

## 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力科学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Vol.1，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 6<sup>th</sup> 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しきい値近傍で極端に増大する現象を発見し, 紫外磁気円二色性光電子顕微鏡を世界に先駆けて開発し, さらに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. KOBAYASHII**, “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  $\pi$ -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. KAWANOIE 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YNAMICS研究」中村敏和 (2008年–2011年).

科研費特定領域研究「100テスラ領域の強磁場スピン科学」(公募研究)「シアノバクテリア由来光化学II複合体の高磁場ESRによる研究」中村敏和 (2008年–2009年).

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

科研費挑戦的萌芽研究，「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YNAMICS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YNAMICS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YNAMICS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，ルブレン単結晶表面上に，ルブレンを超低速蒸着（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（FeCl<sub>3</sub>）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ン単結晶において，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 cm<sup>2</sup>/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<sup>+</sup>p-Homojunction Organic Photovoltaic Cells," *Org. Electron.* **27**, 151–154 (2015).

**F. BUSSOLOTTI, J. YANG, M. HIRAMOTO, T. KAJI, S. KERA and N. UENO**, "Direct Detection of Density of Gap States in C<sub>60</sub> 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,” 3<sup>rd</sup> 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 37<sup>th</sup> 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 40<sup>th</sup> 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 6<sup>th</sup> 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自の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<sup>+</sup>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 cm<sup>2</sup>/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)，CO<sub>2</sub>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**, “ $\pi$ -Conjugated Microporous Polymer Films: Designed Synthesis, Conducting Properties and Photoenergy Conversions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **54**, 13594–13598 (2015). (Hot Paper)

**X. CHEN, M. ADDICOAT, 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. ADDICOAT, 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  $\pi$ -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**, “ $\pi$ -Electronic Covalent Organic Framework Catalyst:  $\pi$ -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  $\pi$ -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 7<sup>th</sup> 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 2<sup>nd</sup> International Symposium on Aggregation-Induced Emission, Guangzhou (China), May 2015.
- D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” The 13<sup>th</sup> International Conference on Polymer Advanced Technologies (PAT2015), Hangzhou (China), June 2015.
- D. JIANG**, “Two-Dimensional Polymers and Covalent Organic Frameworks,” 8<sup>th</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2015), Singapore, June–July 2015.
- D. JIANG**, “Conjugated Microporous Polymers,” 8<sup>th</sup> 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,” 250<sup>th</sup> 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,” 1<sup>st</sup> 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,” 1<sup>st</sup> 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  $\pi$ -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 4<sup>th</sup> 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  $\pi$ -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<sup>13</sup>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(Aβ)は、アルツハイマー病の原因分子と考えられており、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 Aβ<sub>40</sub> 会合状態の立体構造解析を、固体 NMR を用いて行ってきた。<sup>13</sup>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、<sup>13</sup>C 同種核間および<sup>13</sup>C-<sup>15</sup>N 異種核関連二次元 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、<sup>13</sup>C 同種核間磁気双極子相互作用に基づく同種核間関連 NMR 法を用いて、隣接分子間の関連信号を観測し、隣接分子間の相対配座の解析を行った。以上の解析から、Aβ<sub>40</sub> 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、その会合体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<sup>13</sup>C 同種核間関連 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関連信号が得られる改良型手法の双方を用いて、スピン拡散時間を变化させた複数のスペクトルを測定した。前者の関連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関連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、より再現性が高い関連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<sup>1</sup>H 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<sub>2</sub> 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)<sub>15</sub> 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**, “<sup>2</sup>H 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- $\beta$  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,” 9<sup>th</sup> 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性タンパク質脂質結合機構の解明」西村勝之 (2010年–2012年).

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

(財)新世代研究所研究助成, 「生体含水試料のための低発熱型新規固体NMR ナノ構造解析法開発」西村勝之 (2005年).

科研費若手研究(B), 「脂質膜結合生理活性ペプチド立体構造解析のための低発熱型固体NMR 測定法開発と適用」西村勝之 (2004年–2005年).

科研費若手研究(B), 「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。