba₂LiH_{3-2x}O_{1+x} が 300–400 °C で示すH⁻ 導電特性($\sigma \geq 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)は, プロトン(H⁺)による従来の水素のイオン輸送では達成できなかった特性である。プロトン(H⁺)による水素のイオン伝導では, 水または酸化物イオンとの結合を介してH⁺ が伝導するため, 水を固体内に結晶水として留めることができない, またはH–O 結合の束縛が強いなどの理由から, 中温域(200–400 °C)で優れた導電特性が得られない。これに対し, H⁻ は固体内を単独でホッピング伝導できるため, この温度域で高い導電率が得られた可能性がある。今後は, これまで得られた知見を基に, 更なる導電率の向上を目指して物質探索を継続する。また, 物質探索と並行してH⁻ のイオン導電機構や拡散係数などを明らかにし, 組成・構造・物性の関連性をより詳細に解明することで, H⁻ 導電体の研究を固体イオニクスの新たな研究分野として確立・体系化したい。

H⁻ のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては, 実際に, 合成した酸水素化物を固体電解質に用いた固体電池を作製し, H₂ ガスを活物質としたH⁻/H₂ の酸化還元反応を観測した。今後は, 新しい発電・蓄電デバイスの創成を目的として, 正極側の反応を検討したい。また, これまで合成した酸水素化物の熱的・電氣的安定性を調べ, 電池材料としての可能性を多角的に検証する。

電極 / 電解質界面の制御(研究課題 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、研究課題 b) の新規イオニクスデバイスの創成にフィードバックする。

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。本年はより高密度のキャリア注入を実現するため、イオン液体を用いた電気化学的ドーピングを試みることで、EDL (Electric Double Layer Transistor) としての両極性動作を確認することが出来た。EDLTを用いると、これまで困難であったp型領域でのホール効果測定が可能となり、その結果有機モット絶縁体において初めてフェルミアーク由来と思われる輸送現象を観測することに成功した。
- b) 上記モット絶縁体のモットハバードギャップを歪みや静電キャリアドーピングで小さくしていくと、低温において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、これにゲート電圧を印加することによって、有機トランジスタにおける世界初の電界誘起超伝導を実現した。具体的には、基板としてひっぱり歪み効果の小さいNb-doped SrTiO₃を選択し、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、電子相がちょうど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。このような超伝導トランジスタに、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することが可能となった。本年はこうした光制御型超伝導トランジスタのn型領域への拡張を行った。
- 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

Z. QIU, M. URUICHI, D. HOU, K. UCHIDA, H. M. YAMAMOTO and E. SAITOH, “Spin-Current Injection and Detection in κ -(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br,” *AIP Adv.* **5**, 057167 (7 pages) (2015).

M. SUDA, R. KATO and H. M. YAMAMOTO, “Light-Induced Superconductivity Using a Photo-Active Electric Double Layer,” *Science* **347**, 743–746 (2015).

B-3) 総説，著書

山本浩史，須田理行，「光でオン・オフ可能な超伝導スイッチの開発」*自動車技術* **69(9)**, 114–115 (2015).

山本浩史，「電界誘起相転移」*分子性物質の物理*，朝倉書店，第5章，103–125 ページ (2015).

山本浩史，須田理行，「物理科学，この1年：世界初の有機超伝導トランジスター」*パリティ* **30**, 23–25 (2015).

J. MANNHART, H. HILGENKAMP and H. M. YAMAMOTO, “Thee-Terminal Device,” in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Saleem Hashmi, Ed. (2015).

B-4) 招待講演

H. M. YAMAMOTO, “Switching of organic superconductivity by electric-field, strain, and light,” Pacificchem2015, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Sheathed Nanowires Aligned by Crystallographic Periodicity,” 3CG, Hong Kong (China), December 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Field-/Light-induced Phase Transitions in organic FET interfaces,” WPOO3-2015, Okazaki (Japan), December 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Phase-transition Transistors Based on Organic Materials,” Molecular Designs for Advanced Materials: Workshop and Conference, Chiang Mai (Thailand), November 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Photo-Induced Superconductivity Observed at Organic Field-Effect-Transistor Interface,” ISS2015, Tokyo (Japan), November 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Phase-Transition Transistors with Strongly-Correlated Electrons,” ISCOM2015, Munich (Germany), September 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Thin-Film Single Crystals for Organic Superconducting Transistor,” ICCOSS2015, Niigata (Japan), June 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Field-induced superconductivity in an organic FET,” EM-NANO2015, Niigata (Japan), June 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Light-induced superconductivity using photo-active electric double layer,” Asian Academic Seminar 2015, Kolkata (India), March 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Organic Field-Effect-Transistors with Light-Tunable Superconducting Channel,” PACCON2015, Bangkok (Thailand), January 2015.

H. M. YAMAMOTO, “Switching of organic superconductivity by electric-field, strain, and light,” AIMR seminar, Sendai (Japan), November 2015.

山本浩史，「強相関有機デバイスをを用いた物性物理とエレクトロニクス」応物教室談話会，名古屋大学，名古屋，2015年10月。

H. M. YAMAMOTO, “Field-, Strain-, and Light-induced Superconductivity in Organic FETs,” Seminar in Max Plank Institute Stuttgart, Stuttgart (Germany), September 2015.

山本浩史,「有機相転移トランジスタと強相関物性物理」物性夏の学校, 岐阜, 2015年 7月.

山本浩史,「光で超伝導を操る分子システムの開発」分子システム研究会, 2015年 5月.

山本浩史,「有機 Mott 絶縁体の FET 構造による電子相制御」物理学会, 早稲田大学, 東京, 2015年 3月.

山本浩史,「強相関電子材料を用いた有機エレクトロニクス」九大 OPERA セミナー, 福岡, 2015年 2月.

山本浩史,「有機強相関トランジスタによる物性科学」東北大学理学部物理学科コロキウム, 仙台, 2015年 1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

日本化学会東海支部常任幹事 (2015-).

日本化学会プログラム編集委員幹事 (2013).

日本化学会物理化学ディビジョン幹事 (2014-).

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-).

日本学術振興会情報科学用有機材料第 142 委員会 B 部会主査 (2014-).

学会の組織委員等

アジア科学セミナー組織委員 (2014-2015).

総研大アジア冬の学校実行委員 (2015).

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

名古屋大学大学院工学研究科,「応用物理量子物性」2015年 10月.

東京工業大学大学院総合理工学研究科,「半導体電子物性」2015年 10月-2016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-.

東北大学大学院理学系研究科,「強相関電子物理学特論」2015年 11月.

東北大学大学院理学系研究科, 委嘱教授, 2015年 4月-.

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究(公募研究)「 π 電子系強相関物質を用いた歪み制御型相転移デバイスの開発」須田理行(2015年–2017年).

科研費若手研究(B)「有機単分子膜モットFETの開発」須田理行(2013年–2015年).

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 ~ 2015 年 3 月 31 日) *

A-1) 専門領域：錯体化学，有機金属化学

A-2) 研究課題：

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体の創成と性状解明
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成と性状解明
- c) 高反応性パラジウム錯体およびパラジウムクラスターの反応性解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 一次元金属鎖サンドイッチ錯体のオリゴマーサイズへの展開：オリゴマーサイズのサンドイッチ構造の構築を達成。
- b) 二次元金属シートサンドイッチ錯体の創成展開：パラジウムシート配位サイトにおけるベンゼンおよびナフタレンの安定バインド様式を解明。
- c) パラジウムクラスターの不飽和基質バインド様式と原理を解明：ヘテロ芳香族化合物に対する二核配位様式を解明。

B-1) 学術論文

K. YAMAMOTO, M. TERAMOTO, K. USUI and T. MURAHASHI, “Anti Dinuclear Adducts of Cycloheptatriene and Cycloheptatrienyl Ligands: Anti-[Pd₂(μ-C₇H₈)(PPh₃)₄][BF₄]₂ and anti-[M₂(μ-C₇H₇)(PPh₃)₄][BF₄] (M = Pd, Pt),” *J. Organomet. Chem.* **784**, 97–102 (2015).

Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. YAMAMOTO, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI, “Modulation of Benzene or Naphthalene Binding to Palladium Cluster Sites by the Backside-Ligand Effect,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 2482–2486 (2015).

S. HORIUCHI, Y. TACHIBANA, M. YAMASHITA, K. YAMAMOTO, K. MASAI, K. TAKASE, T. MATSUTANI, S. KAWAMATA, Y. KURASHIGE, T. YANAI and T. MURAHASHI, “Multinuclear Metal-Binding Ability of a Carotene,” *Nat. Commun.* **6**, 6742 (2015).

K. YAMAMOTO, Y. ISHIKAWA, S. KIMURA, K. TAKASE and T. MURAHASHI, “Dinuclear Palladium(I) Sandwich Complexes of Furan and Toluene,” *C. R. Chim.* **18**, 785–789 (2015).

B-4) 招待講演

T. MURAHASHI, “Chemistry of Multinuclear Sandwich Complexes,” Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON 2015), Bangkok (Thailand), January 2015.

T. MURAHASHI, “Metal Assembly in Organometallic Sandwich Frameworks,” 10th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Fuzhou (China), October 2015.

T. MURAHASHI, “Multinuclear Sandwich Complexes Containing Extended π-Conjugated Hydrocarbon Ligands,” PACIFICHEM 2015, Honolulu (U.S.A.), December 2015.

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).

村橋哲郎, JST - さきがけ The Chemical Conversion of Light Energy Prize (2014).

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 (2012–2014).

錯体化学会副事務局長 (2012–2015).

錯体化学会理事 (2012–2014).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (2009–2010, 2012–2013).

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究(公募研究)「 π -電子空間における金属原子集合体の形成と構造制御」村橋哲郎 (2005年).

科研費若手研究(B)「シート状2次元パラジウム骨格を持つ有機パラジウム錯体の創製」村橋哲郎 (2005年–2006年).

大阪大学 FRC 若手研究者育成プログラム「サンドイッチ型二次元単層金属シート化合物の創出」村橋哲郎 (2005年).

科学技術振興機構さきがけ研究「炭素鋳型法による低次元性ナノ金属集合体のビルドアップ型創製」村橋哲郎 (2005年–2009年).

科研費特定領域研究(計画研究)「遷移金属多核錯体の高精度金属核配列制御」村橋哲郎 (2006年–2009年).

科研費若手研究(B)「メタロセン型パラジウムクラスター分子の創製および反応性」村橋哲郎 (2007年–2008年).

住友財団基礎科学助成「拡張 π -共役炭素間に固定された多核金属種の動的集合性及び反応性の解明」村橋哲郎 (2009年–2010年).

科学技術振興機構さきがけ研究「光化学的手法による天然有機色素の金属バインディング機能創出」村橋哲郎 (2010年–2013年).

科研費挑戦的萌芽研究「メタロセン型異種混合金属クラスターの創製」村橋哲郎 (2011年–2012年).

徳山科学技術振興財団研究助成「メタロセン型後周期遷移金属クラスター触媒の開発」村橋哲郎 (2012年–2013年).

科研費若手研究(A)「後周期遷移金属を用いたメタロセノイドクラスターの創製と反応解明」村橋哲郎 (2012年–2014年).

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).

科研費基盤研究(B)「サンドイッチ構造を基盤とする金属シートクラスターの創成」村橋哲郎 (2015年–2017年).

科研費挑戦的萌芽研究「バイメタリック金属クラスターの一原子金属配列制御と金属交換」村橋哲郎 (2015年–2016年).

C) 研究活動の課題と展望

我々の研究グループでは、新有機金属化合物群の実証・創成研究、および反応活性遷移金属錯体の反応機構の解明を主体とする研究を進めている。については、独自の分子設計指針に基づいて研究を展開しており、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, *Nat. Commun.* 2015 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。2015年度にオリゴマーサイズの構築にも成功しており、今後も合成研究をさらに展開していくことにより、多核サンドイッチ化合物の一般性を確立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化学的性質を明らかにしており、興味深い動的構造変化、光応答性、レドックス応答性等を明らかにしている(*Nat. Chem.* 2012 など)。引き続きその全貌を明らかにしていく。また、については、均一系で取り扱うことのできる反応活性Pd-Pd結合錯体を合成することに成功しており、その反応機構についての研究を進めている。特に、ここ数年は、アレーン類やヘテロアレーン類とパラジウムクラスターとの配位結合様式および変換パターンの解明を進めている。パラジウムとアレーン類との結合相互作用は弱いため、これまでその配位結合様式は詳しく理解されていなかったが、これを初めて詳細に解明することに成功している。アレーン類の二核付加反応や三核シートおよび四核シート上でのアレーンバインド様式等を明らかにしている(*J. Am. Chem. Soc.* 2011, *Angew. Chem.* 2015 など)。

*) 2015 年 4 月 1 日東京工業大学大学院理工学研究科教授

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) フラーレン類やカーボンナノチューブの芳香族性は未だよく理解されておらず、理論家の間でも議論の対象となっている。実験的には、NMR の遮蔽効果が環電流の合計としての情報を与える。C₆₀ の場合、He や Xe 原子、水素や水分子を中心に置いた内包フルラーレンが知られており、それらの NMR が溶液中で測定されている。例えば、H₂@C₆₀ の ¹H NMR では、-1.44 ppm にシングレットが観測されているが、これは溶液中の水素分子と比較して 5.98 ppm も高磁場シフトしている。[n] シクロパラフェニレン (CPP) はナノフープと呼ばれ、アームチェア型カーボンナノチューブの最小モデルであり、C₆₀ には [5]CPP の構造が含まれている。CPP の環中心における遮蔽効果は、CPP の芳香族性を判断するよい指標となりうる。フルラーレンと異なり、CPP 環内に原子や小さな分子をとどめておくことは困難である。そのため、環中心近くに共有結合によってつながれたグループをもつ誘導体を設計する必要がある。この目的のために、[8]CPP の誘導体である 3 種のテトラシクロ (2,7- カルバゾール) 合成した。一つの化合物は、隣り合ったアンチ型カルバゾールの間に 5,5- ジメチルノナンが架橋されており、共有結合によりつながれたメタンブローブとして利用することができる。環中心近くに固定されたメチル基は、ローカル環電流によって強く遮蔽されており、¹H NMR で -2.70 ppm にシングレットを示した。次に DFT の NMR 計算によって得られた nucleus-independent chemical shift (NICS) 値を用い、ローカル環電流とナノフープ全体を巡るグローバル環電流をそれぞれ可視化した。ローカル環電流によりナノフープ環内は完全にジアトロピックとなり、パラトロピック領域は環外のみが存在する。また、[5]CPP から [7]CPP ではパラトロピックのグローバル環電流が生じ、[8]CPP 以上ではほとんど発生しないことが分かった (論文投稿中)。

B-1) 学術論文

F. ANGER, H. GLOWATZKI, A. FRANCO-CAÑELLAS, C. BÜRKER, A. GERLACH, R. SCHOLZ, Y. SAKAMOTO, T. SUZUKI, N. KOCH and F. SCHREIBER, "Interface Dipole and Growth Mode of Partially and Fully Fluorinated Rubrene on Au(111) and Ag(111)," *J. Phys. Chem. C* **119**, 6769–6776 (2015).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(B),「チューブ状多環芳香族炭化水素の合成」阪元洋一 (2006年–2007年).

C) 研究活動の課題と展望

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