

6. 研究活動の現状

分子科学研究所は、現在、理論・計算分子科学、光分子科学、物質分子科学、生命・錯体分子科学の4つの研究領域とそれらを繋ぐ協奏分子システム研究センターおよび、メゾスコピック計測研究センターで研究基盤を構築している。協奏分子システム研究センターでは、多重の階層を越えて機能する分子システムを構築することを目的とした研究を展開している。メゾスコピック計測研究センターでは、広い時空間領域で階層間のエネルギー・情報の変換を可視化する新しい計測手法の開発を目指す。分子機能の開発と機能を計測する研究を組み合わせることで、分子科学研究所の特徴を活かしつつ、新しい分子科学研究領域の開拓を目指す。また、自然科学研究機構直属の組織「生命創成探究センター」(2018年4月発足)は、岡崎3研究所(基礎生物学研究所、生理学研究所そして分子科学研究所)の研究力を統合した活動を展開している。さらに、極端紫外光研究施設(UVSOR)を始めとする研究施設を擁し、分子の構造と反応と機能についての先鋭的な基礎研究を進め分子の新たな可能性を探っている。

「特別研究部門」では、分子科学分野を世界的に牽引することが期待される卓越教授、および、分子研の共同利用の施設や設備の高度な利用を目指して、所外の研究機関との協定に基づき、クロスアポイントメントによる研究人事を開始した。「社会連携研究部門」では、産学官の連携研究の推進を目指している。ここでは、コンソーシアムを作り所外からのニーズを反映するオープンイノベーションの拠点として研究室を運営している。「小型集積レーザーコンソーシアム」は、平等拓範特任教授をリーダーとして、民間企業を中心に35機関の会員とともに研究を推進している。また、研究施設の高度化などを担う人材として主任研究員の採用を2018年から開始した。これまでの人事制度と併せて、分子研を支える重要な人材を所に迎えることで、研究所のさらなる活性化が期待される。

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
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
2015.9. ～ 2016.8.	2016	207	29
2016.9. ～ 2017.8.	2017	160	31
2017.9. ～ 2018.8.	2018	178	52
2018.9. ～ 2019.8.	2019	214	29
2019.9. ～ 2020.8.	2020	211	44

6-2 メゾスコピック計測研究センター

メゾスコピック計測研究センター（以後「本センター」）は、旧分子制御レーザー開発研究センター（1997年4月設立）からの改組により、2017年4月に設立された。分子科学研究所の研究対象は、広い意味での分子物質であることは設立当初から変わらないが、当初は一つ一つの分子の挙動に重点をおいて注目されていたのが、最近では様々な分子やナノ構造体などがシステムを作って発現する機能・特性の解明と制御、及び新しい機能を持つシステムの構築に重点がシフトしてきている。それによって、分子の物質・エネルギー・情報変換能力を精緻に引き出すことが初めて可能になると考えられる。そのような新しい研究の方向性に対応する一つの方策として、分子科学研究所では2013年4月に協奏分子システム研究センターが設立されたところである。

分子計測の先端的手法では、時間、空間、波長、パワーなどにおいて極限に向かう方向が精力的に推し進められ、大きな成果を上げてきた。そうした手法では、理想化された極限条件下で系に大きなエネルギーの擾乱を与えて素過程の挙動を解析する方法が一般的であった。現在もその方式の重要性に変わりはないが、このような従来型計測法の可能性と限界も少しずつ明らかになってきている。本センターでは、従来の手法とは一線を画した、繊細・広帯域・多次元の計測解析手法で分子システムの挙動・機能のありのままの姿に迫り、また低摂動・超精密制御で新たな量子機能を創出する、革新的実験法の開発が必要という立場をとる。新たな分子能力の創発の現場を、マクロ階層の強靱でロバストな性質と、ミクロ階層の機能に富む特性が絡んだメゾスコピック領域に求め、分子の機能や反応の契機となる過程を明らかにするために、広い時空間領域で階層間のエネルギー・情報の変換を可視化する新発想の計測開発手法を開発する。（ここでいうマクロ、ミクロ、メゾスコピックは、相対的な階層であり、扱う系によって実際のスケールは異なる。また空間だけではなく、時間領域についてもメゾスコピック領域が考えられる。）これらを通じて、分子の素過程が系全体の大域的な機能を生む機構を解明する研究などに主眼を置いて推進する。この目的のために、旧分子制御レーザー開発研究センターの研究業績・資産を引き継ぎながらも、分子科学研究所の基盤となる四つの領域から関連する研究を遂行する研究者の参画を得て、それらをまたぐ領域横断的なセンターとして設置することとした。これにより、同様な組織構成を取った協奏分子システム研究センターとともに、分子物質のシステムとしての挙動・機能を研究する両輪として研究活動を展開することが可能となった。

このような新しい分子計測制御法を開発・利用していくためのセンターとして、2017年4月の発足時に以下の3部門と担当教員を置くこととした。

(1) 物質量子計測研究部門：大森賢治（教授，光分子科学研究領域からの併任），信定克幸（准教授，理論・計算分子科学研究領域からの併任）

(2) 繊細計測研究部門：岡本裕巳（教授・センター長，専任），平等拓範（准教授，専任）

(3) 広帯域相関計測解析研究部門：飯野亮太（教授，生命・錯体分子科学研究領域からの併任），藤 貴夫（准教授，専任）

専任研究グループに所属する助教等のスタッフも本センターの各研究部門に所属する。また、旧分子制御レーザー開発研究センターに所属した技術職員も、引き続き本センターに所属させる。今後分子科学研究所に採用される教授・准教授も、状況に応じて上記のいずれかの部門の専任または併任ポストを占めることが想定されている。それぞれの部門の任務は、(1) 蓄積のある光観測・制御法を先鋭化し、更に量子系の構造変形を操作することによって、新しい量子相を作り出して制御し、量子情報処理など新規な分子の能力を引き出す；(2) 時空間を分解した計測法，増強光場を利用した超高感度・並列計測等による低摂動で繊細な分子計測法等を開発し，分子のありのままの姿を非破壊的に観測する；(3) 多変数スペクトロスコピー・多次元解析手法，高分解能広帯域計測法とその解析法を開発して分子の能力とそれを司る物理過程を明らかにし，従来とは質の異なる情報を獲得する革新的手法を開拓する；等を目指している。なお，信定准教授は2018年1月に残念ながら逝去された。平等准教授は2018年10月に理化学研究所（放射光科学研究センター）に，また藤准教授は2019年

4月に豊田工業大学に、それぞれ転出した。これらの研究領域の扱いについては今後の検討となる。一方、2018年5月には杉本敏樹准教授（物質量子計測研究部門）が物質分子科学研究領域からの、また2019年11月には江原正博教授（繊細計測研究部門）と南谷英美准教授（物質量子計測研究部門）が理論・計算分子科学研究領域からの併任として就任した。2021年4月からは、熊谷 崇准教授が広帯域相関計測解析研究部門に専任で就任することが決まっている。

以上のような方針で分子システムの計測解析に関する研究を遂行すること、及びそれを通じて我が国の関連研究コミュニティにおける人材育成に寄与することが本センターの主なミッションであるが、同時にここで開発された新しいメゾスコピック計測手法を共同研究に供することも重要な機能の一つである。各研究グループの協力研究やその他のチャネルの共同研究を通じてそれを実施するほか、適宜醸成された計測手法・技術に関するセミナー等を開催する。また、さらに新たな革新的計測手法の開拓を念頭に置いた、萌芽的研究テーマとアイデアの発掘、可能性及び将来構想を議論する研究会等の開催も行っている。旧分子制御レーザー開発研究センターでは、分子科学研究所と理化学研究所の連携融合事業「エクストリーム・フォトニクス」を推進する母体となり、その主な研究活動終了後も、合同シンポジウム等の活動を自主的に継続してきたが、本センターはこの活動の継続のための推進母体ともなることが想定されている。なお、旧分子制御レーザー開発研究センターは、発足当初、種々の共用機器を保有して施設利用に供していたが、現在ではそれらの機器とその利用は全て機器センターに移っており、それを受けて本センターでは施設利用は想定していない。

織細計測研究部門

岡本 裕 巳 (教授) (2000年11月1日着任)

成島 哲也 (助教)

吉澤 大智 (助教)

AHN, Hyo-Yong (特任助教 (新分野創成センター))

山西 絢介 (学振特別研究員)

石川 晶子 (技術支援員)

野村 恵美子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：ナノ光物理化学

A-2) 研究課題：

- a) キラルナノ・マイクロ物質における局所的な光学活性とその応用
- b) 光によるナノ物質の力学操作手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光学活性分光手法と顕微イメージングを組み合わせた新手法を開発し、それらを用いたナノ・マイクロ物質の局所光学活性に関する基礎研究、及び応用研究を推進している。ナノレベルの空間分解能での測定が可能な近接場光学顕微鏡による光学活性イメージングでは、主にキラルな構造を持つ金ナノ構造体を対象とし、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、高い対称性を持つアキラルな金属ナノ構造においても局所的には強い光学活性を示すこと、局所的な誘起双極子が局所的な円偏光場の起源になること等、幾つかの基礎的に重要な結果を得た。その成果を基礎として、蛍光分子とキラルな金属ナノ構造の組み合わせにより、高い円偏光度を示す蛍光が得られ、その起源をプラズモンモードとの関連において明らかにした。通常の遠方場の顕微鏡においても光学活性によるイメージングは未開拓であるが、我々は高い精度・確度で顕微光学活性イメージングを可能とする実験手法を開発し、微結晶試料、液晶、生体組織等への応用を、共同研究を通じて推進している。キラルな構造を持つ金属有機構造体 (MOF) 微結晶の掌性同定に成功しており、多数の微結晶の掌性同定に有効であることを示した。液晶分子集合体をテンプレートとした螺旋状金微粒子集合体では、螺旋の掌性による円二色性信号の差を検出することに成功した。また、円二色性イメージングの医療応用を想定した基礎研究を、医科学分野の研究者と共同で開始している。
- b) レーザー光を強く集光すると、その焦点に微粒子がトラップされる(光トラッピング)。この時入射光にフェムト秒レーザーパルスを用いることで、非線形誘起分極によって、従来の光トラッピングとは全く異なる挙動を示すことを、数年前に報告した。非線形効果、共鳴効果、偏光を有効利用することで、このような光による力学的マニピュレーションの自由度が格段に広がることが予想される。この研究展開を図ることを、現在の研究活動の今一つの柱としている。キラルな物質においては、左右円偏光に対する力学的な作用が異なることが期待され、我々はキラル金ナノ微粒子の円偏光による光トラッピングを行いその挙動を調べた。その結果、光トラッピングのキラル挙動の起源に関する重要な基礎的知見が得られ、論文執筆中である。

B-1) 学術論文

P. SZUSTAKEWICZ, N. KOWALSKA, D. GRZELAK, T. NARUSHIMA, M. GÓRA, M. BAGIŃSKI, D. POCIECHA, H. OKAMOTO, L. M. LIZ-MARZÁN and W. LEWANDOWSKI, “Supramolecular Chirality Synchronization in Thin Films of Plasmonic Nanocomposites,” *ACS Nano* **14**, 12918–12928 (2020).

C. KANZAKI, S. MATOBA, A. INAGAWA, G. FUKUHARA, T. OKADA, T. NARUSHIMA, H. OKAMOTO and M. NUMATA, “Linear Momentum of a Microfluid Realizes an Anisotropic Reaction at the Ends of a Supramolecular Nanofiber,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 579–589 (2021).

B-4) 招待講演

H. OKAMOTO, “Local Field Properties of Chiral Plasmons: Imaging and Functions,” Online Summer Conference on Chiral Plasmonics, Seoul (Korea) (online), July 2020.

[上記のほか、延期となった国際会議の招待講演 2 件 (うち基調講演 1 件)]

B-5) 特許出願

特願 2021-029181, 「円偏光照射器, 分析装置及び顕微鏡」, 成島哲也, 岡本裕巳 (自然科学研究機構), 2021 年.

特許第 6784396 号, 「円偏光照射器, 分析装置及び顕微鏡」, 成島哲也, 岡本裕巳 (自然科学研究機構), (登録日 2020 年 10 月 27 日).

B-6) 受賞, 表彰

岡本裕巳, 科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞 (研究部門) (2020).

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議連携会員 (2017–2020).

日本学術会議会員 (2020–), 同化学委員会物理化学・生物物理化学分科会委員長 (2020–).

その他

自然科学研究機構教育研究評議員 (2016–).

プラズモニク化学研究会副会長 (2020–).

日本表面真空学会出版委員 (2014–). (成島哲也)

光科学異分野横断萌芽研究会アドバイザーボード (2015–). (成島哲也)

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, 集中講義, 構造光科学 (構造), 2020 年 6 月 30 日–7 月 3 日. (Zoom オンライン)

B-10) 競争的資金

科研費特定領域研究 (計画研究), 「光圧を創る: 物質自由度を活用した捜査の高度化」, 岡本裕巳 (2016 年–).

科研費基盤研究 (B), 「階層を越えた物質のキラリティの 3 次元分析: 汎用偏光二色性分光分析イメージング」, 成島哲也 (2017 年–2020 年).

科研費研究活動スタート支援,「Amplification of Chiral Light-Matter Interaction Using Bottom-Up 3D Chiral Nanoparticle」, AHN, Hyo-Yong (2019年-).

科研費研究活動スタート支援,「円偏光磁気力顕微鏡による局所磁場観測と局所磁場による磁性ナノ粒子制御」, 山西 絢介 (2019年-).

C) 研究活動の課題と展望

着任以来, 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を開発し, 試料の測定を行ってきた。その中で近接場光学活性イメージング法を開発して金属ナノ構造の局所光学活性, キラルな光場の空間構造の解析に用い, そこからグループの主要な研究内容をキラル物質の局所光学活性のイメージングにシフトした。金属ナノ構造の近接場光学活性イメージングによって, 独自の実験的情報を得ることができ, プラズモン由来の強くねじれた局所光場の存在, また対称性の高いアキラル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。これらの研究から得られたプラズモンのキラリティに関する性質を基礎として, キラルプラズモンが分子の特性に及ぼす効果に関する研究にも展開し, 高い円偏光度を示す発光物質系を見出しその起源を解明するなど, 成果が得られるようになってきた。通常の回折光学系による(遠方場)顕微鏡で精度の高い円二色性イメージングを可能とする装置開発も行い, これは物質開発, 生物科学, 結晶学等の様々な分野の研究者から興味を持って頂いている。これらの近接場及び遠方場円二色性イメージングは, 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おり, 国内外との共同研究を数件行っている。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実際の共同研究も行っている。更に, 円二色性イメージングの医療応用に関する共同研究も開始している。これらとは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研究萌芽(非線形共鳴光トラッピング)を見出したことを契機に, 光圧(勾配力, 散乱力)によるナノ物質・分子の力学操作に関する新たな研究展開にも注力している。キラル微粒子の光トラッピングに関する新たな成果も出つつある段階にある。

6-3 協奏分子システム研究センター

6-3-1 経緯と現状, 将来構想

協奏分子システム研究センターは2013年4月に発足し、分子科学研究所がこれまでに培ってきたナノサイエンスに関する研究資産を基盤に、新しい分子科学の開拓に取り組んでいる。センターのミッションは、「分子それぞれの性質が階層構造を持つ分子システムの卓越した機能発現にどう結びつくのか」という分野横断的な重要課題を解決することである。そのためには、システムの構成要素である分子自身について理解を深めるのに加え、それぞれの分子がどのようなネットワークや制御を介して混然一体となり、複雑かつ高度な機能の発現へと繋がっていくのかを理解しなければならない。

このような目的の達成に向けて、微細なナノスケールの分子科学からタンパク質や細胞のようなマクロで不均一な分子科学まで研究者を幅広く募り、「階層分子システム解析研究部門」、「機能分子システム創成研究部門」、「生体分子システム研究部門」の3部門体制で研究活動を展開している。現在、専任PIが3名（秋山教授、山本教授、倉持准教授）、兼任PIが6名（齊藤教授、青野教授、加藤教授、飯野教授、古賀准教授、小林准教授）の計9名となっている。未踏の領域に切り込む若手研究者から、分野をリードするシニア研究者まで、異なる学問領域の研究者が集う、幅広くも層の厚いメンバー構成となっている。

2020年度の特筆すべき研究成果として、テラヘルツパルスによる強誘電性電荷秩序状態の超高速生成に関する共同研究（山本グループ）が科学雑誌「*Nature Communications*」に掲載された。その他、階層分子システム解析研究部門からは、概日時計蛋白質の超長周期変異体のスクリーニングに関する共同研究成果が「*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*」誌に（秋山グループ）、超安定な人工タンパク質の創成に関する共同研究成果が「*Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*」誌に発表され（古賀グループ）、その学術的な新規性・重要性が高く評価されている。

専任PIはセンターが掲げる目標に向かって、これまでの研究とは違う新しい一歩を踏み出すことが求められる。既に一部のグループ間で共同研究が進行中であるが、より多くのセンター構成員で共有できる新しい研究プロジェクトを練り上げていく必要がある。専門から少し離れた分野でのプロジェクト立案には人的交流が何よりも重要であるため、研究グループの居室を南実験棟の3階の1フロアに集中させ、一部をオープンスペースとして運用しつつ、科学的な議論や交流を活発に進めている。

その他、CIMoSセミナー、ワークショップなどを企画・実施し、それらを通じてセンターの活動や成果を国内外のコミュニティに向けて発信している。

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)

向山 厚 (助教)
古池 美彦 (助教)
欧陽 東彦 (特任研究員)
SIMON, Damien (大学院生)
鷺尾 みどり (技術支援員)
高家 マリ (技術支援員)
杉坂 かな恵 (技術支援員)
和田 琴恵 (技術支援員)
鈴木 博子 (事務支援員)

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) KaiC はシアロバクテリア概日時計システムの中核をなす時計タンパク質である。これまでの研究 (*Science* 2015, *BIOPHYSICS* 2015, *Biophys. Physicobiol.* 2016, *Sci. Rep.* 2018) を通して,

- ① KaiC の ATP 加水分解活性 (ATPase) がシステムの発振周期 (約 24 時間) を規定する重要な因子であること,
- ② KaiC の ATPase が抑制的制御を受けて低活性化 (12 ATP d^{-1}) かつ温度補償 (温度非依存) されていること,
- ③ ATPase の遅い時間スケールを分子システム全体に波及させる巧妙な仕組みが整備されていること,

等を明らかにしてきた。しかしながら、これら①~③を実現している構造基盤が KaiC のどこに位置しているのか依然として不明であった。2020 年度は、2019 年度に独自開発した *in vivo* スクリーニング系 (*Int. J. Mol. Sci.* 2019) と *in vivo* スクリーニング系の相補的利用により数多くの変異体を同定するとともに、それら変異体の機能構造解析を網羅的に実施した。代表的な成果は、超短周期 (0.6 d = 15 h, 60%) から超長周期 (6.6 d = 158 h, 660%) にわたるリズムを表出せしめた同一サイト (Tyr402) 点変異群の発見である (*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2020)。温度補償された 600% の周期長変化を扱うことができる発振モデルは皆無であり、我々の発見を機に、既存モデルの更新もしくは根本的な書き換えを迫られるであろう。他サイトの変異を相加/相乗的に組み合わせることで、そのリズムを概週から概月、場合によってはその先の概年にまで引き延ばせる可能性がある。本発見は、概日リズムの基本設計を原点に立ち返って議論しなおすきっかけを世界中の研究者に与え得るだけでなく、概月リズム (海洋生物の産卵, 人間の月経周期) や概年リズム (動物の冬眠/繁殖, 植物の花芽形成) の設計原理にも指針を与え得るもので、関連分野でも相当の関心を集めることが予想される。その他の活動として、我々の概日時計研究を含めた岡崎における生物物理学分野の研究を紹介する記事を執筆した (*Biophys. Rev.* 2020)。

- 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（*Free Radical Biol. Med.* 2019）。

B-1) 学術論文

K. ITO-MIWA, Y. FURUIKE, S. AKIYAMA and T. KONDO, “Tuning the Circadian Period of Cyanobacteria up to 6.6 Days by the Single Amino Acid Substitutions in KaiC,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 20926–20931 (2020). doi: 10.1073/pnas.2005496117

I. ANZAI, E. TOKUDA, S. HANDA, H. MISAWA, S. AKIYAMA and Y. FURUKAWA, “Oxidative Misfolding of Cu/Zn-Superoxide Dismutase Triggered by Non-Canonical Intramolecular Disulfide Formation,” *Free Radical Biol. Med.* **147**, 187–199 (2020). doi: 10.1016/j.freeradbiomed.2019.12.017

B-3) 総説、著書

S. AKIYAMA, K. AOKI and Y. KUBO, “Biophysical Research in Okazaki, Japan,” *Biophys. Rev.* **12**, 237–243 (2020). doi: 10.1007/s12551-020-00633-4

S. AKIYAMA, “Treasurer’s Comments on the Financial Position of the Biophysical Society of Japan,” *Biophys. Rev.* **12**, 209–211 (2020). doi: 10.1007/s12551-020-00623-6

B-4) 招待講演（* 基調講演）

S. AKIYAMA, “Cyanobacterial circadian clock system through the chemistry of rhythm, structure, and evolutionary diversity,” ELSI 8th International Symposium, Tokyo (Japan), February 2020.* (*Keynote Lecture*)

秋山修志, GTR オンラインリトリート 2020, September 2020.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会理事 (2019–2020).

学会の組織委員等

X線溶液散乱講習会主催 (2015–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議 連携会員 (2020.10–).

SPring-8長期利用分科会委員 (2019–).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「生物時計システムの周期と温度補償制御ロジックの構造化学的解明」, 秋山修志 (2017年–2019年).

科研費基盤研究(S), 「統合的多階層アプローチによるシアノバクテリア生物時計システムの新展開」, 秋山修志 (2017年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

in vivo スクリーニング系を独自開発して論文化し (*Int. J. Mol. Sci.* 2019), *in vivo* スクリーニング系との相補的利用により数多くの変異体を同定した。これらの研究資産は我々の研究室を含めた研究コミュニティに供されており, 現在, 概日時計システムの機能構造解析が強力に推進されている。他方, KaiC ホモログ群を対象とした研究は, 我々が独自整備した基盤技術 (*Int. J. Biol. Macromol.* 2019) により最大の難所を超え, あと半年以内に論文投稿できる見込みである。Kai タンパク質の構造解析についても著しい進捗が見られた。必要な実験はほぼ完了しており, 現在, 論文執筆中である。

Kai タンパク質時計の普遍性と多様性の解明, および ATPase /リン酸化構造基盤の解明, いずれにおいても当初の目標を上回る新発見があっただけでなく, 更に深い奥行きと広がりを感じさせるものであった。波及効果の大きい論文として公表できるよう, 今の質を堅持しつつも更にペースを上げて研究を進める。

古賀 信 康 (准教授) (2014 年 4 月 1 日着任)

小杉 貴洋 (助教)
古賀 理恵 (特任研究員)
南 慎太郎 (特任研究員)
小林 直也 (特任研究員)
近藤 未菜子 (特別協力研究員)
三本 齊也 (大学院生)
海田 新悟 (大学院生)
鈴木 博子 (事務支援員)

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) 計算機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、加えて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から完全にゼロからデザインすること、更には自然界のタンパク質分子を改造することで、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う。

- a) $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザイン；これまでに2次構造パターンと3次構造モチーフの整合性に関するルールを発見し、これらのルールを用いることで100残基以下の様々な形状の $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザインに成功してきた。これらのルールがより大きなサイズのタンパク質デザインにも適用可能かどうか検証するため、5本あるいは6本ストランドから成る100残基以上のサイズの $\alpha\beta$ 型タンパク質構造のデザインに取り組んだ。しかし、NMRにより決定された構造では、内部のストランドの順番が入れ替わってしまっていた。計算機モデルとNMRによる実験構造を比較・解析することにより、これらルールに加えて、ルールを用いて描いた主鎖構造設計図と実際に主鎖構造を組み立てたときの全体構造との整合性、すなわち、2次構造パターン-3次構造モチーフ-全体構造の間の整合性が重要であることを明らかにした。これらを考慮して新たにデザインし、NMRにより構造を決定したところ、設計した通りのストランドの並びを有しており、発見したデザイン原理の有効性が示された。
- b) α ヘリカルタンパク質構造のゼロからのデザイン；複数の α ヘリックスが集まった α ヘリカル構造は、極めて多様な構造を生み出すことができ、加えてそれらの構造は柔軟であるため、機能発現に重要な役割を果たす。そこで様々な α ヘリカル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で、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18種存在することを明らかにした。次に、これらのループパターンを組み合わせることで、計算機上で多様な形状の α ヘリカル構造の構築に成功した。計算機でデザインした典型的な全てのループパターンを網羅した5つの異なる形状の α ヘリカルタンパク質について、折り畳み能を生化学実験により調べたところ、これらデザインしたタンパク質は安定な構造を形成し、NMRにより決定された構造は計算機モデルとよく一致していた。今後は、多様な α ヘリカル構造を用いることで、機能性タンパク質のデザインを行う。また、これら5つの異なる形状のデザインとは別に、計算機で長さ70残基、形状約800種類、配列約

8000種類もの大量のデザイン配列を作り出すことに成功した。今後は、これら大量のデザイン配列を折りたたみ能や機能でスクリーニングする。

- c) デザインタンパク質の安定化機構の解明；デザインしたタンパク質の多くは、100℃でも変性しないという極めて興味深い特性を有する。この異常に高い安定性は、タンパク質の主鎖を局部的に制限することによって探索すべき構造空間を小さくしたことに起因するのか、あるいは、疎水性コアパッキングのような非局所相互作用によるものなのかを、疎水性コアのLeu, IleをValに変えてパッキングを損なうことにより調べた。その結果、全部で10残基のLeu, IleをValに変えても、タンパク質は同じトポロジーへと折りたたみ、かつ、まだ100℃以上の安定性を示したことから、タンパク質の主鎖を望みのトポロジーに折りたたみやすいように制限することがデザインタンパク質の極度な安定性を生み出していることが示唆された。
- d) ATP結合タンパク質のゼロからのデザイン；自然界にはATPを加水分解して動的機能を発現するタンパク質が存在する。タンパク質がATPを加水分解するためのミニマムな装置を明らかにすることを目的とし、まずATPを結合するタンパク質のゼロからのデザインを行った。これまでに発見した3つのルールとヌクレオチド結合に重要とされるP-loopモチーフを用いることで、計算機上でATP結合タンパク質のデザインを行った。生化学実験により、デザインしたタンパク質は安定な構造を形成し、ATPに対して800 μ Mくらいの結合親和性を示した。今後は、結晶化して構造を解くことにより、ATPが設計した通りに結合しているのかを確認する。
- e) ヘム結合タンパク質のデザイン；ヘムを例としてこれに結合するタンパク質をデザインすることで、望みの小分子に結合するタンパク質分子をデザインする手法の開発を行った。これまで自然界のタンパク質構造を改造してヘム結合タンパク質をデザインしようと試みてきたが、設計した通りに結合しなかった。現在は、b)でデザインした α ヘリカル構造を融合してヘム結合部位を作ることにより、設計通りにヘムを結合するタンパク質のデザインに取り組んでいる。
- f) 動的機能を発現する自然界のタンパク質F-ATPaseおよびV-ATPase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で機能を発現するタンパク質が存在する。このような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、回転モータータンパク質であるF-ATPaseおよびV-ATPaseを改造することで、そのメカニズムに迫った。分子動力学シミュレーション、1分子観測、結晶構造解析等あらゆる手法を駆使して、構造変化のメカニズムに迫ったところ、F-ATPaseの構造変化に重要な部位を特定し、V-ATPaseの動的機能発現における非触媒部位のアロステリックな役割を明らかにした。
- g) 自然界に存在しないトポロジーのデザイン；簡単な理論計算では考えることができるが、自然界には現存しないトポロジーが多数あることが示唆されている。本研究では、自然界に現存しない新規トポロジーを持つタンパク質分子を創ることで、新規トポロジーは物理化学的に立体構造形成することが困難なために存在していないのか、それとも偶然生物が見つけ出していないだけなのか、これらの謎に迫る。網羅的なタンパク質立体構造データベース検索を行い、8つの新規トポロジーを同定した。これら新規トポロジーの計算機デザイン及び生化学実験による折りたたみ能の検証を行ったところ、デザインしたタンパク質は安定な構造を形成していた。そこで、NMR構造解析を行ったところ、計算機モデルはNMR構造とよく一致していた。とりわけ、8つのうちの1つのトポロジーは、両端を引っ張ったときに結び目を形成するという極めて特異な構造であり、折りたたみが難しそうな自然界に現存しない新規トポロジーを持つタンパク質をも人工的に創り出すことに成功したという事実は、これら8つの新規トポロジーは偶然生物が見つけ出せなかった、あるいは、進化の過程で淘汰されたということを示唆している。
- h) タンパク質構造の合理安定化法の開発；タンパク質の耐熱性を向上させることは、タンパク質を産業利用する上で

重要である。タンパク質をゼロからデザインする技術を応用して、自然界のタンパク質を合理的に安定化する手法の開発を行った。開発した手法を用いて、バイオマス糖化に重要な β グルコシダーゼ、PET製品のバイオリサイクルに重要なPET分解酵素、および創薬ターゲットの一つであるGPCRの耐熱化を行っている。また、デザインタンパク質が極めて安定であることを利用して、デザインタンパク質そのものを融合する手法を使ってGPCRの耐熱化も行っている。

B-1) 学術論文

T. KOSUGI, T. IIDA, M. TANABE, R. IINO and N. KOGA, “De Novo Design of Allosteric Control into Rotary Motor V_1 -ATPase by Restoring Lost Function,” *bioRxiv* 2020.09.09.288571 (2020). doi: 10.1101/2020.09.09.288571

R. KOGA, M. YAMAMOTO, T. KOSUGI, N. KOBAYASHI, T. SUGIKI, T. FUJIWARA and N. KOGA, “Robust Folding of a De Novo Designed Ideal Protein Even with Most of the Core Mutated to Valine,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 31149–31156 (2020). doi: 10.1073/pnas.2002120117

B-3) 総説, 著書

古賀理恵, 古賀信康, 「整合性原理に基づくタンパク質デザイン」, *生物物理* **60(6)**, 325–330 (2020). doi: 10.2142/biophys.60.325

B-4) 招待講演

古賀信康, 「Exploration of novel protein folds by de novo design」, 2020 World Conference on Protein Science 「Physics of Protein Evolution」, 2020年7月. (中止)

古賀信康, 「Exploration of novel protein folds by de novo design」, 第58回日本生物物理学会年会シンポジウム 「Biomolecular Design to Control their Functions」, オンライン開催, 2020年9月.

古賀信康, 「合理設計によるタンパク質配列空間の探索: NMRによる構造決定はその羅針盤」, 蛋白研セミナー 「生体系NMR法の最前線 基礎から学ぶ最新NMR解析法——構造解析の自動化」, オンライン開催, 2020年11月.

古賀信康, 「De novo design of novel protein structures」, Molecular Engine International Mini-workshop 「Molecular Engine in Virtual or Real World?」, オンライン開催, 2021年3月.

小杉貴洋, 「失われた機能を復活させて回転分子モーターをアロステリック制御する」, 第10回分子モーター討論会, オンライン開催, 2021年11月.

B-5) 特許出願

特開 2020-43777(P2020-43777A), 「耐熱性 β グルコシダーゼ」, 古賀信康, 小林直也, 南慎太郎(自然科学研究機構), 2020年.

B-6) 受賞, 表彰

小林直也, 井上研究奨励賞 (2020).

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- 令和 2 年度分野別専門委員：タンパク質設計・ドラッグデザイン (2015-2020).

その他

第7回森野ディスカッション Zoom 開催協力 (2020.8.31).

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究, 「生体発動分子の創成：自然界の生体分子の改造とゼロからの設計」研究計画班 (代表：古田健也), 古賀信康, 小杉貴洋 (研究分担者) (2018 年-2023 年).

科研費基盤研究 (B), 「物理的に設計可能な蛋白質フォールド空間の解明：理論と実験的検証」 (代表：千見寺浄慈), 古賀信康 (研究分担者) (2019 年-2022 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, 「全身性代謝制御機構解明のための *in vivo* 微量必須栄養素イメージング法の開発」 (代表：中島健一朗), 古賀信康 (連携研究者) (2018 年-2021 年).

自然科学研究機構アストロバイオロジーセンタープロジェクト研究, 「地球上に存在しないポロジーを持つタンパク質分子の合理設計」, 古賀信康 (2017 年-2020 年).

内閣府革新的研究開発推進プログラム (ImPACT), 「タンパク質構造の合理的安定化手法の開発： β グルコシダーゼの耐熱化」, 古賀信康 (2018 年-2019 年).

自然科学研究機構岡崎統合バイオサイエンスセンターオリオン公募研究, 「創って理解するモータータンパク質の動作原理」, 古賀信康 (2016 年-2019 年).

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, 「タンパク質複合体を合理的に改造し, 細胞内機能を理解・制御する」, 小杉貴洋 (2020 年-2024 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, 「世界最小蛍光タンパク質の創生——計算機科学と生体イメージングを繋ぐ——」, 小杉貴洋 (2018 年-2021 年).

自然科学研究機構 ExCELLS 若手奨励研究, 「二つのドメインからなるヘム結合タンパク質の合理設計」, 小杉貴洋 (2020 年-2021 年).

自然科学研究機構 ExCELLS 若手奨励研究, 「自然界のタンパク質構造を再設計することでヘム結合タンパク質を合理的に設計する」, 小杉貴洋 (2018 年-2019 年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの研究活動により様々な形状のタンパク質構造を設計する技術の開発に成功した。今後は、機能するタンパク質の設計に向けて、これらの技術を用いて設計したタンパク質を、ビルディングブロックとして組み合わせ、より巨大かつ複雑な形状のタンパク質を設計する技術開発に取り組む。また、デザインしたタンパク質の折りたたみ能および機能発現能を、大量かつ高速に検証する生化学実験手法を構築することについても取り組む。

倉持 光 (准教授) (2020年4月1日着任)

米田 勇祐 (助教)

伊藤 敦子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 超高速分光, 非線形分光, 超短パルス発生

A-2) 研究課題：

- a) 先端的超高速分光による機能性複雑分子の構造・ダイナミクスの解明
- b) 極短パルス光を用いた時間領域表面増強ラマン分光法の開発
- c) 反応性ポテンシャルエネルギー曲面上における波束の伝搬過程の可視化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 先端的な超高速分光法を駆使する事で機能性複雑分子の構造・ダイナミクスを明らかにし, その機能発現を担う精緻な分子機構の解明に取り組んでいる。本年度はまず, 光照射によって分極スイッチング (極性-非極性変換) を示す原子価異性錯体結晶の超高速ダイナミクスについて報告した。近年報告された [CrCo] 二核錯体は, 可視光照射により結晶レベルで分極スイッチングを起こすことから分子性デバイス材料として注目を集めている。しかし, その機構の詳細は明らかではなく, より高速かつ効率の高い分極スイッチング材料の創製のために励起状態ダイナミクスに関する情報が望まれていた。そこで我々は 10 fs 時間分解能でのポンプ-プローブ分光測定を行い, [CrCo] 二核錯体結晶の励起状態ダイナミクスを調べた。その結果, 光誘起分極スイッチングがわずか 280 fs で完了する超高速過程であり, 準安定状態を利用した分極スイッチングとしては世界最速であることを明らかにした。さらに, 結晶の格子振動がこの過程において重要な役割を果たしている可能性を見いだした。この他にも, 近年注目を集める励起状態芳香族性に基づく新規分子材料系の励起状態構造ダイナミクスなどについても報告した。
- b) 表面増強ラマン分光 (SERS) は元来微弱なラマン散乱を高い感度で検出することを可能にするため, 物質科学や生命科学など, 広範な分野において活用されてきた。この SERS をさらに超短パルスを用いた非線形ラマン分光法と組み合わせることができれば, 単一分子レベルでの構造ダイナミクス観測やプラズモン誘起化学反応の実時間追跡が可能であり, その発展が期待されている。しかし, 超短パルスを用いた SERS 測定は技術的な困難によりこれまでほとんど未開拓であった。今回我々はサブ 8 fs パルスを用いた時間領域ラマン分光による金ナノ粒子上の吸着分子の SERS 測定に取り組み, 適切な試料・共鳴条件, 入射光強度を選択することで, 10^5 - 10^6 程の信号増強を得る事に成功した。この時間領域 SERS 測定はフェムト秒反応開始光を先に照射する事によって容易に時間分解測定へと発展可能である。すなわち, 本研究によりフェムト秒時間分解 SERS への基盤が確立された。
- c) 化学反応において分子が多くの自由度からなる多次元ポテンシャルエネルギー曲面上をどのように伝播し, どのようにして反応生成物生まれるのかは自明ではない。このようなポテンシャルエネルギー曲面上での分子の振る舞い, すなわち波束の伝播過程を明らかにすることは化学反応を理解する本質であるが, 既存の時間分解分光法から得られる情報は限られている。本研究課題ではこうした反応性ポテンシャルエネルギー曲面上における核波束の伝播過程を可視化するべく, 電子励起状態に対して 2 次元電子分光を行う, “過渡 2 次元電子分光法” の開発とその応用に取り組んでいる。サブ 8 fs パルスを用いた過渡 2 次元電子分光装置を開発し, モデル光化学反応系などから有意なデータが得られつつある。

B-1) 学術論文

R. KIMURA, H. KURAMOCHI, P. LIU, T. YAMAKADO, A. OSUKA, T. TAHARA and S. SAITO, “Flapping Peryleneimide as a Fluorogenic Dye with High Photostability and Strong Visible-Light Absorption,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 16430–16435 (2020). doi: 10.1002/anie.202006198

H. KURAMOCHI, G. AOYAMA, H. OKAJIMA, A. SAKAMOTO, S. KANEGAWA, O. SATO, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Femtosecond Polarization Switching in the Crystal of a [CrCo] Dinuclear Complex,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 15865–15869 (2020). (Selected as a HOT paper) doi: 10.1002/ange.202004583

R. KOTANI, L. LIU, P. KUMAR, H. KURAMOCHI, T. TAHARA, P. LIU, A. OSUKA, P. B. KARADAKOV and S. SAITO, “Controlling the S_1 Energy Profile by Tuning Excited-State Aromaticity,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 14985–14992 (2020). doi: 10.1021/jacs.0c05611

K. KOJIMA, R. KURIHARA, M. SAKAMOTO, T. TAKANASHI, H. KURAMOCHI, X. M. ZHANG, H. BITO, T. TAHARA and Y. SUDO, “Comparative Studies of the Fluorescence Properties of Microbial Rhodopsins: Spontaneous Emission Versus Photointermediate Fluorescence,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 7361–7367 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06560

P. KUMAR, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Time-Domain Observation of Surface-Enhanced Coherent Raman Scattering with 10^5 – 10^6 Enhancement,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6305–6311 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01411

M. IWAMURA, A. FUKUI, K. NOZAKI, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA, “Coherent Vibration and Femtosecond Dynamics of the Platinum Complex Oligomers upon Intermolecular Bond Formation in the Excited State,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 23154–23161 (2020). doi: 10.1002/anie.202011813

B-4) 招待講演

倉持 光, 「超高速ラマン分光で観る光受容タンパク質におけるプロトン移動ダイナミクス」, TIA 連携プログラム探索事業「かけはし」量子反応シンポジウム, 東京理科大学, 野田, 2020年3月.

倉持 光, 「極短パルスを用いた反応分子の実時間構造追跡」, 第5回“光”機到来! Q コロキウム, オンライン開催, 2020年6月.

H. KURAMOCHI, “Mapping Ultrafast Chemical Reaction Dynamics with Femtosecond Time-Resolved Time-Domain Raman Spectroscopy,” Department Seminar, Fritz Haber Institute, online, 2020年9月.

倉持 光, 「極短パルス光で迫る複雑分子系の反応ダイナミクス」, 日本分光学会年次講演会「分光夢シンポジウム」, オンライン開催, 2020年10月.

H. KURAMOCHI, “Fifth-Order Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy for Visualizing Vibrational Coupling in Reactive Excited States,” The 7th Asian Spectroscopy Conference (ASC2019), online, 2020年12月.

B-6) 受賞, 表彰

倉持 光, 第13回井上リサーチアワード (2021).

倉持 光, 第13回分子科学会奨励賞 (2020).

倉持 光, 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2020).

倉持 光, 分子科学研究奨励森野基金 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第8回アジア分光学会国際会議 (8th Asian Spectroscopy Conference, ASC2021) 運営委員 (2020–2021).

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, 「構造物性科学」, 2020年12月1日–4日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「極限的電子分光法の開発による反応研究の革新」, 倉持 光 (2017年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに凝縮相分子の反応ダイナミクスは様々な時間分解分光法を用いて詳細に研究されてきたが, これらの研究は全て大多数の分子からなるアンサンブルの“平均像”を観てきた。一方, タンパク質などにおいて顕著であるように, 凝縮相において分子の置かれている環境やその構造は常に揺らいでおり, それは個々の分子の性質・反応性に多大な影響を与える。そのため, こうした揺動する分子の“個性”を反映した一つの分子本来の反応性を明らかにし, その多様性の起源を解明することは複雑分子系の化学反応の機構を最も基礎的なレベルで理解するために必須である。そこで, 今後は分子一つ一つの個性を反映した反応ダイナミクスとその変遷(揺らぎ)を直接観測することができる新しい超高速分光法の開発とその応用に取り組む。特に, タンパク質のような巨大生体分子を対象とし, これらの系に特有な大きな構造揺らぎの元で内包分子の反応性がどのように制御されるのか, 実験的に解明する。

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）

須田 理行（助教）

広部 大地（助教）

佐藤 拓朗（助教）

PACHARIYANGKUN, Anna（インターンシップ）

CHAIWAI, Chaiyon（インターンシップ）

SAENNAWA, Wiyada（インターンシップ）

KUMSAMPAO, Jakkapan（インターンシップ）

相澤 洋紀（大学院生）

森島 将基（大学院生）

鍋井 庸次（大学院生）

中島 良太（大学院生）

URBAN, Adrian（大学院生）

MALATONG, Ruttapol（大学院生）

友田 美紗（大学院生）

村田 了介（技術支援員）

鈴木 愛（事務支援員）

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機モット・トランジスタ
- b) カイラル分子によるスピン偏極デバイス
- c) 無機カイラル金属における電流誘起スピン偏極

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機モット絶縁体である κ 型 BEDT-TTF (Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) 塩の薄膜単結晶を用いた電界効果デバイスを作製し、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。また、このような強相関電子系では、金属-絶縁体転移に附随して超伝導転移もしばしば観測されることから、電界効果による超伝導のスイッチングが可能となる。本年は化学的にドーブされたモット絶縁体として知られている、 κ -(BEDT-TTF)₄Hg_{2.89}Br₈ を用いて FET (Field Effect Transistor) や EDLT (Electric Double Layer Transistor) デバイスを作製し、その電界効果測定に挑戦した。
- b) CISS (Chirality-Induced Spin Selectivity) はカイラル分子に対してトンネル電流を流すと、分子を通過してきた電子のスピンが電流と平行あるいは反平行に偏極する現象であり、近年新たな有機スピントロニクスや光学分割の手段として注目されつつある。我々はこのようなスピン偏極が、これまでの実験で用いられてきた薄膜におけるトンネル

電流だけでなくバルク物質においても起きうると考え、不斉部位をもつ TTF (Tetrathiafulvalene) 誘導体のカチオンラジカル結晶や、金ナノ粒子を不斉分子で架橋した材料などに対して磁性電極を配線し、磁場下で磁気抵抗を計測した。その結果、これらのバルク材料でも非常に大きな磁気抵抗を観測できることが明らかとなった。

- c) CISS 効果は有機分子に限定されるものではなく、カイラルな構造を有する無機材料でも発現可能であると考えられる。我々は一軸性のカイラル金属である CrNb_3S_6 に着目し、これに電流を通じることによって生じるスピン偏極をいくつかの手法で検出した。まず、微細加工で作製した CrNb_3S_6 のマイクロストリップにタングステン電極を貼り付けることによって、表面に蓄積したスピン偏極を逆スピンホール効果で検出することに成功した。また、当該タングステン電極に電流を通じることによってスピンホール効果によるスピン流注入を行い、逆 CISS 効果による電圧発生を観測した。興味深いことに、これらの現象は全て線形応答領域で観測されている。 CrNb_3S_6 における CISS スピン偏極は、非局所配置によっても検出可能であった。さらには、 CrNb_3S_6 に電流を通じながら SQUID 磁束計で直接磁化を測ることにより、偏極しているスピンの絶対数を求めることにも成功した。その結果、CISS 効果で期待される電子数の 100,000 倍にもなる巨大なスピン偏極が観測された。この巨大なスピン偏極を生じる有効磁場は、パウリ常磁性モデルで換算すると最大電流値において 1000 T 程度になることが想定される。

B-1) 学術論文

Y. NAGAOKA, M. SUDA, I. YOON, N. CHEN, H. YANG, Y. LIU, B. A. ANZURES, S. W. PARMAN, Z. WANG, M. GRÜNWARD, H. M. YAMAMOTO and O. CHEN, “Bulk Grain-Boundary Materials from Nanocrystals,” *Chem* **7**, 509–525 (2021).

R. YOSHIMOTO, S. YAMASHITA, H. AKUTSU, Y. NAKAZAWA, T. KUSAMOTO, Y. OSHIMA, T. NAKANO, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Electric Dipole Induced Bulk Ferromagnetism in Dimer Mott Molecular Compounds,” *Sci. Rep.* **11**, 1332 (10 pages) (2021).

H. YAMAKAWA, T. MIYAMOTO, T. MORIMOTO, N. TAKAMURA, S. LIANG, H. YOSHIMUCHI, T. TERASHIGE, N. KIDA, M. SUDA, H. M. YAMAMOTO, H. MORI, K. MIYAGAWA, K. KANODA and H. OKAMOTO, “Terahertz-Field-Induced Polar Charge Order in Electronic-Type Dielectrics,” *Nat. Commun.* **12**, 953 (11 pages) (2021).

A. PACHARIYANGKUN, M. SUDA, S. HADSADEE, S. JUNG SUTTIWONG, P. NALAOH, P. PATTANASATTAYAVONG, T. SUDYOADSUK, H. M. YAMAMOTO and V. PROMARAK, “Effect of Thiophene/Furan Substitution on Organic Field Effect Transistor Properties of Arylthiadiazole Based Organic Semiconductors,” *J. Mater. Chem. C* **48**, 17297–17306 (2020).

Y. UNOZAWA, Y. KAWASUGI, M. SUDA, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, Y. NISHIO, K. KAJITA, T. MORINARI and N. TAJIMA, “Quantum Phase Transition in Organic Massless Dirac Fermion System α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ under Pressure,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 123702 (5 pages) (2020).

Y. KAWAKAMI, T. AMANO, H. OHASHI, H. ITOH, Y. NAKAMURA, H. KISHIDA, T. SASAKI, G. KAWAGUCHI, H. M. YAMAMOTO, K. YAMAMOTO, S. ISHIHARA, K. YONEMITSU and S. IWAI, “Petahertz Non-Linear Current in a Centrosymmetric Organic Superconductor,” *Nat. Commun.* **11**, 4138 (6 pages) (2020).

Y. NABEI, D. HIROBE, Y. SHIMAMOTO, K. SHIOTA, A. INUI, Y. KOUSAKA, Y. TOGAWA and H. M. YAMAMOTO, “Current-Induced Bulk Magnetization of a Chiral Crystal CrNb_3S_6 ,” *Appl. Phys. Lett.* **117**, 052408 (5 pages) (2020).

A. INUI, R. AOKI, Y. NISHIUE, K. SHIOTA, Y. KOUSAKA, H. SHISHIDO, D. HIROBE, M. SUDA, J. OHE, J. KISHINE, H. M. YAMAMOTO and Y. TOGAWA, “Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb_3S_6 ,” *Phys. Rev. Lett.* **124**, 166602 (6 pages) (2020).

Y. KAWASUGI, K. SEKI, J. PU, T. TAKENOBU, S. YUNOKI, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Non-Fermi-Liquid Behavior and Doping Asymmetry in an Organic Mott Insulator Interface,” *Phys. Rev. B* **100**, 115141 (7 pages) (2019).

G. KAWAGUCHI and H. M. YAMAMOTO, “Control of Organic Superconducting Field-Effect Transistor by Cooling Rate,” *Crystals* **9**, 605 (8 pages) (2019).

S. OGIKUBO, G. HASHIMOTO, T. UBE, M. SUDA, H. M. YAMAMOTO and T. IKEDA, “Photoinduced Deformation and Isomerization of Azobenzene Liquid-crystalline Polymer Films at Cryogenic Temperature,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **676**, 30–35 (2019).

T. CHOOPPAWA, S. NAMUANGRUK, H. M. YAMAMOTO, V. PROMARAK and P. RASHATASAKHON, “Synthesis, Characterization, and Hole-Transporting Properties of Benzotriazatruxene Derivatives,” *J. Mater. Chem. C* **7**, 15035–15041 (2019).

Y. SHIOMI, J. LUSTIKOVA, S. WATANABE, D. HIROBE, S. TAKAHASHI and E. SAITOH, “Spin Pumping from Nuclear Spin Waves,” *Nat. Phys.* **15**, 22–26 (2019).

M. KAMEDA, D. HIROBE, S. DAIMON, Y. SHIOMI, S. TAKAHASHI and E. SAITOH, “Microscopic Formulation of Nonlinear Spin Current Induced by Spin Pumping,” *J. Magn. Magn. Mater.* **476**, 459–463 (2019).

N. ITO, T. KIKKAWA, J. BARKER, D. HIROBE, Y. SHIOMI and E. SAITOH, “Spin Seebeck Effect in Layered Ferromagnetic Insulators CrSiTe_3 and CrGeTe_3 ,” *Phys. Rev. B* **100**, 060402(R) (6 pages) (2019).

B-3) 総説, 著書

山本浩史, 「化学におけるカイラリティ」, *数理科学* **693(3)**, 66 (2021).

山本浩史, 「有機伝導体のナノ薄膜化とエレクトロニクス素材への展開」, *新東技報*, **38**, 83 (2020).

川楯義高, 関和弘, 柚木清司, 山本浩史, 「バンド幅とバンドフィリングの同時制御による分子性モット絶縁体の2次元超伝導相図」, *固体物理* **659**, 21 (2021).

須田理行, 山本浩史, 「分子モーターを用いた再構成可能スピン偏極デバイス」, *応用物理学会誌* **89(4)**, 203–207 (2020).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

H. M. YAMAMOTO, “Chirality based spintronics,” 2020 International Seminar on China-Japan-Korea Frontier New Materials Collaborations, Shanghai (China) (Online), November 2020.*

M. SUDA, “Generation and Manipulation of Spin-Polarized Current by Chiral Molecules,” CSJ Asian International Symposium, Noda (Japan), March 2020.

B-6) 受賞, 表彰

山本浩史, 永井科学技術財団学術賞 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

物理学会領域7代表 (2019–2020).

分子科学会運営委員 (2018–), 幹事 (2020–), 顕彰委員長 (2020–).

学会の組織委員等

MRM2019組織委員 (2018–2019).

MRM2021組織委員 (2020–2021).

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 (2007–2020).

大学改革支援・学位授与機構専門委員 (2020–).

その他

Israel Science Foundation 審査委員 (2017–2019).

凝縮系科学賞審査委員 (2019–).

B-8) 大学での講義, 客員

東京大学教養学部総合文化研究科, 「物質基礎科学特殊講義I / 関連基礎科学特殊講義VIII」, 2020年12月.

B-10) 競争的資金

住友財団基礎科学研究助成, 「キラリティを有するスピン偏極電流による電気化学的不斉合成の実現」, 須田理行 (2019年–2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「キラル有機結晶における静的–動的キラリティ変換を用いたスピン流生成の開拓」, 広部大地 (2020年–2021年).

科研費基盤研究(A), 「有機強相関電子デバイスによる伝導性と磁性の制御」, 山本浩史 (2019年–2022年).

科学技術振興機構さきがけ研究「電子やイオンの能動的制御と反応」, 「スピン角運動量の能動的制御による革新的電気化学反応の創出」, 須田理行 (2019年–2022年).

科研費基盤研究(B), 「有機結晶表面への光キャリア注入と光誘起二次元超伝導の創出」, 須田理行 (2019年–2021年).

大幸財団自然科学系学術研究助成, 「キラル分子モーター修飾ナノ粒子を利用した高スピン偏極電流の生成と外場制御」, 須田理行 (2019年–2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「表面修飾ダイヤモンドにおける電界誘起超伝導の実現」, 須田理行 (2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)(公募研究), 「キラル配位子修飾金属ナノ粒子ネットワークに基づく新奇スピントロニクス素子の創出」, 須田理行 (2019年–2020年).

科科研費研究活動スタート支援, 「カイラル化合物による電流–スピン流相互変換」, 廣部大地 (2018年–2019年).

学技術振興機構さきがけ研究「トポロジカル材料科学と革新的機能創出」, 「chiral-induced spin selectivityの幾何学的性質と分子スピン・光機能の探求」, 広部大地 (2020年–2023年).

C) 研究活動の課題と展望

カイラリティによるスピンド生成は、近年益々注目されるようになってきている。どちらかと言うと化学分野で注目されている CISS のみならず、物性物理分野でも反転対称性を失った物質構造に基づく新たな物性発現が盛んになされており、両者の共通点と相違点を検討しながら実験を進めていく必要があると考えられる。本年の成果により、CISS がバルクの無機結晶において、線形応答領域でも観測されることを明らかにすることが出来たので、よりスピンド軌道相互作用の小さい有機分子でも同じような状況が実現できるのかどうか、さらに検証を進めて行きたい。同時に、様々な外場によるスピンドの制御や、詳細なメカニズムの解明など、より広い視点での展開を、共同研究によって実現していきたい。

6-4 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)

森 俊文 (助教)

甲田 信一 (助教)

稲垣 泰一 (学振特別研究員)

松村 祥宏 (学振特別研究員)

MAURYA, Manish (特任研究員)

KALATHINGAL, Mahroof (大学院生)

ZHU, Zhe (大学院生)

千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 理論化学

A-2) 研究課題：

- a) 凝縮系反応に関する理論研究：酵素反応における構造励起状態と非平衡・動的影響
- b) 凝縮系反応に関する理論研究：不均一・動的に揺らぐ構造変化・反応の一分子解析
- c) 熱的物性発現・ガラス転移に関する理論研究：過冷却水の構造変化動力学
- d) 生体分子系の機能に関する理論研究：時計タンパク質 KaiC における概日リズム
- e) 生体分子系の機能に関する理論研究：光合成タンパク質における励起エネルギー移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮系の反応・構造変化に関して、酵素反応における cis-trans 異性化を例に解析を進めている。異性化反応の始状態と終状態を繋ぐ反応性軌跡を多数生成し、自由エネルギー面上の準静的な経路との比較を行った。その結果、反応性軌跡では準備された構造励起状態から迅速に遷移状態を越えて反応が起こり、集団的で緩慢な構造変化により表される自由エネルギー面上の反応経路とは異なることを明らかにした。
- b) 凝縮系の反応・構造変化に関して、凝縮系の動的な不均一揺らぎの下、構造変化や化学反応が如何に進行するかについて解析を進めている。とくに、時間依存の反応速度理論を展開するとともに、水溶液中の BPTI タンパク質を超長時間の分子動力学計算により構造変化速度と揺らぎ、チャンネル分子ポリセオナミド B の膜挿入ダイナミクスについて解析を行った。
- c) 水の熱力学的・動的特異的性質および凝縮系の反応・構造変化の解明の観点から、過冷却水の構造変化ダイナミクスの解析を進めている。その結果、温度低下により、構造変化の時間スケールが遅延化するだけでなく、ガラス転移への前兆として構造変化過程が定常ポワソン過程からバースト的な再生過程へと変化することなどが明らかになってきた。
- d) 生体分子系の機能に関して、シアノバクテリアにおける KaiC の概日リズムの解析を進めている。この概日リズムにおいて、KaiC におけるリン酸化および脱リン酸化と KaiB の結合の遅延のリズムの起源が未解明である。そこで、

KaiB と KaiC の結合に関する複数の実験を再現する理論スキームを構築し、この遅延が KaiC に由来することを提案した。

- e) 生体分子系の機能に関して、高等植物の光化学系 II 光捕集アンテナ複合体 LHCII における励起エネルギー移動の研究を行っている。励起エネルギー移動の解析には、クロロフィルの励起エネルギーやその揺らぎが必要となる。そこで、凝縮中のクロロフィル (Chl *a*, Chl *b*) の基底・励起電子状態を適切に記述するパラメータを決定した。この結果に基づき、現在、励起エネルギー移動の分子動力学計算に用いる LHCII 中の Chl *a*, Chl *b* の基底・励起電子状態に対する分子パラメータの開発を進めている。

B-1) 学術論文

T. KATO, K. NOBUSADA and S. SAITO, “Inverse Kohn-Sham Equations Derived from the Density Equation Theory,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 024301 (15 pages) (2020). DOI: 10.7566/JPSJ.89.024301

T. MORI and S. SAITO, “Dissecting the Dynamics during Enzyme Catalysis: A Case Study of Pin1 Peptidyl-Prolyl Isomerase,” *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 3396–3407 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01279

S.-I. KODA and S. SAITO, “An Alternative Interpretation of the Slow KaiB-KaiC Binding of the Cyanobacterial Clock Proteins,” *Sci. Rep.* **10**, 10439 (7 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-67298-7

Y. NAM, M. KALATHINGAL, S. SAITO and J. Y. LEE, “Tautomeric Effect of Histidine on β -Sheet Formation of Amyloid β 1–40: 2D-IR Simulations,” *Biophys. J.* **119**, 831–842 (2020). DOI: 10.1016/j.bpj.2020.07.009

N. MORITSUGU, T. NARA, S.-I. KODA, K. TOMINAGA and S. SAITO, “Molecular Mechanism of Acceleration and Retardation of Collective Orientation Relaxation of Water Molecules in Aqueous Solutions,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 11730–11737 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10036

B-3) 総説、著書

C. R. BAIZ, B. BŁASIAK, J. BREDEBBECK, M. CHO, J.-H. CHOI, S. A. CORCELLI, A. G. DIJKSTRA, C.-J. FENG, S. GARRETT-ROE, N.-H. GE, M. W. D. HANSON-HEINE, J. D. HIRST, T. L. C. JANSEN, K. KWAC, K. J. KUBARYCH, C. H. LONDERGAN, H. MAEKAWA, M. REPERT, S. SAITO, S. ROY, J. L. SKINNER, G. STOCK, J. E. STRAUB, M. C. THIELGES, K. TOMINAGA, A. TOKMAKOFF, H. TORII, L. WANG, L. J. WEBB and M. T. ZANNI, “Vibrational Spectroscopic Map, Vibrational Spectroscopy, and Intermolecular Interaction,” *Chem. Rev.* **120**, 7152–7218 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00813

斉藤真司, 「多時間相関関数による凝縮系動力学の解析」, アンサンブル **22**, 110–117 (2020).

B-4) 招待講演

S. SAITO, “Effect of ion on collective orientation relaxation of water,” Dynamics of Chemical and Biological Systems, Kanpur (India), January 2020.

S. SAITO, “Effect of ion on collective orientation relaxation of water,” Department Seminar, Solid-state chemistry unit, Indian Institute of Science, Bangalore (India), January 2020.

斉藤真司, 「イオンによる水の集団回転運動の加速と減速の分子機構」, 分子フォト研究会「誘電応答から見るソフトマターの水和」, 神戸, January 2020.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2008–2012, 2016–2020).

分子科学会幹事 (2018–2020).

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

5th China-Japan-Korea Tripartite Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Organizing Committee (2020–2022).

Pacificchem2021 国内実行委員 (Computational and Theoretical 分野) (2017–2021).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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 (2015–2021).

その他

森野基金 運営委員会委員 (2020–).

計算物質科学協議会 運営委員会委員 (2020–).

B-8) 大学での講義, 客員

神戸大学大学院理学研究科, 「量子化学特論」, 2021年1月25日–2月3日.

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」, 2020年12月1日–3日.

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2022年3月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「酵素反応の動的機構の理論的解明」, 森 俊文 (2018年度–2020年度).

科研費若手研究(B), 「時計タンパク質における時空間階層運動の協奏が創る機能発現機構の理論的解明」, 甲田信一 (2018年度–2020年度).

科研費基盤研究(A), 「構造揺らぎ・構造変化に基づく生体分子の機能発現の理論的解明」, 斉藤真司 (2016年度–2020年度).

C) 研究活動の課題と展望

従来の反応論は, 反応座標に沿った運動はそれ以外の運動に比べ格段に遅いと仮定する。しかし, 生体分子や過冷却液体などの系では非常に幅広い時間スケールの運動が存在し, 従来の反応論における時間スケール分離の仮定が破綻する。これらの系における化学反応や構造変化における動的乱れと呼ばれる遅い揺らぎの影響を解析し, 構造変化や反応がどのように進むかについて明らかにする。また, 異常拡散の観点から過冷却水における構造変化の解析を進め, 構造欠陥と構造変化ダイナミクスとの関係, ガラス転移に向かうダイナミクスの変化について解明する。さらに, 我々は, 生体分子系の機能における揺らぎや構造変化の影響に関する理論研究を進めている。とくに, 構造変化や反応を考慮した数理モデルに基づく巨視的レベルの解析を進め, 時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構の解明を目指す。また, 高等植物の LHCII における励起エネルギー移動の分子機構の解明に向け, タンパク質中の色素の電子状態を適切に再現するパラメータを決定し, それに基づく励起エネルギーおよびその揺らぎ(スペクトル密度)の解析を進め, LHCII における効率的励起エネルギー移動の分子機構を解明する。

南 谷 英 美 (准教授) (2019 年 4 月 1 日着任)

下出 敦夫 (助教)
三輪 邦之 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))
日野出 憲治 (研究員)
奥川 伸一 (研究員)
赤羽 厚子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：計算材料学, 物性物理学

A-2) 研究課題：

- a) 固体におけるフォノン物性：電子フォノン相互作用及び熱物性
- b) 吸着原子・分子が生み出す新奇界面磁性
- c) Dirac 電子系における特異な輸送特性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フォノンは格子振動の量子であり、電気抵抗、超伝導体をもたらすクーパー対形成、絶縁体における熱伝導など、固体物理の各所で重要な役割を果たしている。これらの物性は、電子とフォノン、そしてフォノンとフォノンの相互作用によって決定されている。我々は特に、これらの相互作用が伝導特性や熱物性に与える影響に着目している。本年は層状物質における電子フォノン相互作用の精密計算から、アルカリ原子をドーピングした層状物質において、圧力による超伝導転移温度制御の可能性を示した。電子フォノン相互作用については、密度汎関数摂動理論を用いた相互作用強度の定量計算に加え、電子とフォノンのボルツマン方程式に基づいた、電子系からフォノン系へのエネルギー移行を追跡するためのプログラム開発を行っている。固体の熱物性については、原子に加わる力と系のエネルギーの第一原理計算結果を再現するニューラルネットワークポテンシャルを作成し、それをフォノン物性の計算に応用することで熱伝導率の計算時間を大幅に軽減した。
- b) 分子吸着が表面物性に様々な影響を与えることは、表面科学の分野では広く知られている。我々はこれまで、磁性を持った原子や分子が吸着した際の近藤効果の発現を中心に理論的研究を進めてきた。本年は、吸着原子が生じる近藤状態のスペクトル形状から基板内の歪を解析しうること、層状超伝導物質にて生じるス波束縛状態の特異な空間分布について実験グループとの共同研究を進めた。加えて、最近では、分子吸着によって、金属基板の持つ磁性やスピン軌道相互作用に由来した電子状態を変調しうる可能性にも着目している。分子吸着に伴う界面磁性変調は *spinterface* と呼ばれ、スピントロニクス分野でも素子性能の向上や新規デバイス動作の可能性から注目されている。この分野の実験研究者と共同研究を進め、鉄フタロシアニン (FePc) を Pt(111) 表面に吸着させた場合を対象として共同研究を行い、FePc の持つ磁気モーメントが Pt の伝導電子に対して磁性不純物として働いていること、FePc 分子において、スピン移行効果を用いた、電流による分子スピン制御が可能であることを示した。
- c) 電子のスピンとその相互作用は相対論的量子力学における Dirac 方程式に遡る。1 次元的な曲線に閉じ込められた電子を考えると、Dirac 方程式から出発して非相対論的極限をとることで、曲線の幾何学的構造と結合した新たなスピン軌道相互作用が生じることを示した。この幾何学的なスピン軌道相互作用によって、二重らせんに閉じ込められた系に電流を流すと、そのカイラリティに依存してスピン分極が生じる Edelstein 効果が起こることを示した。

B-1) 学術論文

- S. CHOI, S. HIROI, M. INUKAI, S. NISHINO, R. SOBOTA, D. BYEON, M. MIKAMI, E. MINAMITANI, M. MATSUNAMI and T. TAKEUCHI**, “Crossover in Periodic Length Dependence of Thermal Conductivity in 5d Element Substituted Fe₂ VAl-Based Superlattices,” *Phys. Rev. B* **102**, 104301 (10 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.104301
- H. GAMOU, K. SHIMOSE, R. ENOKI, E. MINAMITANI, A. SHIOTARI, Y. KOTANI, K. TOYOKI, T. NAKAMURA, Y. SUGIMOTO, M. KOHDA, J. NITTA and S. MIWA**, “Detection of Spin-Transfer from Metal to Molecule by Magnetoresistance Measurement,” *Nano Lett.* **20**, 75–80 (2020). DOI: 10.1021/acs.nanolett.9b03110
- K. SHIMIZU, W. LIU, W. LI, S. KASAMATSU, Y. ANDO, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “First-Principles Study of Li-Ion Distribution at γ -Li₃PO₄/Metal Interfaces,” *Phys. Rev. Mater.* **4**, 015402 (10 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.015402
- Z. NI, E. MINAMITANI, K. KAWAHARA, R. ARAFUNE, C.-L. LIN, N. TAKAGI and S. WATANABE**, “Mechanically Tunable Spontaneous Vertical Charge Redistribution in Few-Layer WTe₂,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 2008–2012 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10423
- X. YANG, Y. YUAN, Y. PENG, E. MINAMITANI, L. PENG, J.-J. XIAN, W.-H. ZHANG and Y.-S. FU**, “Observation of Short-Range Yu-Shiba-Rusinov States with Threefold Symmetry in Layered Superconductor 2H-NbSe₂,” *Nanoscale* **12**, 8174–8179 (2020). DOI: 10.1039/d0nr01383h
- K. IWATA, T. MIYAMACHI, E. MINAMITANI and F. KOMORI**, “Sensing Surface Lattice Strain with Kondo Resonance of Single Co Adatom,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 051604 (4 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5142064
- P. MANO, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “Straintronic Effect for Superconductivity Enhancement in Li-Intercalated Bilayer MoS₂,” *Nanoscale Adv.* **3**, 3150–3155 (2020). DOI: 10.1039/D0NA00420K
- N. H. SHIMADA, E. MINAMITANI and S. WATANABE**, “Theoretical Prediction of Superconductivity in Monolayer h-BN Doped with Alkaline-Earth Metals (Ca, Sr, Ba),” *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 435002 (9 pages) (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/aba674
- A. SHITADE and E. MINAMITANI**, “Geometric Spin–Orbit Coupling and Chirality-Induced Spin Selectivity,” *New J. Phys.* **22**, 113023 (8 pages) (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/abc920
- A. SHITADE, K. MAMEDA and T. HAYATA**, “Chiral Vortical Effect in Relativistic and Nonrelativistic Systems,” *Phys. Rev. B* **102**, 205201 (6 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.205201
- A. DAIDO, A. SHITADE and Y. YANASE**, “Thermodynamic Approach to Electric Quadrupole Moments,” *Phys. Rev. B* **102**, 235149 (12 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.235149

B-3) 総説, 著書

- C.-L. LIN, N. KAWAKAMI, R. ARAFUNE, E. MINAMITANI and N. TAKAGI**, “Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Topological Materials,” *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 243001 (24 pages) (2020). DOI: 10.1088/1361-648X/ab777d
- S. WATANABE, W. LI, W. JEONG, D. LEE, K. SHIMIZU, E. MINAMITANI, Y. ANDO and S. HAN**, “High-Dimensional Neural Network Atomic Potential for Examining Energy Materials: Some Recent Simulations,” *J. Phys.: Energy* **3**, 012003 (16 pages) (2021). DOI: 10.1088/2515-7655/abc7f3

渡邊 光, 柳瀬陽一, 石塚 淳, 金杉翔太, 大同暁人, 角田峻太郎, 下出敦夫, 塩見雄毅, 「奇パリティ多極子相の分類学と電磁応答・超伝導」, *固体物理* **55**, 535–549 (2020).

B-4) 招待講演

E. MINAMITANI, “Molecular spins at surfaces: From Kondo singlet to application for spintronics,” The 3rd Symposium for The Core Research Clusters for Materials Science and Spintronics, Sendai (Japan), February 2020.

南谷英美, 「半導体材料における電子フォノン相互作用と熱伝導率のシミュレーション」, 2020年度関東支部学術講演会, 2020年4月. (新型コロナウイルスの影響により中止・招待講演は成立)

南谷英美, 「半導体における電子フォノン相互作用の精密解析」, 第4回フォノンエンジニアリング研究会, オンライン開催, 2020年12月.

E. MINAMITANI, “Ab-initio calculation of electron-phonon coupling in layered materials,” 2021 Taiwan-AVS symposium: Advances in Scanned Probe Microscopy, Online, January 2021.

南谷英美, 「表面界面物性における量子多体効果」(受賞記念講演), 2020年日本表面真空学会学術講演会, オンライン開催, 2020年11月.

下出敦夫, 「結晶における多極子の定式化と交差相関応答の理論的研究」(受賞記念講演), 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

三輪邦之, 「ナノ接合内の分子における光電変換に関する理論的研究」(受賞記念講演), 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

B-6) 受賞, 表彰

南谷英美, 第1回日本表面真空学会若手女性研究者優秀賞(2020).

下出敦夫, 日本物理学会若手奨励賞(領域8)(2020).

三輪邦之, 日本物理学会若手奨励賞(領域9)(2020).

南谷英美, 日本物理学会第二回米沢富美子記念賞(2021).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会ダイバーシティ推進委員会委員(2018–).

日本物理学会運営委員(領域3)(2020.10–2021.9). (下出敦夫)

学会の組織委員等

22nd International Conference on Superlattices, Nanostructures and Nanodevices (ICSNN 2020), Program committee (2019–2020).

その他

IOP, Trusted Reviewer (2020).

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, 「基礎物理化学II」, 2020年7月1日–3日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「層状物質における電子フォノン相互作用の波数・エネルギー分解第一原理解析」, 南谷英美 (2017年度-2020年度).

科研費若手研究,「温度勾配が誘起するスピンのダイナミクスの理論」, 下出敦夫 (2018年度-2020年度).

C) 研究活動の課題と展望

アモルファス材料を始めとする乱れを含んだ系へ研究を進めつつあるが, 結晶とは異なる「不規則ではあるが何らかの幾何的な構造」がある場合を扱うための工夫が必要であることを実感している。たとえば, ニューラルネットワークポテンシャルに関しては乱れの情報や短距離・中距離相関をよく記述できる特徴量が物理量の高精度予測のためには必要となることが予想される。この課題にデータサイエンス分野で発展が著しいトポロジカルデータ解析や多様体学習などの手法を試していきたい。

また, Dirac 電子系における特異な輸送特性について, 現実物質での発現・制御の可能性を探るため, 第一原理計算からの強束縛模型構築などと組み合わせた計算手法の開発や, それを応用した物質探索を進めていきたい。

理論分子科学第二研究部門

石 崎 章 仁 (教授) (2016 年 4 月 1 日着任)

NGUYEN, Thanh Phuc (助教)

藤橋 裕太 (特任研究員)

赤羽 厚子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 光・量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 近年、非古典光を用いた量子計測技術の分子科学、物質科学への応用に向けた機運が高まりつつある。レーザーなど古典光を用いた分光計測に比して卓越した優位性を有する量子計測技術を開発する上で、光の非古典的性質が果たす役割を明確にする必要がある。本研究課題では、複雑分子系の動的過程を時間分解計測することを念頭に、量子もつれ光子対の非古典相関を利用する量子分光計測の理論研究に取り組んでいる。

特に本年は、(1) もつれ光子対の発生方法としてポンプ光に CW レーザーを用いたパラメトリック下方変換を、(2) 光学系として Hong-Ou-Mandel 干渉計を用いて、時間分解スペクトルの定式化を行なった。レーザーを用いた分光計測では超短パルスの遅延制御によって時間分解測定を行うが、もつれ光子対の非古典的相関を用いることによって同様の時間分解測定が可能となることを見出した。さらに、もつれ光子対の非古典相関が強い極限においては、本手法で得られるスペクトル情報がフォトンエコーなど非線形光学応答として得られる二次元分光スペクトルの情報に等価であることを示した。すなわち、CW 光および Hong-Ou-Mandel 干渉計など比較的簡単な光学系を用いることで、複数のレーザーパルスを注意深く制御することが求められるコヒーレント多次元分光法と同等の情報が得られる。このことは、光子対の非古典相関がもたらす量子分光計測の優位性を明確に示しているだけでなく、量子分光計測を展開するうえで非古典光をどのようにデザインするべきかについて重要な指針を提供している。量子分光計測の理論基盤を確立することに成功したと言える。

さらに現在、カスケードパラメトリック下方変換などを用いて生成される三光子もつれ状態を用いて、二光子同時計数測定に基づく時間分解計測手法の定式化を試みている。位相整合関数のスペクトル分布が周波数フィルタとして機能することで、時間分解スペクトルの特定の周波数領域を選択的に分解することが可能であることを明らかにし、非古典光を用いた時間分解能と周波数分解能の同時向上の可能性を理論的に示した。

B-1) 学術論文

A. ISHIZAKI, "Prerequisites for Relevant Spectral Density and Convergence of Reduced Density Matrices at Low Temperatures," *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 015001 (2 pages) (2020). (Ranked in Top 20 Most Downloaded Articles of *J. Phys. Soc. Jpn.* in December 2019) DOI: 10.7566/JPSJ.89.015001

T. P. NGUYEN, Q. T. PHAM and A. ISHIZAKI, “Controlling the Nonadiabatic Electron Transfer Reaction Rate through Molecular-Vibration Polaritons in the Ultrastrong Coupling Regime,” *Sci. Rep.* **10**, 7318 (11 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-62899-8

Y. FUJIHASHI, Y. SHIMIZU and A. ISHIZAKI, “Generation of Pseudo-Sunlight via Quantum Entangled Photons and the Interaction with Molecules,” *Phys. Rev. Res.* **2**, 023256 (7 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.023256

A. ISHIZAKI, “Probing Excited-State Dynamics with Quantum Entangled Photons: Correspondence to Coherent Multidimensional Spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **153**, 051102 (7 pages) (2020). (Selected as an Editor’s Pick) DOI: 10.1063/5.001543

B-4) 招待講演

A. ISHIZAKI, “Dynamics in Photosynthetic System: Quantum dissipation, vibrational assistance, and quantum light spectroscopy,” The 3rd International Forum on Quantum Metrology and Sensing, online, December 2020.

石崎章仁, 「量子科学技術に基づく複雑分子系の観測と制御の理論」, 電気通信大学大学院情報理工学研究科講演会, 東京都調布市 (オンライン開催), 2020年9月.

石崎章仁, 「タイトルTBA」, 量子科学と重力・宇宙の融合研究会, 九州大学, 福岡県福岡市, 2020年3月. (新型コロナウイルス感染拡大防止のため中止)

石崎章仁, 「量子散逸系として見る光補集系におけるダイナミクス」, 山田研究会「動的過程における右と左——非平衡, 非対称, 非線形が紡ぐ学際研究——」, アルカディア市ヶ谷, 東京都千代田区, 2020年2月. (新型コロナウイルス感染拡大防止のため自粛)

A. ISHIZAKI, “Theory of time-resolved optical spectroscopy with quantum light: Toward simultaneous enhancement of temporal and spectral resolutions,” Workshop on Quantum Foundations: Measurement & Entanglement, High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba (Japan), February 2020.

Y. FUJIHASHI and A. ISHIZAKI, “Quantum dynamical aspects of primary charge separation in photosystem II reaction center,” the 11th Asian Conference on Ultrafast Phenomena 2020, East China Normal University, Shanghai (China), January 2020.

B-6) 受賞, 表彰

藤橋裕太, 日本物理学会第15回若手奨励賞 (2021).

石崎章仁, 第16回日本学士院学術奨励賞 (2020).

石崎章仁, 第16回日本学術振興会賞 (2020).

NGUYEN, T. P., 第9回自然科学研究機構若手研究者賞 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会 学術委員会委員 (2019–2021).

学会の組織委員等

日本学術振興会第3回日英先端科学シンポジウム企画委員 (2019).

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–).

B-8) 大学での講義, 客員

電気通信大学大学院情報理工学研究科, 「物理工学特論」, 2020年9月14日–18日.

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学II」, 2020年7月7日–10日

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究「量子技術を適用した生命科学基盤の創出」領域, 「時間分解量子もつれ分光法: 理論基盤の構築と生体分子系への応用」, 藤橋裕太 (2019年–2023年).

科研費若手研究, 「Theoretical study of nonlinear optical responses of ultracold atomic systems: towards a high-resolution coherent multidimensional spectroscopy investigation of quantum many-body effects」, NGUYEN, Thanh Phuc (2019年–2022年).

科研費基盤研究(B), 「光合成初期過程の効率性と恒常性を制御する電荷分離・再結合反応の理論研究」, 石崎章仁 (2017年–2021年).

Human Frontier Science Program, Young Investigator Grant 2017 “Regulation of photosynthetic light harvesting: how does protein conformation control photophysics?” G. Schlau-Cohen, M. Johnson and A. Ishizaki (2017年–2020年).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「Flagship プロジェクト: 量子生命技術の創製と医学・生命科学の革新」(代表: 馬場嘉信), 石崎章仁 (研究分担者) (2020年–2026年).

文部科学省光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP), 「基礎基盤研究: 複雑分子系としての光合成機能の解明に向けた多次元量子もつれ分光技術の開発」(代表: 清水亮介), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年–2023年).

科研費基盤研究(B), 「太陽光の効率利用のための励起子・電荷ダイナミクスの基礎理論の構築」(代表: 田村宏之), 石崎章仁 (研究分担者) (2018年–2021年).

科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「天然光合成系におけるエネルギーフローに関する実験・理論解析」(代表: 橋本秀樹), 石崎章仁 (研究分担者) (2017年–2022年).

C) 研究活動の課題と展望

生体及び有機物質系における励起子及び電荷移動などの動力学過程は, 周囲の溶媒, タンパク質, 分子の核運動等の影響を受けることによって多様かつ頑健な機能を生み出しており, その全容を明晰に理解することは物理学の最も魅力的な問題の一つである。このような複雑な相互作用により生ずる非自明な機能を理解するためには, 各動力学過程における様々な要素の適切な理論的取り扱いが必要である。我々は, 量子散逸系のダイナミクス理論を用い, または新たに発展させ, 複雑な分子系における物理現象の本質的かつ簡明な理解を得ることを目指している。また同時に, 最新の量子科学技術を適用することで, 従来技術と比較してより詳細な分子系の情報を得ることが可能な手法の開発に向けて研究を進めている。

計算分子科学研究部門

江 原 正 博 (教授) (2008 年 6 月 1 日着任)

ZHAO, Pei (特任研究員)

金澤 悠紀 (研究員)

白男川 貴文 (大学院生)

羽鳥 敦也 (大学院生)

川口 律子 (事務支援員)

杉本 縁 (事務支援員)

A-1) 専門領域：量子化学，理論化学，理論触媒化学，光物性科学

A-2) 研究課題：

- a) 金属ナノクラスターの安定性とキラル光物性の起源
- b) ヒドロキシフェニルtriaザスマネンの分子内励起プロトン移動による固相二重発光の起源
- c) シアノゲンの電子共鳴状態の振動構造に関する理論解析
- d) Pd-Au 合金触媒によるヒドロシリル化反応の Pd サイトと周辺サイトの重要性
- e) Pd₅₅ および Rh₅₅ ナノ粒子の電子構造とプロベン酸化の触媒活性の相関
- f) リン修飾 CHA ゼオライトの ³¹P NMR 化学シフトによる構造解明
- g) 複雑系錯体触媒の理論解析：ノルボルネンの立体効果を利用したメタ選択的 C-H 活性化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属ナノ粒子の非対称性は、局在表面プラズモンによるキラル光物性増強など新規な機能発現への展開が期待できる。最近、実験的に不斉配位子で修飾した銀ナノクラスターのエナンチオ過剰誘導が成功し、キラル光物性が観測された。この光学活性の起源を解明するため、銀ナノクラスターの電子構造と光学物性について密度汎関数法に基づく理論研究を実施した。その結果、クラスターのコアが超原子の閉殻電子構造をとり安定であること、円二色性の起源が銀ナノクラスターのヘリカルな構造の電子状態を反映した金属-配位子電荷移動励起であることを理論的に解明した。
- b) 分子内に3つの OH-N 型水素結合をもつトリス (2-ヒドロキシフェニル) トリアザスマネン (OHPhTAS) は、固相で二重発光を示すが、非極性溶液中では発光しない。この二重発光は励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) に起因するが、分子内に3つの OH-N 型水素結合があり、その詳細は不明であった。TD-DFT 計算による S₁ 状態の断熱エネルギー曲面から、OHPhTAS ではトリエノール体 (EEE*) → モノケト体 (KEE*) の ESIPT が支配的であり、固相の二重発光はエネルギー障壁の低い EEE* および KEE* の2つの構造からの発光であること、液相では KEE* 状態から T₁/S₀ のポテンシャル交差を經由して基底状態に非断熱緩和し、二重発光が消失することを明らかにした。
- c) 共鳴状態は準安定状態であり、電子状態では準安定アニオン、多価イオン、内殻ホール状態などがある。我々は、電子共鳴状態の理論として独自の射影型 CAP/SAC-CI 法や ACCC SAC-CI 法を開発した。本年度は、シアノゲン (NCCN) の過渡的アニオン状態を、電子エネルギー損失分光法、正規化された解析接続理論、および複素ポテンシャル吸収法を用いて研究した。4つの共鳴状態 (0.36, 4.1, 5.3, 7.3 eV) を解析し、閾値付近 (0.36 eV) の ²Π_g 状態

の振動構造を複素ポテンシャル曲面に基づいて解明した。

- d) 内部アルキンや α,β -不飽和ケトンのヒドロシリル化反応を高効率で触媒する Pd-Au 合金触媒が開発された。そこで Pd-Au 合金クラスターと Pd-Au(111) 表面における内部アルキンのヒドロシリル化反応の反応機構を調査した。反応は Chalk-Harrod 機構に従うこと、律速段階は Pd-Au 合金クラスターではヒドロメタル化であり、Pd-Au(111) 表面では Si-C の還元的脱離であることを明らかにした。Pd サイトおよび周辺の Pd-Au サイトが吸着や活性中心として重要であり、これは均一系触媒にはない不均一系合金触媒の特徴であることを示した。
- e) 自動車排ガス浄化触媒（三元触媒）では、Pt, Pd ナノ粒子が CO や炭化水素の酸化に有効であり、Rh ナノ粒子は NO_x の還元にも有効である。Pd₅₅ および Rh₅₅ ナノクラスターの電子構造とプロペン酸化の触媒活性について調査し、プロペンがアクロレインと水に酸化される反応機構が有利であることを明らかにした。表面酸素への水素移動、OH のプロピレンへの攻撃、CHO からの水素移動で進行すること、Pd と Rh クラスターの反応性の違いが M-OH 結合の強さと相関すること、さらに M の d-バンドトップの位置と相関することを明らかにした。
- f) リン修飾したゼオライト (P-CHA) は、水熱処理に対して NO の NH₃ 選択的還元反応の耐久性が高い。この P-CHA の水熱耐久性について ³¹P MAS NMR および理論計算により解析した。水熱処理中の P-CHA の ³¹P NMR 化学シフトは -27 ~ -42 ppm の範囲で変化するが、これが水熱処理によるリン種の構造変化と相関することを明らかにした。理論計算によってフレームワーク内外のリン種の ³¹P NMR 化学シフトを計算し、水熱処理初期の -42 ppm のピーク増大はフレーム内のシリコアルミノリン酸塩 (SAPO) 種の生成に起因し、水熱処理後期の -29 ppm のピーク増大はフレーム分解後の縮合リン酸塩またはアルミノリン酸塩種であることを明らかにした。
- g) C-H 結合活性化は、C-H 結合を C-C 結合や C-X 結合に変換する重要な合成法であり、様々な方法が開発されてきた。これまで遷移金属錯体触媒によるオルト、パラ C-H 結合活性化は多く開発されてきたが、メタ選択的 C-H 活性化は限定されていた。最近、Yu らは Catellani 反応を参考にして、Pd(II) 錯体がノルボルネンとピリジン骨格を有する配位子により、オルト選択的な反応をメタ選択的な反応に変換できることを見出した。本研究では、DFT 計算によって、メタ選択的 C-H 結合活性化のメカニズムを解明した。Pd(II) および Pd(IV) を経由する様々な反応経路を検証し、このメタ選択的な C-H 結合活性化が、主にノルボルネンの立体効果によって制御されていることを明らかにした。

B-1) 学術論文

N. TAKAGI, M. EHARA and S. SAKAKI, "Theoretical Study of NO Dissociative Adsorption onto 3d Metal Particles M₅₅ (M = Fe, Co, Ni, and Cu): Relation between the Reactivity and Position of Metal Element in the Periodic Table," *ACS Omega* **6**, 4888–4898 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.0c05838

A. TAKAMATSU, K. TAMAI, S. HOSOKAWA, T. TANAKA, M. EHARA and R. FUKUDA, "Oxidation and Storage Mechanisms for Nitrogen Oxides on Variously Terminated (001) Surfaces of SrFeO_{3- δ} and Sr₃Fe₂O_{7- δ} Perovskites," *ACS Appl. Mater. Interface* **13**, 7216–7226 (2021). DOI: 10.1021/acsaami.0c20724

M. OGURA, Y. SHIMADA, T. OHNISHI, N. NAKAZAWA, Y. KUBOTA, T. YOKOI, M. EHARA, K. SHIMIZU and N. TSUNOJI, "AFX Zeolite for Use as a Support of NH₃-SCR Catalyst Mining through AICE Joint Research Project of Industries-Academia-Academia," *Catalysts* **11**, 163 (13 pages) (2021). DOI: 10.3390/catal11020163

P. ZHAO, B. BOEKFA, K. SHIMIZU, M. OGURA and M. EHARA, "Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃ over Cu-Exchanged CHA, GME, and AFX Zeolites: A DFT Study," *Catal. Sci. Technol.* **11**, 1780–1790 (2021). DOI: 10.1039/d0cy02342f

- S. XU, M. LI, G. PEI, P. ZHAO, X. ZHAO, G. WU, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures, and Bonding Properties of 20-Electron Transition Metal Complexes (Cp)₂TMO and their One-Dimensional Sandwich Molecular Wires (Cp = C₅H₅, C₅(CH₃)H₄, C₅(CH₃)₅; TM = Cr, Mo, W),” *J. Phys. Chem. A* **125**, 721–730 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.0c07402
- H. YONEZAWA, T. SHIRAOGAWA, M. HAN, S. TASHIRO, M. EHARA and M. SHIONOYA**, “Mechanistic Studies on Photoinduced Catalytic Olefin Migration Reactions at the Pd(II) Centers of a Porous Crystal, Metal-Macrocyclic Framework,” *Chem. –Asian J.* **16**, 202–206 (2021). (Front Cover) DOI: 10.1002/asia.202001306
- P. ZHAO, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI**, “Theoretical Insight into Oxidation Catalysis of Chromite Spinel MCr₂O₄ (M = Mg, Co, Cu, and Zn): Volcano Plot for Oxygen-Vacancy Formation and Catalytic Activity,” *J. Catal.* **393**, 30–41 (2021). DOI: 10.1016/j.jcat.2020.11.006
- S. KINOSHITA, Y. HARABUCHI, Y. INOKUCHI, S. MAEDA, M. EHARA, K. YAMAZAKI and T. EBATA**, “Substitution Effect on the Nonradiative Decay and *trans* → *cis* Photoisomerization Route: A Guideline to Develop Efficient Cinnamate Based Sunscreens,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 834–845 (2020). (Front Cover) DOI: 10.1039/D0CP04404D
- Y. PATHAK, K. S. JUNEJA, G. VARMA, M. EHARA and U. DEVA PRIYAKUMAR**, “Deep Learning Enabled Inorganic Material Generator (DING),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 26935–26943 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03508D
- G. PEI, P. ZHAO, S. XU, X. ZHAO, C. KONG, Z. YANG, M. EHARA and T. YANG**, “Stabilities, Electronic Structures and Bonding Properties of Iron Complexes (E₁E₂)Fe(CO)₂(CNAr^{Tripp2})₂ (E₁E₂ = BF, CO, N₂, CN⁻, or NO⁺),” *ChemistryOpen* **9**, 1195–1201 (2020). DOI: 10.1002/open.202000248
- R. NAG, R. ČURÍK, M. TARANA, M. POLÁŠEK, M. EHARA, T. SOMMERFELD and J. FEDOR**, “Resonant States in Cyanogen NCCN,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 23141–23147 (2020). DOI: 10.1039/D0CP03333B
- Y.-X. ZHAO, M.-Y. LI, Y.-B. HAN, K. YUAN, M. EHARA and X. ZHANG**, “Theoretical Insight into Thermodynamically Optimal U@C₈₄: Three-Electron Transfer Rather Than Four-Electron Transfer,” *Inorg. Chem.* **59**, 12650–12658 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c01756
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, K.-N. ZHANG, Y.-Q. CHEN, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO**, “Covalent Interactions Depended on the Distances between Metals and Fullerenes for Thermodynamically Stable M@C₇₈ (M = La, Ce, and Sm),” *Inorg. Chem. Front.* **7**, 2538–2547 (2020). DOI: 10.1039/D0QI00428F
- R. N. DHITAL, K. NOMURA, Y. SATO, S. HAESUWANNAKIJ, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Pt–Pd Nanoalloy for the Unprecedented Activation of Carbon-Fluorine Bond at Low Temperature,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 1180–1185 (2020). DOI: 10.1246/bcsj.20200112
- T. SHIRAOGAWA and M. EHARA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 13329–13337 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01730
- H. YOSHIDA, J. KUMAR, M. EHARA, Y. OKAJIMA, F. ASANOMA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Impact of Enantiomeric Ligand Composition on the Photophysical Properties of Chiral Ag₂₉ Nanoclusters,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **93**, 834–840 (2020). (Selected Paper) DOI: 10.1246/bcsj.20200089

- B. ZHU, M. EHARA and S. SAKAKI**, “Propene Oxidation Catalysis and Electronic Structure of M_{55} Particle ($M = Pd$ or Rh): Differences and Similarities between Pd_{55} and Rh_{55} ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 11783–11796 (2020). (Inside Front Cover) DOI: 10.1039/d0cp00169d
- Q. M. PHUNG, Y. KOMORI, T. YANAI, T. SOMMERFELD and M. EHARA**, “Combination of a Voronoi-Type Complex Absorbing Potential with the XMS-CASPT2 Method and Pilot Applications,” *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 2606–2616 (2020). DOI: 10.1021/acs.jctc.9b01032
- M. PROMKATKAEW, S. SURAMITR, T. KARKIRD, M. EHARA and S. HANNONGBUA**, “DFT/TD-DFT Investigation on the Photoinduced Electron Transfer of Diruthenium and Viologen Complexes,” *J. Lumin.* **222**, 117121 (9 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117121
- M.-Y. LI, Z.-B. GAO, Y.-B. HAN, Y.-X. ZHAO, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Potential Molecular Semiconductor Devices: Cyclo- C_n ($n = 10$ and 14) with Higher Stabilities and Aromaticities than Acknowledged Cyclo- C_{18} ,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 4823–4831 (2020). DOI: 10.1039/D0CP00167H
- T. SADHUKHAN, A. JUNKAEW, P. ZHAO, H. MIURA, T. SHISHIDO and M. EHARA**, “Importance of the Pd and Surrounding Site in Hydrosilylation of Internal Alkynes by Palladium-Gold Alloy Catalyst,” *Organometallics* **39**, 528–537 (2020). (Supplementary Journal Cover) DOI: 10.1021/acs.organomet.9b00745
- S. SARTYOUNGKUL, M. EHARA and H. SAKURAI**, “Time-Dependent Density Functional Theory Investigation of Excited State Intramolecular Proton Transfer in Tris(2-hydroxyphenyl)triazasumanene,” *J. Phys. Chem. A* **124**, 1227–1234 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpca.9b10340
- H. YOSHIDA, M. EHARA, U. DEVA PRIYAKUMAR, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “Enantioseparation and Chiral Induction in Ag_{29} Nanoclusters with Intrinsic Chirality,” *Chem. Sci.* **11**, 2394–2400 (2020). DOI: 10.1039/c9sc05299b
- S. HU, P. ZHAO, W. SHEN, M. EHARA, Y. XIE, T. AKASAKA and X. LU**, “Crystallographic Characterization of $Er_2C_2@C_{80-88}$: Cluster Stretching with Cage Elongation,” *Inorg. Chem.* **59**, 1940–1946 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03269
- M.-Y. LI, Y.-X. ZHAO, Y.-B. HAN, K. YUAN, S. NAGASE, M. EHARA and X. ZHAO**, “Theoretical Investigation of the Key Roles in Fullerene-Formation Mechanisms: Enantiomer and Enthalpy,” *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 547–554 (2020). DOI: 10.1021/acsanm.9b02110
- P. ZHAO, B. BOEKFA, T. NISHITOBA, N. TSUNOJI, T. SANO, T. YOKOI, M. OGURA and M. EHARA**, “Theoretical Study on ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus-Modified CHA Zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.* **294**, 109908 (12 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109908
- T. YANG, C. KONG, S. YANG, Z. YANG, S. YANG and M. EHARA**, “Reaction Mechanism, Norbornene and Ligand Effects, and Origins of Meta-Selectivity of Pd/Norbornene-Catalyzed C–H Activation,” *Chem. Sci.* **11**, 113–125 (2020). DOI: 10.1039/c9sc04720d

B-4) 招待講演

- M. EHARA and T. SHIRAOGAWA**, “Theoretical Design of Photofunctional Molecular Aggregates for Optical Properties: An Inverse Design Approach,” Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, Okazaki (Japan) (online), August 2020. (Invited Talk)

江原正博, 「不均一系触媒の構造と機能に関する理論研究」, 第126回触媒討論会「コンピューターの利用」(特別講演), 静岡(オンライン開催), 2020年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2020-).

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-).

触媒学会 コンピュータの利用研究会世話人会委員 (2018-).

理論化学会幹事, 選出方法検討委員, 企画委員 (2019-), 懸賞委員 (2020-2021).

学会の組織委員等

Pacificchem 2021: Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Corresponding Symposium Organizer (2018-2021).

The Vth Theory and Applications of Computational Chemistry (TACC) Conference, Sapporo, Japan, Organizing Committee (2019-2022).

The VIIIth Japan-Czech-Slovakia (JCS) Symposium on Theoretical Chemistry, Sapporo, Japan, Organization Committee (2019-2021).

Bilateral Programs (JSPS joint research projects, Japan-Norway), Symposium: Japan-Norway Bilateral Symposium from Fundamental Chemistry to Porous Materials: Theory and Experiment, 所内対応 (2020).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会学術システム研究センター専門研究員 (2020-).

学会誌編集委員

Journal of Computational Chemistry, Editor (2012-).

Theoretical Chemistry Accounts, Editorial Board (2015-).

The Chemical Record, Editorial Board (2015-).

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 (2012-2021).

シミュレーションによる「自然科学における階層と全体」連携研究委員会委員 (2016-).

量子化学スクール世話人 (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-).

計算物質科学スパコン共用事業運営委員会委員 (2019-).

計算物質科学連絡会議委員 (2019-).

計算物質科学協議会準備委員会委員 (2019-), 運営委員会委員 (2020-).

東京大学物性科学研究所 CCMS 運営委員会委員 (2020-).

総合研究大学院大学物理科学コース別教育プログラム運営委員 (2016-).

物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラム WG 委員 (2016-).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 集中講義「量子化学特論」, 2021年1月20日-21日.

東京都立大学, 非常勤講師, 集中講義「物理化学特別講義I」, 2020年12月16日-17日

総合研究院大学院大学物理科学研究科, 分光学基礎コース, 2020年7月27日-29日.

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2008年-2020年, 集中講義「計算機化学」, 2020年4月16日-17日.

京都大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 講義「量子化学II」, 2020年4月-7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, 拠点教授, 2012年9月-2022年3月.

B-9) 学位授与

白男川貴文, 「Theoretical Study on the Design of Photofunctional Molecular Aggregates and Molecule-Plasmon Systems」, 2021年3月, 博士(理学).

金澤悠紀, 「Theoretical Study on the Excited States of Peralkylated Oligosilanes and the Resonance States of DNA and RNA Bases」, 2020年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「先進的量子状態理論に基づく不均一系触媒および光機能システム系の研究開発」, 江原正博(2020年-2022年).

二国間交流事業共同研究(日本-ノルウェー), 「錯体超分子構造体の理論化学」, 江原正博(2019年-2021年).

科研費新学術領域研究「配位アシンメトリー: 非対称配位圏設計と異方集積化が拓く新物質科学」(代表: 塩谷光彦)(計画研究), 「非対称金属配位場を有する超分子系の構造・物性・反応に関する理論研究」, 江原正博(2016年-2021年).

科研費基盤研究(S), 「光エネルギーの高度活用に向けた分子システム化技術の開発」(代表: 君塚信夫), 江原正博(研究分担者)(2020年-2024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」(代表: 田中庸裕), 江原正博(研究分担者)(2012年-2021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、光機能性分子の電子過程や金属微粒子・バルク触媒を主たる対象とした理論研究を実施し、新しい化学概念を構築することを目的として研究を進めている。近年、電子状態理論では大規模化が進展し、ナノ材料やバイオ系への応用が展開している。しかし、複雑な励起状態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、さらに開発を進める必要がある。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。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する。分子系・分子集合系の非対称性に関わる励起子相互作用や非対称因子、錯体光化学反応に関する理論研究を実験と協力して進める。また、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、金属微粒子触媒、バルク触媒、表面光化学を理論的に解析する。触媒・電池元素戦略プロジェクトにおいて重要課題である自動車排ガス浄化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）

伊藤 暁（助教）
谷本 勝一（特任研究員（IMS フェロー））
山内 仁喬（大学院生）
宮澤 和久（大学院生）
福原 大輝（大学院生）
川口 律子（事務支援員）

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) 赤外自由電子レーザーにより A β アミロイド線維が破壊される際の水分子の役割
- b) ポリフェノールによるアミロイド β (16-22) フラグメントの凝集阻害効果
- c) COVID-19 ウイルスの RNA 依存性 RNA ポリメラーゼに対する薬剤の作用機構
- d) パーキンソン病を引き起こす α シヌクレインフラグメントの凝集初期過程の解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アルツハイマー病はアミロイド β (A β) ペプチドが凝集してできたアミロイド線維が原因で発症すると言われている。我々は赤外自由電子レーザーを照射して A β のアミロイド線維を破壊する非平衡分子動力学シミュレーションを行った。その結果、水分子がタンパク質凝集体を破壊する新たなメカニズムを発見した。アミロイド線維中の C=O と N-H が形成する分子間水素結合は、レーザーパルスが照射されるたびに切断される。しかし、これらの結合は多くの場合その照射後に自然に再形成される。だが、C=O と N-H の間にたまたま水分子が入り込むと、水素結合の再形成が阻害されてしまう。規則的に並んでいる水素結合にとってそのような場所は欠陥となり、そこから分子間 β シートの全ての水素結合が切断される。このような水分子の役割は、他の既知のメカニズムとはまったく異なるものである。さらに、レーザーでアミロイド線維を破壊すると α ヘリックス構造が多く形成されることも発見し、その理由も突き止めた。
- b) ポリフェノールには A β ペプチドの凝集を阻害する効果があり、アルツハイマー病に対する薬剤候補分子として注目されている。A β の凝集する効果が特に高いポリフェノールとしてミリセチンとロスマリン酸が知られている。我々は A β ペプチドのフラグメントである A β (16-22) ペプチドとこれらのポリフェノールを含む系のレプリカ置換分子動力学シミュレーションを行った。その結果、A β (16-22) ペプチドの 22 番目のグルタミン酸 (Glu22) と 16 番目のリジン (Lys16) が最も高い確率でポリフェノールと結合することを見出した。A β (16-22) ペプチドは凝集する際に Glu22 のカルボキシル基と Lys16 のアミノ基との間の静電引力により反平行 β シートを形成する。我々のシミュレーション結果から Glu22 や Lys16 の側鎖にミリセチンやロスマリン酸が結合することで A β (16-22) ペプチド同士の凝集が抑制されることが分かった。
- c) 新型コロナウイルス感染症 (COVID-19) に対する治療薬として現在レムデシビルやファビピラビル (商品名アビガン) が注目されている。これらは COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼに対する RNA 複製阻害剤として機能することが期待されている。RNA ポリメラーゼは通常アデノシン三リン酸 (ATP) などのヌクレオチドを取り込んで RNA

- を複製する。レムデシビル、ファビピラビルは ATP などと競合して RNA ポリメラーゼに取り込まれて RNA の複製を阻害する。我々はこれらの薬剤や ATP を RNA ポリメラーゼの周辺に 100 個配置した分子動力学シミュレーションを実行した。その結果、どの薬剤や ATP も三リン酸のマイナス電荷が RNA ポリメラーゼの結合サイトにある Mg^{2+} イオンに引き寄せられて結合することが分かった。また、RNA ポリメラーゼには結合サイトに向かって複数のリジンがー列に並んでおり、このリジンのプラス電荷が「バケツリレー」のように薬剤や ATP を結合サイトに運んでいることも発見した。今回の発見により RNA ポリメラーゼによる効率的なリガンド認識の仕組みを解明した。この成果は NHK ニュースでも取り上げられた。(2020 年 8 月 31 日 NHK ニュース「スパコンで新型コロナ研究報告」)。
- d) α シヌクレインは水溶液中で特定の構造を持たない、140 残基のアミノ酸で構成される天然変性タンパク質である。凝集して繊維を形成することでパーキンソン病を引き起こすと言われている。特に α シヌクレイン繊維形成の核となる領域のフラグメントに着目し、そのフラグメント 2 本に対して定温定圧レプリカ置換シミュレーションを実行した。その結果、 $A\beta$ ペプチドとは異なり、2 次構造を形成せずに分子間 β シートを形成することが多いことを発見した。またその理由も明らかにした。

B-1) 学術論文

- M. YAMAUCHI and H. OKUMURA**, “Dimerization of α -Synuclein Fragments Studied by Isothermal-Isobaric Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulation,” *J. Chem. Inf. Model.* **61**, 1307–1321 (2021). DOI: 10.1021/acs.jcim.0c01056
- T. H. D. NGUYEN, S. G. ITOH, H. OKUMURA and M. TOMINAGA**, “Structural Basis for Promiscuous Action of Monoterpenes on TRP Channels,” *Commun. Biol.* **4**, 293 (12 pages) (2021). DOI: 10.1038/s42003-021-01776-0
- K. UCHIDA, T. KITA, M. HATTA, S. G. ITOH, H. OKUMURA, M. TOMINAGA and J. YAMAZAKI**, “Involvement of Pore Helix in Voltage-Dependent Inactivation of TRPM5 Channel,” *Heliyon* **7**, e06102 (10 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.heliyon.2021.e06102
- L. LE NGUYEN NGOC, S. G. ITOH, P. SOMPORNPIST and H. OKUMURA**, “Replica-Permutation Molecular Dynamics Simulations of an Amyloid- β (16–22) Peptide and Polyphenols,” *Chem. Phys. Lett.* **758**, 137913 (7 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137913
- T. MIZUKAMI, S. FURUZAWA, S. G. ITOH, S. SEGAWA, T. IKURA, K. IHARA, H. OKUMURA, H. RODER and K. MAKI**, “Energetics and Kinetics of Substrate Analog-Coupled Staphylococcal Nuclease Folding Revealed by a Statistical Mechanical Approach,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 19953–19962 (2020). DOI: 10.1073/pnas.1914349117
- H. OKUMURA and S. G. ITOH**, “Molecular Dynamics Simulations of Amyloid- β (16–22) Peptide Aggregation at Air-Water Interfaces,” *J. Chem. Phys.* **151**, 095101 (12 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5131848
- S. TANIMOTO, K. TAMURA, S. HAYASHI, N. YOSHIDA and H. NAKANO**, “A Computational Method to Simulate Global Conformational Changes of Proteins Induced by Cosolvent,” *J. Comput. Chem.* **42**, 552 (12 pages) (2021). DOI: 10.1002/jcc.26481
- J. KAMMARABUTR, P. MAHALAPBUTR, H. OKUMURA, P. WOLSCHANN and T. RUNGROTMONGKOL**, “Structural Dynamics and Susceptibility of Anti-HIV Drugs against HBV Reverse Transcriptase,” *J. Biomol. Struct. Dyn.* **39**, 2502–2511 (2021). DOI: 10.1080/07391102.2020.1751715

B-3) 総説, 著書

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Promotion and Inhibition of Amyloid- β Peptide Aggregation: Molecular Dynamics Studies,” *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 1859 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/ijms22041859

谷本勝一, 「液体の積分方程式理論による溶媒が生体分子の機能と構造に及ぼす影響の理論的研究」, *アンサンブル* **23**, 49–54 (2021).

奥村久士, 「アミロイド β (16–22) ペプチドの凝集と凝集阻害剤の分子動力学シミュレーション」, *シミュレーション* **40**, 16–21 (2021).

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Role of water molecules in disruption of protein aggregates observed by non-equilibrium molecular dynamics simulations,” International Symposium “Frontier of structures and dynamics of water by advanced spectroscopic techniques,” The Annual meeting of the Spectroscopical Society of Japan, online, October 2020.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで見る COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼとその阻害薬」, HPCI オープンセミナー 「スーパーコンピュータと COVID-19」, オンライン開催, 2021 年 1 月.

奥村久士, 「アルツハイマー病原因物質の分子動力学シミュレーション」, 金沢大学大学院自然科学研究科公開講演会, 金沢, 2020 年 12 月.

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第 14 回分子シミュレーションスクール, オンライン開催, 2020 年 9 月.

奥村久士, 「COVID-19 ウイルスの RNA ポリメラーゼと阻害薬候補の分子動力学シミュレーション」, 新型コロナウイルス感染症対応 HPCI 臨時研究課題記者勉強会, オンライン開催, 2020 年 8 月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会名古屋支部役員 (2017–).

分子シミュレーション研究会幹事 (2011–2014, 2018–).

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 (2011–2016, 2020).

日本蛋白質科学会年会若手奨励賞審査委員 (2016–).

日本生物物理学会学生発表賞審査委員 (2020).

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スーパーコンピュータ共同利用委員会委員 (2016–).

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」, 2020 年 12 月.

金沢大学大学院自然科学研究科, 「分子動力学シミュレーション」, 2020 年 12 月.

名古屋市立大学大学院薬学研究科, 客員准教授, 2019 年 4 月–.

B-9) 学位授与

山内仁喬,「拡張アンサンブルアルゴリズムの開発と応用研究:蛋白質の安定性と凝集」,2021年3月,博士(理学).

C) 研究活動の課題と展望

- a) アルツハイマー病以外にもタンパク質凝集体が引き起こす病気が知られており,それらのタンパク質凝集体に赤外自由電子レーザーを照射し治療に役立てようとする試みがある。そこで次にハンチントン病などのポリグルタミン病の原因であるポリグルタミン鎖に対してレーザー照射する非平衡分子動力学シミュレーションを行う。その破壊過程をA β アミロイド線維の場合と比較,議論する。
- b) れまでにA β (16-22)ペプチド1本とポリフェノールの全原子レプリカ置換分子動力学シミュレーションを行ったが,今後は複数本のA β (16-22)ペプチドとポリフェノールのシミュレーションを行う。このシミュレーションを通じて実際にポリフェノールが凝集を阻害するメカニズムを解明する。
- c) 全長のA β ペプチド(40および42残基)を32本水溶液中に配置した巨大系の分子動力学シミュレーションを行っている。これはA β ペプチドに関する世界最大のシミュレーションである。このシミュレーションを通じて,単量体 \rightarrow 二量体 \rightarrow 三量体 \rightarrow 四量体と凝集していく過程での構造変化を調べる。特にどのアミノ酸残基が凝集に重要な役割を果たしているのか見つけ出す。
- d) α シヌクレインの凝集には細胞膜との結合が重要である。そこで α シヌクレインのN末領域が細胞膜に結合する過程を分子動力学シミュレーションで解明する。数種類の細胞膜についてシミュレーションを行い, α シヌクレインが結合しやすい細胞膜とそうでない細胞膜の特徴とその理由も明らかにする。

岡崎圭一(特任准教授(若手独立フェロー))(2016年6月1日~2020年11月30日)
(准教授)(2020年12月1日着任)

MAHMOOD, Md. Iqbal (特任研究員)
JAUNET-LAHARY, Titouan (特任研究員)
千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論生物物理学

A-2) 研究課題：

- a) 分子モーターの1方向性運動モデル推定手法開発とキチナーゼへの応用
- b) トランスポーター Na^+/H^+ antiporter のイオン輸送メカニズムの解明
- c) F-BAR タンパク質 Pacsin1 が引き起こす生体膜変形メカニズムの解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 分子モーターは、生体内でATP加水分解エネルギーなどの化学エネルギーを消費して、1方向性の運動をするタンパク質である。その作動原理を解明するため、分子モーターの運動を直接観察する実験手法である1分子観察が用いられてきた。しかし、化学エネルギーの消費、つまり化学状態の変化、がどのようにして分子モーターの1方向性の運動を生み出しているのかについては、まだよく分かっていない。我々は、分子モーターの運動を、化学状態に応じて切り替わる自由エネルギープロファイル上の拡散運動であると考え、通常1分子観察では観測されない化学状態を「隠れた」状態として隠れマルコフモデルによってモデル化した。そして、ベイズ推定の枠組みで、化学状態依存的自由エネルギープロファイル、拡散係数、状態間遷移速度定数を推定する手法を開発した。この手法を、キチン鎖を分解しながら1方向に進むリニア分子モーターであるキチナーゼに応用した。その結果、キチナーゼは、まず、比較的低い自由エネルギー障壁を超えてブラウン運動することで糖鎖を触媒サイトに引き込み、糖鎖の加水分解反応と生成物解離により自由エネルギープロファイルが切り替わることで、1方向性運動を実現していることが分かった。
- b) ナトリウムイオンとプロトンを細胞の内外で交換するトランスポーター Na^+/H^+ antiporter (交換輸送体) は、細胞内のイオン濃度調節などにかかわっており、創薬ターゲットにもなっている。そのイオン輸送メカニズムに迫るために、イオン結合サイトの交互アクセスの際の構造変化ダイナミクスを、遷移パスサンプリング手法を用いたMDシミュレーションにより明らかにした。膨大なシミュレーションデータから詳細なメカニズムを調べるために、マルコフ状態モデルによる解析を行った。その結果、安定状態・中間状態を同定して、その間の遷移の時定数を明らかにした。
- c) 細胞膜は、多種多様なタンパク質と相互作用して、ダイナミックに変形する。例えば、エンドサイトーシスなどで見られるように一部切り離されて袋状構造(ベシクル)を作って細胞内外の物質輸送に使われる。このような細胞膜変形に関わるタンパク質の一つがF-BARタンパク質であり、その中でもPacsin1というものに我々は注目した。従来の粗視化分子モデルでは、タンパク質構造を保持させるために弾性体ネットワークモデルを用いるが、このモデルでは大きな構造変化が記述できない。そこで、我々は、タンパク質折り畳みでよく用いられる郷モデルに置き換えることで、大きな構造揺らぎを再現するGö-MARTINIモデルの開発を行った。

B-1) 学術論文

J. WARNAU, D. WÖHLERT, K. OKAZAKI, Ö. YILDIZ, A. P. GAMIZ-HERNANDEZ, V. R. I. KAILA, W. KÜHLBRANDT and G. HUMMER, “Ion Binding and Selectivity of the Na⁺/H⁺ Antiporter MjNhaP1 from Experiment and Simulation,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 336–344 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpccb.9b08552

K. OKAZAKI, A. NAKAMURA and R. IINO, “Chemical-State-Dependent Free Energy Profile from Single-Molecule Trajectories of Biomolecular Motors: Application to Processive Chitinase,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 6475–6487 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpccb.0c02698

Y. MORI, K. OKAZAKI, T. MORI, K. KIM and N. MATUBAYASI, “Learning Reaction Coordinates via Cross-Entropy Minimization: Application to Alanine Dipeptide,” *J. Chem. Phys.* **153**, 054115 (8 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0009066

M. I. MAHMOOD, A. B. POMA and K. OKAZAKI, “Optimizing Gō-MARTINI Coarse-Grained Model for F-BAR Protein on Lipid Membrane,” *Front. Mol. Biosci.* **8**, 619381 (10 pages) (2021). DOI: 10.3389/fmolb.2021.619381

B-3) 総説, 著書

岡崎圭一, 「分子シミュレーションによる Na⁺/H⁺ 交換輸送体のメカニズム解明と輸送速度を上げる改変」, *生物物理* **60(2)**, 102–104 (2020). DOI: 10.2142/biophys.60.102

B-4) 招待講演

K. OKAZAKI, “Curvature induction and sensing of the F-BAR protein Pacsin1 on lipid membranes via molecular dynamics simulations,” 第58回日本生物物理学会年会, オンライン開催, 2020年9月.

岡崎圭一, 「分子モーターの1方向性運動モデルの新規推定法の開発——キチナーゼへの応用」, 第10回分子モーター討論会, オンライン開催, 2020年11月.

K. OKAZAKI, “Mechanism of Na⁺/H⁺ antiporter from transition path sampling and engineering of a faster transporter,” *Frontiers of Computational Physics from meV to MeV*, 金沢大学(オンライン開催とハイブリット), 2020年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

分子シミュレーション学会幹事(分子シミュレーションスクール担当) (2021).

分子シミュレーションスクール世話人 (2016–2020).

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 (2021).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「トランスポーターの基質輸送速度を変える変異の理論的予測」, 岡崎圭一 (2018年–2020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, 「全身性代謝制御機構解明のための *in vivo* 微量必須栄養素イメージング法の開発」(代表者: 中島健一郎), 岡崎圭一(研究分担者) (2018年–2020年).

C) 研究活動の課題と展望

本グループでは、生体分子マシンの機能ダイナミクスを理論的な手法で解明して、そのデザイン原理を探求する研究を進めている。本年はこれまで、分子モーターの1方向性運動モデル推定手法開発、遷移パスサンプリングから反応座標を決める手法開発、さらに、Gō-MARTINIというタンパク質による細胞膜変形を記述する粗視化モデル改良についての論文をそれぞれ出版することができた。さらに、トランスポーター Na^+/H^+ antiporter によるイオン輸送についての詳細な解析などに取り組んでいるところである。

石田 干城 (助教) (2004年11月1日着任)

川口 律子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論化学, 計算化学

A-2) 研究課題：

- a) 量子化学計算と分子動力学法を用いたイオン液体による高分子セルロースの溶解・分解過程に関する理論的研究
- b) 分子動力学法によるイオン液体中の液体構造と動的挙動に関する理論的研究
- c) 溶液内化学反応およびエネルギー移動過程に関する理論的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 生体内中の細胞壁の基本骨格部分を成す高分子セルロースを炭水化物へと分解する際にイオン液体が有効であることに注目した研究を計画, 実行した。量子化学計算と分子動力学シミュレーションを用いた研究から, イオン液体中でのセルロースの溶解・分解過程を分子レベルで明らかにした。具体的には, 陰イオンによる分子内水素結合の分断によりセルロース鎖の剛性が弱くなることで陰イオンの高分子セルロース中への侵入が起こり, 続いて分子間水素結合の分断が陰イオンにより促進されることが明らかになった。一方, 陽イオンはセルロース鎖中のグルコース環上周辺に存在し, ファンデルワールス力によるグルコース環との相互作用によってセルロース鎖の溶解に寄与していることも明らかにした。これらの研究成果は学術論文としてまとめられ, 学術雑誌, *The Journal of Physical Chemistry*, に掲載された。(*J. Phys. Chem. B* **124**, 3090–3012 (2020)) 現在は, さらにセルロースの分解に適したイオン液体の選定を分子レベルから可能にすることを目標とした研究へと発展させ, 続けている。具体的には, まず実験研究の結果をもとにセルロースの分解に適したイオン液体を選定し, 量子化学計算を用いてイオン液体の力場の設定を行った。続けて, 新たに設定された力場を用いて分子動力学シミュレーションを実行した。計算結果より, 陽・陰イオンの種類が異なると, 高分子セルロース内の疎水性領域と親水性領域でのセルロース鎖間へのイオン分子の侵入過程にも違いが生じることが分かった。さらにこの違いがイオン分子のセルロース鎖の溶解・分解過程にも影響を及ぼしていることが明らかになった。また, 現在はさらにセルロースの溶解・分解過程に対する温度効果についてシミュレーションによる研究を進めているところである。
- b) イオン液体の特有の挙動の一つである構造の不均一性や室温付近でのガラス性挙動に注目した研究を計画し, 進めている。具体的には, イオン液体中の構造解析から出発して研究を進めている。まず, 分子動力学法を用いて数万原子オーダーでの大きな系の長時間シミュレーションを行った。計算結果より, イオン液体は陽・陰イオンの構造の違いによって各イオン種が非一様な分布をしていることが示され, このことが構造不均一性の原因を解く鍵となる可能性があることが明らかになってきた。さらに, 通常液体では過冷却状態において現れる動的不均一性と類似の挙動が, 室温においても現れることを明らかにした。現在, イオン液体中の構造不均一性とイオン分子の動きとの関係や, 動的不均一性の分子論的起源について研究を進めている。
- c) これまでに提案・改良を行ってきた溶質分子の電子状態の時間依存変化を記述する時間依存形式の解析方法を色素分子中の光励起による電子移動反応の研究に応用した。この研究により, 励起状態での超高速電子移動反応と溶媒和過程に関してフェムト秒オーダーでの解析が可能になった。今年度は光励起によって引き起こされる電子移動と

エネルギー移動についてベタイン色素の問題へと適用し、溶媒効果の研究へと発展させた。現在、研究成果をまとめ、学術論文として投稿準備中である。

B-1) 学術論文

T. ISHIDA, “Theoretical Investigation of Dissolution and Decomposition Mechanisms of a Cellulose Fiber in Ionic Liquids,”
J. Phys. Chem. B **124**, 3090–3102 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b11527

理論・計算分子科学研究部門

藤田 貴敏 (特任准教授(若手独立フェロー)) (2016年4月1日~2021年3月31日)*)

千葉 史朱香 (事務支援員)

A-1) 専門領域：理論化学, 計算物質科学

A-2) 研究課題：

- a) 有機分子集合体のための高精度電子状態理論の開発
- b) 有機太陽電池における界面配向と電荷移動状態の相関の解析
- c) 非フラーレン系アクセプター太陽電池の電荷移動状態の解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 有機半導体の電子物性の予測は合理的な材料開発のために必要不可欠である。本年度は、本グループで開発を行ってきた大規模電子状態計算手法を非局在化した励起状態に計算できるように拡張した。具体的には、GW/Bethe-Salpeter equation (BSE) 法, フラグメント分子軌道 (FMO) 法, 励起子モデルを組み合わせることにより、分子集合体の非局在化した励起状態を効率的に計算できる手法の開発に成功した。
- b) 電子ドナー／電子アクセプター界面の電子状態は界面のモルフォロジーや分子配向に依存するため、界面構造を適切に制御することが電荷分離の高効率化に必要である。そこで、本研究では face-on 配向と edge-on 配向のペンタセン／C₆₀ 界面を作成し電子状態計算を行うことにより、界面で形成される電子状態 (CT) 計算と界面配向の相関を解析し、特に電荷分離に関与する lowest CT 状態と光吸収に寄与する bright CT 状態に着目した。face-on 配向では、lowest CT 状態と bright CT 状態の両方が局在化している。一方、edge-on 配向では lowest CT 状態は局在化しているが、bright CT 状態が非局在化している。本研究により、電荷の非局在化を生かした太陽電池を設計するためには、界面分子を edge-on 配向に制御することが重要であることがわかった。
- c) 近年、フラーレン以外の分子を電子アクセプターに用いる試みが進められており、エネルギー変換効率が上昇を続けている。エネルギー変換効率が大きくなるのは、電荷再結合に伴うエネルギーロスを抑えつつ、電荷分離が効率的に起きるためである。しかし、なぜ非フラーレン系で効率的な電荷分離と電荷再結合の抑制が両立できるかはわかっていない。そこで、ペンタセン／C₆₀ とペンタセン／C8-PTCDI に対して電子状態計算を行い比較することにより、非フラーレン系太陽電池に特有の性質を解明した。本グループで開発した手法により解析を行った結果、ペンタセン／C8-PTCDI 系では光吸収により形成される励起電子より非局在化しているため、励起子束縛エネルギーと再配置エネルギーが減少することを明らかにした。これらはそれぞれ、電荷分離の効率化と電荷再結合の抑制に関与しており、非フラーレン太陽電池特有の性質であるといえる。

B-1) 学術論文

T. FUJITA, Y. NOGUCHI and T. HOSHI, "Revisiting the Charge-Transfer States at Pentacene/C₆₀ Interfaces with the GW/Bethe-Salpeter Equation Approach," *Materials* **13**, 2728 (15 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13122728

B-3) 総説, 著書

T. FUJITA, “First-Principles Investigations of Electronically Excited States in Organic Semiconductors,” in *Organic Solar Cells*, Springer; Singapore, pp. 155–193 (2021). DOI: 10.1007/978-981-15-9113-6_7

T. FUJITA and T. HOSHI, “FMO-Based Investigations of Excited-State Dynamics in Molecular Aggregates,” in *Recent Advances of the Fragment Molecular Orbital Method*, Springer; Singapore, pp. 547–566 (2021). DOI: 10.1007/978-981-15-9235-5_27

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

量子生命科学会評議員 (2020–).

学会誌編集委員

理論化学会誌「フロンティア」編集委員 (2019–).

その他

量子化学スクール世話人 (2016–2021).

有機固体若手の会世話人 (2018–2019).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C), 「第一原理計算による光励起物性予測と有機光電子材料への応用」, 藤田貴敏 (2019年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

今後の研究計画として, (i) 第一原理計算をベースとしたデバイス特性予測手法の開発と, (ii) FMO法とデータ科学的手法の連携を遂行していく。エネルギー変換過程の実時間量子ダイナミクスへと展開していく。開発した手法を太陽電池系に適用することにより, エネルギー変換効率を上昇させるための分子設計の指針を得る。(i)では, 我々が開発を行ってきたFMO法と量子ダイナミクス法を組み合わせ手法に分子接合理論の考え方を取り入れることにより, FMO法から電流–電圧曲線などを予測できる手法を開発する。(ii)では, フラグメント間の様々な記述子に対してデータ科学的手法を用いて解析することにより, 分子集合体の構造に関する特徴量と光電子物性の特徴量との相関関係を抽出できる手法を開発する。

*) 2021年4月1日量子科学技術研究開発機構主幹研究員

6-5 光分子科学研究領域

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)

素川 靖司 (助教)

DE LÉSÉLEUC, Sylvain (助教)

富田 隆文 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))

ZHANG, Yichi (特任研究員 (IMS フェロー))

BHARTI, Vineet (特任研究員)

國見 昌哉 (特任研究員)

溝口 道栄 (大学院生)

CHEW, Yeelai (大学院生)

TIRUMALASETTY PANDURANGA, Mahesh (大学院生)

川本 美奈子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：量子物理学, 原子分子光物理学, 量子情報科学, 物理化学

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) バルク固体の極限コヒーレント制御
- g) 超高速量子シミュレータの開発
- h) 超高速量子コンピュータの開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) コヒーレント制御は、物質の波動関数の位相を操作する技術である。その応用は、量子コンピューティングや結合選択的な化学反応制御といった新たなテクノロジーの開発に密接に結び付いている。コヒーレント制御を実現するための有望な戦略の一つとして、物質の波動関数に波としての光の位相を転写する方法が考えられる。例えば、二原子分子に核の振動周期よりも短い光パルスを照射すると、「振動波束」と呼ばれる局在波が結合軸上を行ったり来たりするような状態を造り出す事ができる。波束の発生に際して、数フェムト秒からアト秒のサイクルで振動する光電場の位相は波束を構成する各々の振動固有状態の量子位相として分子内に保存されるので、光学サイクルを凌駕する精度で光の位相を操作すれば波束の量子位相を操作することができる。我々はこの考えに基づき、独自に開発したアト秒位相変調器 (APM) を用いて、二つのフェムト秒レーザーパルス間の相対位相をアト秒精度で操作するとともに、このパルス対によって分子内に発生した二つの波束の相対位相を同様の精度で操作する事に成功した。さらに、これらの高度に制御され

た波束干渉の様子を、ピコメートルレベルの空間分解能とフェムト秒レベルの時間分解能で観測する事に成功した。

- b) APMを用いて、分子内の2個の波束の量子干渉を自在に制御する事に成功した。また、この高精度量子干渉をデコヒーレンス検出器として用いる事によって、熱的な分子集団や固体中の電子的なデコヒーレンスを実験的に検証した。さらに、固体パラ水素中の非局在化した量子状態 (vibron) の干渉を観測し制御する事に成功した。
- c) 光子場の振幅情報を分子の振動固有状態の量子振幅として転写する量子メモリの開発を行なった。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次元位相メモリの可能性を実証することに成功した。
- d) 量子メモリを量子コンピュータ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) バ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。
- g) ほぼ絶対零度 (~50 ナノケルビン) まで冷やした極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶にアト秒精度のコヒーレント制御法を適用することによって、3万個の粒子の量子多体問題を近似無しに1ナノ秒 (ナノ = 10^{-9}) 以内でシミュレートできる世界唯一・最速の「超高速量子シミュレータ」を開発することに成功した。それぞれ異なる研究分野で発展してきた「超高速化学」と「極低温物理」の手法を融合させた世界初の試みであり、材料科学・固体物理・溶液化学など広範囲の領域に波及効果を及ぼす新しい方法論として期待されている。
- h) 上記の人工原子結晶とアト秒精度のコヒーレント制御法を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子コンピュータ」の開発を進めている。

B-1) 学術論文

M. MIZOGUCHI, Y. ZHANG, M. KUNIMI, A. TANAKA, S. TAKEDA, N. TAKEI, V. BHARTI, K. KOYASU, T. KISHIMOTO, D. JAKSCH, A. GLÄTZLE, M. KIFFNER, G. MASELLA, G. PUPILLO, M. WEIDEMÜLLER and K. OHMORI, “Ultrafast Creation of Overlapping Rydberg Electrons in an Atomic BEC and Mott-Insulator Lattice,” *Phys. Rev. Lett.* **124**, 253201 (7 pages) (2020).

B-4) 招待講演

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator with attosecond precision,” EU FET Project COPAC Symposium “Parallel Computing Quantum Devices,” Online, March 2021.

大森賢治, 「アト秒精度の超高速量子シミュレータ開発と量子コンピュータへの応用」, 応用物理学会 春季学術講演会 シンポジウム「量子コンピュータの現状と展望」, オンライン開催, 2021年3月.

K. OHMORI, “Ultrafast quantum simulator with attosecond precision at ultracold temperatures,” Optics Seminars OIST, Online, December 2020.

K. OHMORI, “Ultrafast quantum simulator with attosecond precision at ultracold temperatures,” Fundamental Sciences and Quantum Technologies using Atomic Systems (FSQT 2020), Online, September 2020.

K. OHMORI, “Ultrafast quantum simulator with attosecond precision at ultracold temperatures,” India-Japan Webinar on Quantum Technologies, Organized by the Embassy of India and by the Governments of India and Japan, Online, July 2020.

B-5) 特許出願

取得特許 US 10,824,114 B2, 「QUANTUM SIMULATOR AND QUANTUM SIMULATION METHOD」, 酒井寛人(浜松ホトニクス), 大森賢治(自然科学研究機構), 安藤太郎(浜松ホトニクス), 武井宣幸(自然科学研究機構), 豊田晴義, 大竹良幸, 兵土知子, 瀧口優(浜松ホトニクス), (登録日 2020年11月3日).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

原子・分子・光科学 (AMO) 討論会プログラム委員 (2003–).

European Research Council (ERC), Invited Expert Referee (2007–).

European Commission, HORIZON 2020, EU Future and Emerging Technologies, Scientific and Industrial Advisory Board (SIAB) (2017–).

QuantERA (<https://www.quantera.eu>), Invited Remote Reviewer (2017–).

European Science Foundation (ESF), ESF College of Expert Reviewers (2018–).

ゴードン研究会議 (Gordon Research Conference: GRC) “Quantum Control of Light and Matter,” 2021 議長, 2019 副議長 (2017–).

ゴードン会議 (Gordon Research Conference: GRC) 評議会メンバー (2019–).

International Symposium on Advanced Photonics “Next frontiers to be explored by advanced light source facilities” 組織委員 (2020).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

内閣官房イノベーション推進室イノベーション政策強化推進のための有識者会議委員 (2019).

文部科学省 科学技術・学術審議会 専門委員 (2015–).

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–).

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 (CREST) 研究領域「量子状態の高度な制御に基づく革新的量子技術基盤の創出」(研究総括: 荒川泰彦) 中間評価委員 (2020–2021).

学会誌編集委員

Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, IOP, Editorial Board (2018–) and Section Editor for Quantum Technologies (2019–).

その他

上記「B-1) 学術論文」に記載した大森グループ・超高速量子シミュレータ・量子コンピュータ・ラボの最新の研究成果(2020年6月22日出版)「金属状の量子気体：全く新しい量子シミュレーション・プラットフォーム」(*Phys. Rev. Lett.* **124**, 253201 (2020))が、UC Boulder (米国コロラド大学ボルダー校)とNIST (米国国立標準技術研究所)の量子技術関連ホームページ「CUBit Quantum Initiative」や中日新聞・朝刊・社会面を始め、国内新聞各紙15件、および日米欧を中心とする世界中のニュースメディア42件の主要記事として大きく報道された。これによって、全世界的な分子研の知名度向上と研究力アピールに貢献。

ノーベル物理学賞発表(2020年10月6日)に先立ち、大森が日本テレビ放送網株式会社・報道局社会部より自然科学研究機構本部を通じ受賞候補者として取材を受け、写真・研究発表資料等を提出。並びに発表当日の大森の動静確認と受賞時の記者会見・映像取材のため記者の分子研待機の申し込み。

ノーベル物理学賞発表(2020年10月6日)に先立ち、大森がNHK本部(東京)や共同通信社よりノーベル物理学賞に関する取材を受ける。

大森賢治インタビュー記事：“今さら聞けない「そもそも量子力学って？」にトップ研究者が答えた!”(2020年8月18日)が「Yahoo! ニュース」「講談社・現代ビジネス」で大きく報道され、大森グループ・超高速量子シミュレータ・量子コンピュータ・ラボの研究内容が全国の一般市民へ周知されることによって分子研の研究力アピールに貢献。Yahoo! ニュースではアクセスランキングの上位にランクされる。

文部科学省 科学技術学術政策局 研究開発基盤課 量子研究推進室からの要請で、大森グループの超高速量子シミュレータ・量子コンピュータ開発状況を室長始め量子研究推進室メンバーにレクチャー(2020年9月2日)することによって日本政府への分子研の研究力アピールに貢献。

文部科学省 研究振興局 基礎研究振興課長の分子研訪問(2020年9月4日)に際して大森グループ・超高速量子シミュレータ・量子コンピュータ・ラボの視察に対応することによって日本政府への分子研の研究力アピールに貢献。

文部科学大臣政務官の分子研訪問(2020年7月2日)に際して大森グループ・超高速量子シミュレータ・量子コンピュータ・ラボの視察に対応することによって日本政府への分子研の研究力アピールに貢献。

内閣府 量子技術イノベーション戦略 最終報告(2020年1月)にロードマップ検討グループメンバー等として貢献するとともに、分子研・大森グループの超高速量子シミュレータが主要技術領域・重点課題としてハイライトされることによって分子研の国際的な認知度の向上に貢献。

長い伝統と世界的な権威を誇る米国のゴードン会議(Gordon Research Conference: GRC)の副議長(2019)、議長(2021)、評議会メンバー(2019-)として議長会議(2020年1月9日、シンガポール)に出席し、分子研の国際的な認知度の向上に貢献。

文部科学省 科学技術学術審議会 量子科学技術委員会の主査代理・専門委員として、量子テクノロジー開発および量子ビーム(放射光施設・大型レーザー施設)利用推進に関する政策検討に貢献。

B-8) 大学での講義、客員

Heidelberg University, 客員教授(フンボルト賞受賞者), 2012年-

B-10) 競争的資金

文部科学省「光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)」量子情報処理・大規模基礎基盤研究,「アト秒ナノメートル領域の時空間光制御に基づく冷却原子量子シミュレータの開発と量子計算への応用」, 大森賢治 (2018年–2028年).

科研費 特別推進研究,「アト秒精度の超高速コヒーレント制御を用いた量子多体ダイナミクスの探求」, 大森賢治 (2016年–2021年).

科学技術振興機構さきがけ研究(受託研究),「極低温ドレスト原子集団の超精密制御による非可換トポロジカル量子現象の探索」, 素川靖司 (2016年–2020年).

B-11) 産学連携

浜松ホトニクス(株),「超高速量子シミュレータの開発」, 大森賢治 (2016年–).

(株)日立製作所,「超高速量子シミュレータの開発」, 大森賢治 (2018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。

- ① 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。
- ② 量子散逸系でのコヒーレント制御の実現: ①で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。
- ③ 原子・分子ベースの量子情報科学の開拓: アト秒精度の超高速コヒーレント制御技術によって, 原子・分子内の電子・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確立を目指す。さらに, 単一原子・分子の操作・読み出し技術の開発を進める。
- ④ 超高速量子シミュレータの開発: ほぼ絶対零度 (~50 ナノケルビン) まで冷やした極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶とアト秒精度の超高速コヒーレント制御技術を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子シミュレータ」のさらなる高機能化を目指す。
- ⑤ 超高速量子コンピュータの開発: 極低温のルビジウム原子をマイクロレベルで整列させた人工原子結晶とアト秒精度の超高速コヒーレント制御技術を組み合わせた世界唯一・最速の「超高速量子コンピュータ」の開発を進める。

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

解 良 聡 (教授) (2014年4月1日着任)

長谷川 友里 (特任研究員 (IMS フェロー))

山田 一斗 (特任研究員)

YANG, Jinpeng (研究員)

萩原 久代 (事務支援員)

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) 配向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
- c) 有機半導体薄膜の電荷輸送機構の研究
- d) 有機半導体薄膜の界面電子単位接合機構の研究
- 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。UVSOR では BL7U における低エネルギー励起光を用いた界面電子状態評価を推進しつつ、BL6U における光電子運動量顕微鏡の開発と分子系への最適化を模索している。
- b) 高配向分子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、有機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きた。その後、高配向試料では広波数空間二次元分解測定が分子軌道の可視化に対応することが指摘され、新たな量子計測ツールになりうると期待されている。前述の放射光を利用した光電子運動量顕微鏡による高効率計測が強力である。特に単層膜界面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定量化し、局在電子系における一電子近似の限界を吟味しつつ、弱相互作用系の物理現象を議論するための新たな方法論の構築を目指している。
- c) 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する技術確立した。分子間相互作用の大きさ、ホール有効質量、バンド伝導移動度を評価した。有機単結晶ヘテロ界面や温度依存測定による準粒子評価などより詳細な物性議論へ向けた発展的計測を進めている。有機無機混合ペロブスカイト系にこの技術を応用し、バンド分散関係の測定に成功した。

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、準粒子描像に基づいた輸送機構の解明を目指している。

- d) 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、バンドギャップに生じる 10ppm レベルの状態密度検出に成功した。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検討し、エネルギー準位接合機構の解明を目指している。数値解析による定量評価を実施した。
- 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。国際共同による二次元検出器を利用したフォノン分散実験を開始した。
- 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。プローブ顕微鏡実験を共同研究で推進し、局所構造と電子状態の相関研究を開始した。
- g) 有機分子薄膜や低次元物質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 (SPALEED)、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) と成長を観察している。

B-1) 学術論文

R. TAKEUCHI, S. IZAWA, Y. HASEGAWA, R. TSURUTA, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, S. IDETA, K. TANAKA, S. KERA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAYAMA, “Experimental Observation of Anisotropic of Valence Band Dispersion in the Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) Single Crystal,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 2938–2943 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09239

Y. LIU, S. TANG, J. FAN, E. GRACIA-ESPINO, J. YANG, X. LIU, S. KERA, M. FAHLMAN, C. LARSEN, T. WÅGGERBERG, L. EDMAN and J. WANG, “High-Solubility Perovskite Quantum Dots for Solution-Processed Light-Emission Devices,” *ACS Appl. Nano Mater.* **4**(2), 1162–1174 (2021). DOI: 10.1021/acsanm.0c02797

J. YANG, M. MEISSNER, T. YAMAGUCHI, B. XI, K. TAKAHASHI, S. ABDULLAH, X. LIU, H. YOSHIDA, M. FAHLMAN and S. KERA, “Temperature-Dependent Band Structure Evolution Determined by Surface Geometry in Organic Halide Perovskite Single Crystals,” *Phys. Rev. B* **102**, 245101 (6 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.102.245101

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, K. TANAKA, S. SUGA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope at BL6U of UVSOR-III Synchrotron,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 067001 (9 pages) (2020). DOI: 10.35848/1347-4065/ab9184

T. KIRCHHUEBEL, S. KERA, T. MUNAKATA, N. UENO, R. SHIRAIISHI, T. YAMAGUCHI, K. YONEZAWA, T. UEBA, F. BUSSOLOTTI, J. YANG, T. YAMADA, R. MORI, S. KUNIEDA, T. HÜMPFNER, M. GRUENEWALD, R. FORKER and T. FRITZ, “The Role of Initial and Final States in Molecular Spectroscopies—the Example of Tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) on Graphite,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 19622–19638 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05448

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. UEBA, T. HORIGOME, H. YAMANE, K. TANAKA, S. KERA and N. KOSUGI, “Bulk and Surface Band Dispersion Mapping of the Au(111) Surface by Acceptance-Cone Tunable PES System,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **18**, 18–23 (2020). DOI: 10.1380/ejsnt.2020.18

G. D'AVINO, S. DUHM, R. DELLA VALLE, G. HEIMEL, M. OEHZELT, S. KERA, N. UENO, D. BELJONNE and I. SALZMANN, “Electrostatic Interactions Shape Molecular Organization and Electronic Structure of Organic Semiconductor Blends,” *Chem. Mater.* **32**, 1261–1271 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b04763

J. YANG, S.-X. REN, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, L. CHENG, L. ZHOU, S. IDETA, K. TANAKA and S. KERA, “Valence Band Dispersion Measured in the Surface Normal Direction of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals,” *Appl. Phys. Express* **13**, 011009 (4 pages) (2020). DOI: 10.7567/1882-0786/ab6134

B-3) 総説, 著書

Y. NAKAYAMA, S. KERA and N. UENO, “Photoelectron Spectroscopy on Single Crystals of Organic Semiconductors: Experimental Electronic Band Structure for Optoelectronic Properties,” *J. Mater. Chem. C* **8**, 9090–9132 (2020). [review] DOI: 10.1039/D0TC00891

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

VUVX (International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-Ray Physics) 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–).

SRI (International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation) シンクロトロン放射装置技術国際会議国際 諮問委員 (2018–).

日本放射光学会評議員 (2020–).

学会の組織委員等

第 33 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 組織委員会委員 (2020).

The 10th Workshop on Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-X), International Committee (Tokyo, Japan 2020).

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軌道放射物性研究施設運営委員会委員 (2018–).

SPring-8 ユーザー協同体 (SPRUC) 機関代表者 (2019–).

学会誌編集委員

Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Editorial Board (2015–).

B-8) 大学での講義, 客員

東北大学大学院理学研究科, 委嘱教授, 「強相関電子物理学特論」, 2020 年.

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

科研費基盤研究(A),「分子集合体における電子局在性とその電子-フォノン相互作用の影響」, 解良 聡 (2018年-).
科研費国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B)),「光電子波数顕微鏡法で切り拓くナノスピン・オービトロニクス」, 解良 聡 (2019年-).

C) 研究活動の課題と展望

機能性分子に代表される弱相互作用物質系の高配向試料作製法と精密電子状態計測で蓄積したノウハウを集結し、分子集合体における「電子の真の姿を見出すこと」でその機能・物性の根源を理解することを主眼として進めている。シンクロトン放射光を利用した各先端分光法(角度分解光電子分光法, 共鳴光電子分光法, 軟X線吸収分光法, X線定在波分光法など), 高感度紫外光電子分光法, 気相光電子分光法, レーザー励起二光子光電子分光法, 低エネルギー逆光電子分光法, スポット分析型低速電子線回折法を用いた実験を進めている。2020年度は, マンパワー不足にCOVID-19問題が加わり実験活動が停滞した。試料作製条件の探査等の地道な予備実験の重要性を再認識した。次年度より着任する助教と共に研究アクティビティを再始動する。一方, UVSOR 施設長として国内コミュニティの基盤強化を推進するための利用支援に注力している。2020年2月に放射光利用実験の新規軸として, 光電子運動量顕微鏡装置を導入した。主任研究員である松井らを中心に装置開発を進めている。欧米からの遅れを取り戻すべく基本設計に独自性を含めた発展的な計画としており, 2021年度に逐次機能追加による装置更新作業を進め多彩な計測機能をもつ複合システムの完成を目指す。ドイツの装置開発拠点であるユーリッヒ研究所との学術協定および国際共同研究加速基金(B)によって, 装置開発とその利用展開についての国際共同研究を推進する。解良グループの寄与としては分子系のオールジャパン体制(実験班, 理論班)を構築し, 戦略的に上記装置を利用した新奇実験を牽引する。国内外で類似の新型装置の導入が計画されているため, 短期間にUVSOR 施設の地位を確立し, 優位性を確かなものにする必要がある。長期計画として次世代研究施設 UVSOR-IV(仮)計画の具体化作業を開始した。今後は国内外施設およびコミュニティの情報収集に注力する。

長坂 将成 (助教) (2007年4月1日着任)

萩原 久代 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 軟X線分光学

A-2) 研究課題：

- a) 軟X線吸収分光法による液体の局所構造解析
- b) 低エネルギー領域の軟X線吸収分光法の開発
- c) 軟X線吸収分光法による光化学系 II タンパク質の構造解析
- d) 溶液光化学反応の超高速軟X線吸収分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 1 keV 以下の軟X線領域には炭素, 窒素, 酸素の K 吸収端や遷移金属の L 吸収端が存在するため, 液体の局所構造を元素選択的に調べられる有望な光領域である。我々は 20 ~ 2000 nm の範囲で液体層を精密に厚さ制御する手法を独自に開発することで, 液体の軟X線吸収分光 (XAS) 測定を実現した。更に, XAS スペクトルのエネルギーシフトの高精度測定と量子化学に基づく内殻励起計算から, 異なる元素ごとに液中の分子間相互作用を調べる手法を確立した。これにより, 異なる濃度のアセトニトリル水溶液の局所構造を, 溶質 (C, N-K) と溶媒 (O-K) の寄与を分離して観測して, 水とアセトニトリルの双極子相互作用により, 中間の濃度領域で微小不均一性が現れることを明らかにした。
- b) 200 eV 以下の低エネルギー領域には, Li, B の K 吸収端や Si, P, S, Cl の L 吸収端が存在するため, 化学研究において重要である。しかしながら, 低エネルギー領域では, 目的の一次回折光 (160 eV 等) の透過率が高次回折光 (320 eV, 480 eV 等) と比較して極端に小さく, 一次回折光の強度変化が高次回折光の寄与に埋もれてしまうため, XAS 測定は不可能であった。我々はアルゴンガスを用いると, Ar-L 吸収端 (240 eV) により効率良く高次回折光を除去して, 60 ~ 240 eV の範囲で一次回折光の透過吸収スペクトルを測定できることを見出した。これは, 「水の窓領域」に次ぐ, 新たな軟X線透過窓である。また, 一次回折光と高次回折光の光エネルギー差に着目して, 軟X線を金基板に照射して, 放出される Au 4f 光電子の運動エネルギー分析により, 一次回折光の強度だけを計量する新しいタイプの軟X線検出器を開発した。
- c) 光化学系 II (PSII) タンパク質の酸素発生中心 Mn_4CaO_5 クラスターの局所構造解析を目指して, Mn-L, Ca-L, O-K 吸収端 XAS 測定を行った。液体層を構成する Si_3N_4 膜に PSII タンパク質包含脂質二重膜を調製することで, PSII が光活性を維持した状態で Si_3N_4 膜への担持に成功した。これにより, 光活性を維持した状態の PSII の Mn_4CaO_5 クラスターの構造を, 主要な元素を網羅して明らかにできる。
- d) 放射光から発生する 70 ps の時間幅の軟X線パルスと 100 fs スケールの可視・紫外光レーザーの同期による, 溶液光化学反応の超高速 XAS 測定手法の開発を行った。今後は, 開発した手法を用いて, 鉄錯体溶液の紫外光励起過程の超高速 XAS 測定を行うことで, 金属-配位子間電子遷移における, 中心金属 (Fe-L) と配位子 (C, N-K) の両方の局所電子状態変化の解明を目指している。

B-1) 学術論文

M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI, “Microheterogeneity in Aqueous Acetonitrile Solution Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 1259–1265 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c00551

M. NAGASAKA, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy in the Low-Energy Region Explored Using an Argon Gas Window,” *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 959–962 (2020). DOI: 10.1107/S1600577520005883

M. NAGASAKA and H. IWAYAMA, “Photoelectron Based Soft X-Ray Detector for Removing High Order X Rays,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 083103 (7 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0011302

T. TSUKAMOTO, A. KUZUME, M. NAGASAKA, T. KAMBE and K. YAMAMOTO, “Quantum Materials Exploration by Sequential Screening Technique of Heteroatomicity,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 19078–19084 (2020). DOI: 10.1021/jacs.0c06653

S. TSUNEKAWA, F. YAMAMOTO, K.-H. WANG, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, S. TAKAKUSAGI, H. KONDOH, K. ASAKURA, T. KAWAI and M. YOSHIDA, “Operando Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 23611–23618 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c05571

H. IWAYAMA, M. NAGASAKA, I. INOUE, S. OWADA, M. YABASHI and J. R. HARRIES, “Demonstration of Transmission Mode Soft X-Ray NEXAFS Using Third- and Fifth-Order Harmonics of FEL Radiation at SACLA BL1,” *Appl. Sci.* **10**, 7852 (7 pages) (2020). DOI: 10.3390/app10217852

G. MICHALOUDI, J. J. LIN, H. YUZAWA, M. NAGASAKA, M. HUTTULA, N. KOSUGI, T. KURTÉN, M. PATANEN and N. L. PRISLE, “Aqueous-Phase Behavior of Glyoxal and Methylglyoxal Observed with Carbon and Oxygen K-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy,” *Atmos. Chem. Phys.* **21**, 2881–2894 (2021). DOI: 10.5194/acp-21-2881-2021

H. WANG, M. HE, Y. LI, H. ZHANG, D. YANG, M. NAGASAKA, Z. LV, Z. GUAN, Y. CAO, F. GONG, Z. ZHOU, J. ZHU, S. SAMANTA, A. D. CHOWDHURY and A. LEI, “Electrochemical Oxidation Enables Regioselective and Scalable α -C(sp³)-H Acyloxylation of Sulfides,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 3628–3637 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c00288

B-3) 総説, 著書

M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy of Liquids for Understanding Chemical Processes in Solution,” *Anal. Sci.* **36**, 95–105 (2020). DOI: 10.2116/analsci.19R005

長坂将成, 小杉信博, 「精密厚さ制御による液体の軟X線透過吸収分光測定」, *日本物理学会誌* **75**, 496–503 (2020).

B-4) 招待講演

M. NAGASAKA, “Molecular Interactions in Liquids Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy in Transmission Mode,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2020 (LSC 2020), OPTICS & PHOTONICS International Congress 2020, Online, April 2020.

長坂将成, 「放射光を活用した溶液の軟X線吸収分光法の開発と応用」, 茨城大学 令和2年度第1回量子線科学セミナー, オンライン開催, 2020年7月.

長坂将成, 「液体の軟X線吸収分光法のバイオ研究への展望」, 電気学会 光・量子デバイス研究会「医療・バイオ研究に有効なインターフェースと量子ビーム応用の未来」, オンライン開催, 2020年12月.

長坂将成,「軟X線吸収分光法による溶液の化学現象の解明」,第34回日本放射光学会年会,オンライン開催,2021年1月.

B-6) 受賞,表彰

M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI, *Analytical Sciences Hot Article Award* (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会行事委員 (2013–2015, 2017–2019).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「超高速軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の光合成反応の機構解明」,長坂将成 (2019年–2021年).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト,「軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の酸素発生中心の構造解析」,長坂将成 (2019年).

公益財団法人村田学術振興財団研究助成,「軟X線吸収分光法によるリチウムイオン電池のオペランド測定」,長坂将成 (2019年–2020年).

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団一般公募研究助成,「軟X線吸収分光法による塩水溶液の水和構造の元素選択的観測」,長坂将成 (2020年).

自然科学研究機構新分野創成センター先端光科学研究分野プロジェクト,「軟X線吸収分光法による光化学系IIタンパク質の酸素発生中心の構造解析」,長坂将成 (2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽),「生体膜へのイオン配位状態の分子レベルでの理解:水中X線吸収分光」(代表:手老龍吾),長坂将成(研究分担者) (2020年–2021年).

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業,「マイクロ波による化学反応加速機構の解明」,(代表:高谷 光),長坂将成(研究分担者) (2020年–2021年).

光源加速器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

加藤 政博（特任教授）（2019年4月1日着任）
（クロスアポイントメント；広島大学放射光科学センター）

藤本 将輝（助教）
木村 信之介（特別共同利用研究員）
小杉 直（特別共同利用研究員）
中尾 海斗（特別共同利用研究員）
堀 遥輝（特別共同利用研究員）
稲垣 いつ子（事務支援員）
石原 麻由美（事務支援員）

A-1) 専門領域：ビーム物理学，加速器科学，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) シンクロトロン光源の研究
- b) 自由電子レーザーの研究
- c) 相対論的電子ビームからの電磁放射の研究
- 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。電子ビーム光学系の最適化による電子ビーム輝度の大幅な向上，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。UVSOR の将来計画に関する設計研究に着手し，既存加速器の更なる高度化の可能性，新しい光源加速器の検討を進めている。
- b) 自由電子レーザーに関する研究を継続している。蓄積リング自由電子レーザーとして世界最高の出力を記録した。また，共振器型自由電子レーザーに関する基礎研究を進め，レーザー発振のダイナミクスやフィードバック制御に関する先駆的な成果を上げた。外部レーザーを用い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。
- c) 高エネルギー電子ビームによる光渦の生成に成功し，その原理の解明に世界に先駆けて成功した。自然界での光渦の生成の可能性について，研究を進めると共に，深紫外・真空紫外領域での物質系と光渦の相互作用に関する基礎研究を進めている。
- 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継続している。パルス幅数ピコ秒以下の超短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。

- e) アンジュレータ放射光波束の時間構造に着目した研究に原子分子物理学研究者と共同で取り組み、2連のアンジュレータからの自然放射を用いた孤立原子の量子状態制御に世界で初めて成功した。

B-1) 学術論文

L. GUO, H. YAMAGUCHI, M. YAMAMOTO, F. MATSUI, G. WANG, F. LIU, P. YANG, E. R. BATISTA, N. A. MOODY, Y. TAKASHIMA and M. KATOH, “Graphene as Reusable Substrate for Bialkali Photocathodes,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 251903 (5 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0010816

K. FUJIMORI, M. KITaura, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, H. ZEN, S. WATANABE, K. KAMADA, Y. OKANO, M. KATOH, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, T. HIRADE, Y. KOBAYASHI and A. OHNISHI, “Visualizing Cation Vacancies in Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ Scintillators by Gamma-Ray-Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy,” *Appl. Phys. Express* **13**, 085505 (4 pages) (2020). DOI: 10.35848/1882-0786/aba0dd

K. ALI, H. OHGAKI, H. ZEN, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, H. TOYOKAWA, Y. TAIRA, V. IANCU, G. TURTURICA, C. ALEXANDRU UR, M. FUJIMOTO and M. KATOH, “Selective Isotope CT Imaging Based on Nuclear Resonance Fluorescence Transmission Method,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **67**, 1976–1984 (2020). DOI: 10.1109/tns.2020.3004565

T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Polarization Control in a Crossed Undulator without a Monochromator,” *New J. Phys.* **22**, 083062 (8 pages) (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/aba730

Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, S. RI, M. HOSAKA and M. KATOH, “Measurement of the Phase Structure of Elliptically Polarized Undulator Radiation,” *New J. Phys.* **22**, 093061 (12 pages) (2020). DOI: 10.1088/1367-2630/abb54a

T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Electron Wave Packet Interference in Atomic Inner-Shell Excitation,” *Phys. Rev. Lett.* **126**, 113202 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.113202

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, 2014–2017, 2020–).

日本放射光学会評議員 (2006–2009, 2010–2012, 2013–2015, 2016–2018, 2019–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設運営委員 (2018–).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学シンクロトン光研究センター, 客員教授, 2018年4月–.

高エネルギー加速器研究機構加速器研究施設, 客員教授, 2018年4月–.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「放射光の位相構造制御法の開発」, 加藤政博 (2020年–2022年).

科研費基盤研究(A), 「直線偏光ガンマ線のデルブリュック散乱」(代表: 早川岳人), 加藤政博 (研究分担者) (2018年–2020年).

科研費基盤研究(B),「LCS-NRFによる同位体3Dイメージング法の基盤確立」(代表:大垣英明),加藤政博(研究分担者)(2018年-2020年).

C) 研究活動の課題と展望

UVSORは2000年以降の継続的な高度化により、低エネルギーのシンクロトロン光源としては世界的にも最高レベルの性能に到達したが、国内外では新しい光源の建設稼働が相次ぎ、更なる競争力の向上が求められている。現在の加速器の更なる高度化の可能性を探るとともに、全く新しい加速器の建設についても検討を進める。

自由電子レーザー及び外部レーザーを用いたコンプトン散乱ガンマ線の発生とその利用法の開拓に取り組んできたが、材料評価などへの応用は実用段階に入りつつある。今後は、特異な性質を持つガンマ線発生法の開拓に重心を移す。

放射光による光渦の生成については、その光学的特性の詳細評価、さらに放射光光渦同士合成によるベクトルビーム発生など、UVSORの研究環境を活用して世界に先駆けた研究ができた。今後は応用展開の開拓に重心を移す。また、二連アンジュレータを用いた孤立原子系の量子状態制御について先駆的な成果が出ており、こちらもさらに幅広く応用展開の可能性を探る。

電子ビーム制御研究部門（極端紫外光研究施設）

平 義 隆（准教授）（2020年4月1日着任）

SALEHI, Elham（特任研究員）

神山 和輝（特別共同利用研究員）

山本 涼平（特別共同利用研究員）

稲垣 いつ子（事務支援員）

石原 麻由美（事務支援員）

A-1) 専門領域：ガンマ線計測，陽電子計測，光渦計測

A-2) 研究課題：

- a) 超短パルスガンマ線の発生と利用研究
- b) 短波長光渦の発生と計測技術開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 世界の放射光施設でも UVSOR の独自技術であるのは、超短パルスガンマ線を用いた陽電子計測によるバルク材料のナノメートル欠陥分析に関する研究である。フェムト秒レーザーと 750MeV 電子ビームの 90 度衝突逆トムソン散乱によって、超短パルスガンマ線を発生し、そのパルス幅は 5 ps と計算される。この超短パルス性とバックグラウンドの低さを活かしたガンマ線の利用研究として、陽電子計測による材料中の欠陥分析を行っている。陽電子は、対生成と呼ばれる現象によって材料内部でガンマ線から発生し、材料中の欠陥に捕獲される。欠陥の大きさによって陽電子の寿命が変化するために、陽電子寿命を測定することで材料中の欠陥を非破壊で分析することができる。さらに、ガンマ線は物質に対する透過率が高いため厚さ数 cm のバルク材料の欠陥分析を行うことが可能である。本分析技術は、現在 UVSOR の施設利用として利用可能である。ユーザー利用の研究成果が徐々に始まっており、ユーザー執筆の論文が今年 1 報 *Applied Physics Express* に掲載された。
- b) 本研究課題では、らせん波面を形成するエネルギー sub-MeV 以上のガンマ線渦を世界に先駆けて開発し、素粒子や原子核、物性研究への応用開拓を行うことを最終目標としている。このガンマ線は、位相構造がらせんであるために軌道角運動量（Orbital angular momentum: OAM）を運ぶということに大きな特徴がある。ガンマ線渦の発生には、平らが初めて見出した電子ビームと高強度円偏光レーザーの非線形逆トムソン散乱法を用いる。2019 年度から関西光科学研究所において高強度レーザーと 150MeV マイクロトロン電子加速器を用いた実験を行っている。今年度も引き続き実験を行う予定であり、光渦の特徴である空間分布が円環になることを測定することを目標としている。一方で、UVSOR の円偏光アンジュレータを用いて発生できる紫外光領域の光渦の計測技術開発も行っている。アンジュレータから発生する光渦に関しては世界の他の施設でも行われており、円偏光モードでの計測だけが行われていた。平らの計算により、楕円偏光モードでも位相構造をもつ光渦が発生することが新たに分かり、UVSOR で実証実験を行った。光渦を 2 重スリットに通したときの干渉縞をサンプリングモアレ法によって位相解析することで光渦の位相構造を測定し、計算との比較を行った。この結果に関して論文が *New Journal of Physics* に掲載された。

B-1) 学術論文

K. FUJIMORI, M. KITaura, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, H. ZEN, S. WATANABE, K. KAMADA, Y. OKANO, M. KATOH, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, T. HIRADE, Y. KOBAYASHI and A. OHNISHI, “Visualizing Cation Vacancies in Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ Scintillators by Gamma-Ray Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy,” *Appl. Phys. Express* **13**, 085505 (4 pages) (2020). doi: 10.35848/1882-0786/aba0dd

Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, S. RI, M. HOSAKA and M. KATOH, “Measurement of the Phase Structure of Elliptically Polarized Undulator Radiation,” *New J. Phys.* **22**, 093061 (12 pages) (2020). doi: 10.1088/1367-2630/abb54a

B-4) 招待講演

平 義隆, 「アンジュレータを用いた光渦の発生」, 研究会「光の軌道角運動量の発生機構と物質相互作用の理解」, 2021年3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 ビーム物理領域運営委員 (2020–2021).

ビーム物理研究会 若手の会 幹事 (2020–).

ビーム物理研究会 若手の会 オブザーバー (2019–2020).

学会の組織委員等

日本加速器学会第 18 回年会組織委員 (2020–2021).

日本加速器学会第 18 回年会プログラム委員 (2021).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌「放射光」編集委員 (2019–2021).

B-8) 大学での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2018年9月–.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B) (一般), 「非線形逆コンプトン散乱による軌道角運動量を運ぶ光子の生成」, 平 義隆 (2018年–2021年).

科研費基盤研究(A), 「放射光の位相構造制御法の開発」 (代表: 加藤政博), 平 義隆 (研究分担者) (2020年–2022年).

C) 研究活動の課題と展望

超短パルスガンマ線の利用研究に関しては, 現状ガンマ線の強度が低い点が課題である。来年度初めに新しいレーザーチャンバーをUVSOR 電子蓄積リングに導入し, ガンマ線の強度を 20 倍以上向上する予定である。また, 陽電子計測に関しては, 現在寿命のみの測定が可能であるが, 寿命運動量相関測定やスピン偏極陽電子の発生と計測技術開発を行い, 分析技術の拡充を図る。計算上は数ピコ秒のガンマ線が発生していると考えられるが, 超短パルスガンマ線のパルス幅計測手法の開発も行う。光渦に関しては, ガンマ線の波面計測の技術を開発し, ガンマ線渦が実験的に発生していることを実証する。

松 井 文 彦（主任研究員）（2018 年 4 月 1 日着任）

松田 博之（特任研究員）
稲垣 いつ子（事務支援員）
石原 麻由美（事務支援員）

A-1) 専門領域：表面物性物理学，電子分光計測技術，放射光科学

A-2) 研究課題：

- a) 電子分光装置の新規開発を突破口とした UVSOR の高度化
- b) 運動量分解光電子分光に関する新規現象を基盤とした測定手法確立
- c) 新奇表面電子物性・化学特性の応用展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) ① UVSOR オリジナルの Momentum Microscope (MM) 拠点構築を主務とする。MM は空間・波数空間・エネルギーの幅広い範囲での高分解能測定を可能にするユニークな分析器である。電子物性研究に有力な VUV/EUV 領域での高強度・可偏光などといった UVSOR の光源特性を活かした測定機能を実装する MM の導入を実現し、論文発表・プレスリリースを通じて成果を発信した。②並行して全天球エネルギー・スピン分析器を考案し特許出願した。上記の MM は 3 \AA^{-1} までの波数空間の一括測定ができるため価電子帯研究で有効な運動エネルギー 36 eV 以下の領域では全天球をカバーすることができるが、原子配列を研究するのに有効な運動エネルギー 500 eV 以上の領域ではせいぜい 15° の領域でしかない。新規分析器は 2 keV でも全天球の放出光電子を取り込むことができ、後段のスピン偏向器でスピンの 3次元ベクトル解析ができるようになる。①は high-end 型価電子帯光電子分光装置、②は内殻光電子ホログラフィー測定装置である。両者を融合させ、スピン 3次元ベクトル解析を実・逆空間で自在にマッピングできる唯一無二の装置を構築する礎となる。
- b) 連続的なエネルギー可変性が放射光の最大の特徴である。BL6U は軟 X 線領域 (45–700 eV) をカバーする直線偏光ビームラインである。③分子科学で重要となる CNO 吸収端の光を用い、元素選択的な共鳴励起によって価電子帯の原子軌道構成を解明できる共鳴光電子分光の実験を成功させた。特に、吸収端にてグラファイトの π バンドが選択的に励起される様子を波数空間上で可視化したが、共鳴 Auger 電子スペクトルに価電子帯分散があらわれる現象の発見は重要でありグラフェンから π 共役系分子への展開に歩を進め、お家芸としての共鳴光電子回折法を確立しつつある。④光エネルギー可変性を活かし k_z 分散測定や偏光特性を活かした原子軌道波動関数解析の知見は BL6U での共同研究推進の基盤である。
- c) 光電子回折・分光を用いて典型的な高温超伝導体 Bi2212 や代表的騒擾物質 TiSe₂ の相転移前後の電子状態をとらえた。劈開試料表面の局所部分の精密分析の成功は今後の共同研究を呼び込む重要な成果である。共同研究先から Ir 単結晶薄膜の電子状態評価の依頼を受け、バンド分散の測定に成功した。この薄膜は新しいスピン 2次元フィルターとして有望な材料であり、上記で述べたスピン 3次元ベクトル解析への応用展開につながるものである。

B-1) 学術論文

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, K. TANAKA, S. SUGA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope at BL6U of UVSOR-III Synchrotron,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 067001 (9 pages) (2020). doi: 10.35848/1347-4065/ab9184

H. MATSUDA and F. MATSUI, “90°-Deflection Imaging Electron Analyzer for Measuring Wide 2D Angular Distribution and Perpendicular Spin Texture,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **245**, 147001 (11 pages) (2020). doi: 10.1016/j.elspec.2020.147001

H. MATSUDA and F. MATSUI, “Principle and Basic Design of Omnidirectional Photoelectron Acceptance Lens,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 046503 (11 pages) (2020). doi: 10.35848/1347-4065/ab7bac

T. MATSUSHITA T. MURO, T. YOKOYA, K. TERASHIMA, Y. KATO, H. MATSUI, N. MAEJIMA, Y. HASHIMOTO and F. MATSUI, “Theory for High-Angular-Resolution Photoelectron Holograms Considering the Inelastic Mean Free Path and the Formation Mechanism of Quasi-Kikuchi Band,” *Phys. Status Solidi B* **257**, 2000117 (5 pages) (2020). doi: 10.1002/pssb.202000117

T. MATSUSHITA, T. MURO, F. MATSUI, N. HAPPO and K. HAYASHI, “Data Processing for Atomic Resolution Holography,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 020502 (10 pages) (2020). doi: 10.7567/1347-4065/ab4b3a

I. I. OGORODNIKOV, M. V. KUZNETSOV, F. MATSUI, D. Y. USACHOV and L. V. YASHINA, “Enhanced Surface Sensitivity of X-Ray Photoelectron Holography through the Example of Bi₂Te₃(111) Surface,” *Appl. Surf. Sci.* **505**, 144531 (6 pages) (2020). doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144531

L. GUO, H. YAMAGUCHI, M. YAMAMOTO, F. MATSUI, G. WANG, F. LIU, P. YANG, E. R. BATISTA, N. A. MOODY, Y. TAKASHIMA and M. KATOH, “Graphene as Reusable Substrate for Bialkali Photocathodes,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 251903 (5 pages) (2020). doi: 10.1063/5.0010816

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. UEBA, T. HORIGOME, H. YAMANE, K. TANAKA, S. KERA and N. KOSUGI, “Bulk and Surface Band Dispersion Mapping of the Au(111) Surface by Acceptance-Cone Tunable PES System,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **18**, 18–23 (2020). doi: 10.1380/ejsnt.2020.18

B-3) 総説, 著書

松井文彦, 松下智裕, 大門寛, 「光電子分光詳論」, 丸善出版株式会社; 東京, pp. 1–298 (2020). ISBN 978-4-621-30537-9

B-4) 招待講演

松井文彦, 「光電子を用いた2次元層状物質の原子レベル解析」, 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会研究会, Nagoya (Japan), February 2020.

B-5) 特許出願

F. MATSUI and H. MATSUDA, “Electrostatic Lens, and Parallel Beam Generation Device and Parallel Beam Convergence Device which use Electrostatic Lens and Collimator,” US 10614992, 2020.04.07 patented.

PCT/JP2020/047288, 「球面収差調整カソードレンズ, 球面収差補正静電型レンズ, 電子分光装置, 及び光電子顕微鏡」, 松田博之, 松井文彦 (自然科学研究機構), 2020年.

特願 2020-118687, 「静電偏向収束型エネルギー分析器, 結像型電子分光装置, 反射結像型電子分光装置, およびスピントル分布イメージング装置」, 松田博之, 松井文彦 (自然科学研究機構), 2020年.

B-6) 受賞, 表彰

松井文彦, 永井科学技術財団永井奨励賞 (2021).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

表面構造に関する国際学会 ICSOS 国際アドバイザー委員 (2017-).

12th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '19 出版委員, プログラム委員 (2018-2020).

14th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation (SRI2021), Scientific Program Committee (2020-2021).

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 R026 先端計測技術の将来設計委員会運営委員 (2019-).

学会誌編集委員

日本表面真空学会出版委員 (2013-).

その他

出前授業「超伝導って何? 最先端研究施設から出前実験」岡崎市立岩津中学校 (2020).

出前授業「超伝導って何? 最先端研究施設から出前実験」岡崎市立福岡中学校 (2020).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「軌道磁気量子数計測法の確立と低次元電子物性研究への応用」, 松井文彦 (2017年-2020年).

科研費国際共同研究加速基金 (国際共同研究強化(B)), 「光電子波数顕微鏡法で切り拓くナノスピン・オービトロニクス」 (代表: 解良 聡), 松井文彦 (研究分担者) (2019年-2022年).

大 東 琢 治 (助教) (2011 年 8 月 1 日着任)

稲垣 いつ子 (事務支援員)

石原 麻由美 (事務支援員)

A-1) 専門領域：X線光学

A-2) 研究課題：

- a) 走査型透過軟X線顕微鏡ビームラインの発展
- b) 走査型透過軟X線顕微鏡を用いた応用手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高次光フィルター機能を備えた高効率の集光光学素子 (Fresnel zone plate, FZP) の開発により, リチウム K 吸収端 (~55 eV) の高分解能吸収分光を可能とした。この際にビームラインの高次光強度を定量的に測定する手法の開発を行い, 含有高次光強度を測定したところ, 0.1%以下まで除去されていることがわかった。これに伴って, FZP の回折限界である空間分可能 72 nm を達成した。
- b) 昨年度まで開発を行ってきた大気非曝露試料搬送システムを用いて, 100% 充電状態のリチウムイオン電池の, 大気曝露下での劣化条件のプロセスの解明を行った。

B-1) 学術論文

T. OHIGASHI, H. YUZAWA and N. KOSUGI, “A Low-Pass Filtering Fresnel Zone Plate for Soft X-Ray Microscopic Analysis down to the Lithium K-Edge Region,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 103110 (5 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0020956

Y. HIGAKI, K. KAMITANI, T. OHIGASHI, T. HAYAKAWA and A. TAKAHARA, “Exploring the Mesoscopic Morphology in Mussel Adhesive Proteins by Soft X-Ray Spectromicroscopy,” *Macromolecules* **22**, 1256–1260 (2021). DOI: acs.biomac.0c01746

M. UESUGI, K. HIRAHARA, K. UESUGI, A. TAKEUCHI, Y. KAROUJI, N. SHIRAI, M. ITO, N. TOMIOKA, T. OHIGASHI, A. YAMAGUCHI, T. YADA and M. ABE, “Development of a Sample Holder for Synchrotron Radiation-Based Computed Tomography and Diffraction Analysis of Extraterrestrial Materials,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 035107 (8 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5122672

Y. R. LU, Y. F. WANG, Y. C. HUANG, J. L. CHEN, C. L. CHEN, Y. C. LIN, Y. G. LIN, W. F. PONG, T. OHIGASHI, N. KOSUGI, C. H. KUO, W. C. CHOW and C. L. DONG, “Effect of Fe₂Co₃ Coating on ZnO Nanowires in Photoelectrochemical Water Splitting: A Synchrotron X-Ray Spectroscopic and Spectromicroscopic Investigation,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **209**, 110469 (7 pages) (2020). DOI: j.solmat.2020.110469

T. MANSIKKALA, M. PATANEN, A. KARKONEN, R. KORPINEN, A. PRANOVICH, T. OHIGASHI, S. SWARAJI, J. SEITOSONEN, J. RUOKOLAINEN, M. HUTTULA, P. SARANPAA and R. PIISPANEN, “Lignans in Knotwood of Norway Spruce: Localisation with Soft X-Ray Microscopy and Scanning Transmission Electron Microscopy with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy,” *Molecules* **25**, 2997 (22 pages) (2020). DOI: molecules25132997

M. ITO, N. TOMIOKA, K. UESUGI, M. UESUGI, Y. KODAMA, I. SAKURAI, I. OKADA, T. OHIGASHI, H. YUZAWA, A. YAMAGUCHI, N. IMAE, Y. KAROUJI, N. SHIRAI, T. YADA and M. ABE, “The Universal Sample Holders of Microanalytical Instruments of FIB, TEM, NanoSIMS, and STXM-NEXAFS for the Coordinate Analysis of Extraterrestrial Materials,” *Earth, Planets Space* **72**, 133 (11 pages) (2020). DOI: s40623-020-01267-2

B-3) 総説, 著書

大東琢治, 「有機物顕微分析の最先端——ドラッグデリバリーからはやぶさ2まで——」, 第29回日本有病者歯科医療特別号, 10–12 (2020).

B-4) 招待講演

大東琢治, 「はやぶさ2の帰還, そして分析へ」, 神戸常磐大学第4回サイエンスカフェ, オンライン開催, 2021年3月.

大東琢治, 「有機物顕微分析の最先端——ドラッグデリバリーからはやぶさ2まで——」, 第29回日本有病者歯科医療学会総会, 神戸国際会議場, 神戸, 2020年2月.

大東琢治, 「有機物顕微分析法の宇宙科学への展開」, 第30回自然科学研究機構シンポジウム「宇宙科学と生命科学の深～いつながり」, オンライン開催, 2020年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

SpectroNanoscropy Workshop, Organizing Committee (2014–).

X線結像光学研究会幹事 (2015–).

第32回日本放射光学会年会シンポジウム組織委員会 (2018–2019).

第27回日本放射光学会年会シンポジウム組織委員会 (2013), 座長 (2013, 2018, 2020).

応用物理学会シンポジウム「軟X線イメージングの描く未来」座長 (2021).

学会誌編集委員

Synchrotron Radiation News, Editor (2017–).

その他

第4回KITサイエンスカフェ「はやぶさ2の帰還, そして分析へ」講師 (2021).

出前授業「軟X線顕微鏡による有機物分析の最先端～ドラッグデリバリーからはやぶさ, そしていかにして働かずにご飯を食べるようになったか」岡崎北高校 (2020).

B-8) 大学での講義, 客員

立命館大学 SR センター, 特別研究員, 2011年8月–.

B-11) 産学連携

共同研究, (株)住友ゴム工業, 「走査型透過X線顕微鏡を用いたポリマー中の薬品・添加剤の分散及び化学状態解析」, 大東琢治 (2017年–2021年).

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）

出田 真一郎（助教）
細谷 知輝（特別共同利用研究員）
古田 貫志（特別共同利用研究員）
松永 和也（特別共同利用研究員）
山本 凌（特別共同利用研究員）
稲垣 いつ子（事務支援員）
石原 麻由美（事務支援員）

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) UVSOR BL7U, BL5U において、銅酸化物高温超伝導体 Bi2212 の角度分解光電子分光測定を行った。超伝導転移温度の上下でのスペクトルを比較することで、超伝導によるスペクトラルウェイト変化の運動量空間依存性とホール濃度依存を導出することに成功した。これまで長い間有効とされてきたフェルミアーク描像を否定する結果が得られており、高温超伝導が超伝導ギャップよりも超流動密度に強く影響を受けていることを示唆している。現在論文にまとめている。
- b) UVSOR BL5U は高分解能角ビームラインとしてユーザー利用を開始している。同時に高効率スピン分解角度分解光電子分光測定の開発も進めている。2020 年度はコロナ渦による UVSOR のビームタイムのキャンセルが多かったが、この時間を利用してスピン分解 ARPES の開発が大きく進み、Au(111) 表面バンドのラッシュバ分裂をスピン分解してイメージスペクトルを取得することに成功した。運動量空間分解能や検出効率なども既存システムを大きく上回ることも確認できた。ただし、測定時には頻繁にスピントーゲットの磁化操作をする必要があり、このままではユーザー利用を開始できない。そこで、2021 年度にスピンの向きをあらゆる方向に変更できるスピンマニピュレータを導入し、問題の解決を図る予定である。
- 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, 7U に開発した冷却可能な 5 軸 6 軸マニピュレータは、これまで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の低温を実現している。最近、新たにソフトウェアによる熱伝導解析を導入した。新たな改良案に基づいて、現在さらなる低温化を目指して開発を進めている。

B-1) 学術論文

C. LIN, T. ADACHI, M. HORIO, T. OHGI, M. A. BAQIYA, T. KAWAMATA, H. SATO, T. SUMURA, K. KOSHIISHI, S. NAKATA, G. SHIBARA, K. HAGIWARA, M. SUZUKI, K. ONO, K. HORIBA, H. KUMIGASHIRA, S. IDETA, K. TANAKA, Y. KOIKE and A. FUJIMORI, “Extended Superconducting Dome Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy of Electron-Doped Cuprates Prepared by the Protect Annealing Method,” *Phys. Rev. Res.* **3**, 013180 (8 pages) (2021).

K. NAKAYAMA, R. TSUBONO, G. N. PHAN, F. NABESHIMA, N. SHIKAMA, T. ISHIKAWA, Y. SAKISHITA, S. IDETA, K. TANAKA, A. MAEDA, T. TAKAHASHI and T. SATO, “Orbital Mixing at the Onset of High-Temperature Superconductivity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{CaF}_2$,” *Phys. Rev. Res.* **3**, L012007 (6 pages) (2021).

R. TAKEUCHI, S. IZAWA, Y. HASEGAWA, R. TSURUTA, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, S. IDETA, K. TANAKA, S. KERA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAYAMA, “Experimental Observation of Anisotropic Valence Band Dispersion in Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNFTT) Single Crystals,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 2938–2943 (2021).

K. KURODA, Y. ARAI, N. REZAEI, S. KUNISADA, S. SAKURAGI, M. ALAEI, Y. KINOSHITA, C. BAREILLE, R. NOGUCHI, M. NAKAYAMA, S. AKEBI, M. SAKANO, K. KAWAGUCHI, M. ARITA, S. IDETA, K. TANAKA, H. KITAZAWA, K. OKAZAKI, M. TOKUNAGA, Y. HAGA, S. SHIN, H. S. SUZUKI, R. ARITA and T. KONDO, “Devil's Staircase Transition of the Electronic Structures in CeSb,” *Nat. Commun.* **11**, 2888 (9 pages) (2020).

D. PINEK, T. ITO, K. FURUTA, Y. KIM, M. IKEMOTO, S. IDETA, K. TANAKA, M. NAKATAKE, P. L. FEVRE, F. BERTRAN and T. OUISSE, “Near Fermi Level Electronic Structure of Ti_3SiC_2 Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **102**, 075111 (11 pages) (2020).

H. ANZAI, K. MORIKAWA, H. SHIONO, H. SATO, S. IDETA, K. TANAKA, T. ZHUANG, K. T. MATSUMOTO and K. HIRAOKA, “Temperature Dependence of the Kondo Resonance in the Photoemission Spectra of the Heavy-Fermion Compounds YbXCu_4 ($X = \text{Mg}, \text{Cd}, \text{and Sn}$),” *Phys. Rev. B* **101**, 235160 (7 pages) (2020).

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, K. TANAKA, S. SUGA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope at BL6U of UVSOR-III Synchrotron,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, 067001 (9 pages) (2020).

J.-P. YANG, S.-X. REN, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, L.-W. CHENG, L. ZHOU, S. IDETA, K. TANAKA and S. KERA, “Valence Band Dispersion Measured in the Surface Normal Direction of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals,” *Appl. Phys. Express* **13**, 011009 (4 pages) (2020).

B-4) 招待講演

田中清尚, 「UVSOR における軌道分解測定とスピン分解光電子分光, 先端磁気分光と理論計算の融合研究: 『界面多極子相互作用』が拓く新しい学理」, 東京, 2020年6月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

WIRMS2021 組織委員 (2020).

日本放射光学会プログラム副委員長 (2019).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2016-), (出田真一郎)

C) 研究活動の課題と展望

2020年度はコロナ渦によるUVSORのビームタイムのキャンセルが多かったが、この時間を利用してスピン分解ARPESの開発が大きく進み、目標としていたイメージでのスピン分解スペクトルの取得に成功した。また運動量空間分解能や検出効率なども既存システムを大きく上回ることも確認できた。ただし、測定時には頻繁にスピントーゲットの磁化操作をする必要があり、このままではユーザー利用を開始できない。そこで、2021年度にスピンの向きをあらゆる方向に変更できるスピンマニピュレータを導入し、問題の解決を図る予定である。できるだけ早いユーザー利用の開始を目指す。

光化学測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

岩 山 洋 士（助教）（2010年4月1日着任）

稲垣 いつ子（事務支援員）

石原 麻由美（事務支援員）

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) 液晶相物質の軟X線共鳴散乱法の開発
- b) X線自由電子レーザーを用いた溶液光学反応のフェムト秒実時間観測手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 液晶分子は分子が凝集し集団となることで複屈折などの機能を有する材料であり，分子1個の性質を調べただけではその機能・物性解明には不十分である。特にスメクチック相を示す液晶分子はメゾスコピック領域である数 nm ～ 100 nm 程度の空間スケールで分子配向に構造を持っており，その構造を明らかにすることが液晶相物質の誘電率などの物性を理解する上で重要である。このようなメゾスコピック領域の構造測定としX線小角散乱が考えられるが，非共鳴におけるX線散乱は電子密度の変調に敏感であるが，分子配向の変化に対しては感度が弱い。一方共鳴散乱は内殻電子の遷移先の非占有軌道と入射光偏光ベクトルとの角度に強く依存し，分子配向に敏感な散乱である。そのため，共鳴散乱は，メゾスコピック領域の分子配向構造を調べる上で極めて有用であるが，液晶分子は主に軽元素の炭素，酸素，窒素原子で構成されており，そのK殻吸収端は軟X線領域であるため，軟X線を用いる必要がある。本年度は，軟X線共鳴散乱法を実現すべく，装置開発を行った。装置の立ち上げでは，共同研究者らと共にキラルスメクチック液晶を用いて，数 nm から 10nm の周期構造に由来する回折像の観測に成功し，本軟X線共鳴散乱法が液晶におけるメゾスコピック領域の構造を明らかにするうえで有用な測定方法であることを示した。
- b) X線自由電子レーザー SACLA BL1 を利用した液体試料用のポンプ・プローブ法による時間分解・透過型軟X線吸収分光器の開発を提案し，2020年度 SACLA 基盤開発プログラムに採択され研究を進めている。化学反応の多くは溶液内で起こり，また光合成をはじめとした光化学反応また生命現象は細胞液内でおこることを考えると，固相・気相に加え液相を研究対象に加えることは重要である。特に，軟X線領域は生命において重要な炭素，窒素，酸素元素のK殻吸収端を含む。本年度は，溶液試料を用いた透過型軟X線吸収分光を実現すべく，20 から 2000 nm の範囲で液体試料厚を調整可能な液体セルを開発し，SACLA BL1 にて水および酢酸溶液の軟X線吸収スペクトルを計測した。今後，同期光学レーザーと組み合わせることで，ポンプ・プローブ法による時間分解軟X線吸収スペクトルを実現し，溶液の光化学反応を明らかにする。

B-1) 学術論文

H. IWAYAMA, M. NAGASAKA, I. INOUE, S. OWADA, M. YABASHI and J. R. HARRIES, "Demonstration of Transmission Mode Soft X-Ray NEXAFS Using Third- and Fifth-Order Harmonics of FEL Radiation at SACLA BL1," *Appl. Sci.* **10**, 7852 (7 pages) (2020).

T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Polarization Control in a Crossed Undulator without a Monochromator,” *New J. Phys.* **22**, 083062 (8 pages) (2020).

M. NAGASAKA and H. IWAYAMA, “Photoelectron Based Soft X-Ray Detector for Removing High Order X Rays,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 083103 (7 pages) (2020).

A. FERTE, J. PALAUDOUX, F. PENENT, H. IWAYAMA, E. SHIGEMASA, Y. HIKOSAKA, K. SOEJIMA, K. ITO, P. LABLANQUIE, R. TAIEB and S. CARNIATO, “Advanced Computation Method for Double Core Hole Spectra: Insight into the Nature of Intense Shake-up Satellites,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4359 (11 pages) (2020).

Y. HIKOSAKA, H. IWAYAMA and T. KANEYASU, “Zeeman Quantum Beats of Helium Rydberg States Excited by Synchrotron Radiation,” *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 675 (6 pages) (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第 32 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 (2019).

日本物理学会領域 1 運営委員 (原子・分子分科) (2018–2019).

学会誌編集委員

日本放射光学会誌編集委員 (2010–2012, 2018–2020).

6-6 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)

小坂谷 貴典 (助教)

山本 航平 (助教)

中村 高大 (特任研究員)

CHAVEANGHONG, Suwilai (特任研究員)

石川 あずさ (事務支援員)

A-1) 専門領域：表面磁性, X線分光学

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) 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 BL36XU で我々が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* 測定を行っている。2020年前半には、兼ねてから開発を続けていた繰返し型時刻記録法に基づいた時間分解雰囲気制御型硬X線光電子分光法を論文として発表した。また、PEFC Pt合金電極の硫黄被毒の影響について取り組み成果が上がった。2019年度でNEDO事業が終了し、より一般的な触媒等について対象を拡げる計画である。
- b) 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。2020年前半は、強磁性遷移金属窒化物超薄膜の構造・磁性の関する共同研究等を行った。また、X線自由電子レーザー SACLA を用いて、磁性薄膜の元素選択スピンドYNAMIXの研究を推進した。さらに、磁性合金等の硬X線 XAFS 解析と局所電子状態・幾何構造解析に関する研究も継続的に進めており、2020年前半に中国との国際共同研究と国内民間企業との共同研究を実施した。

B-1) 学術論文

S. KITOU, T. MANJO, N. KATAYAMA, T. SHISHIDOU, T. ARIMA, Y. TAGUCHI, Y. TOKURA, T. NAKAMURA, T. YOKOYAMA, K. SUGIMOTO and H. SAWA, "Collapse of the Simple Localized $3d_1$ Orbital Picture in Mott Insulator," *Phys. Rev. Res.* **2**, 033503 (8 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.0335032020

T. NAKAMURA, Y. TAKAGI, S. CHAVEANGHONG, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA, "Quick Operando Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy for Reaction Kinetic Measurements of Polymer Electrolyte Fuel Cells," *J. Phys. Chem. C* **124**, 17520–17527 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04871

- K. KAWAGUCHI, T. MIYAMACHI, T. IIMORI, Y. TAKAHASHI, T. HATTORI, T. YOKOYAMA, M. KOTSUGI and F. KOMORI**, “Realizing Large Out-of-Plane Magnetic Anisotropy in L10-FeNi Films Grown by Nitrogen-Surfactant Epitaxy on Cu(001),” *Phys. Rev. Mater.* **4**, 054403 (7 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.054403
- Y. SONG, Q. SUN, T. YOKOYAMA, H. ZHU, Q. LI, R. HUANG, Y. REN, Q. HUANG, X. XING and J. CHEN**, “Transforming Thermal Expansion from Positive to Negative: The Case of Cubic Magnetic Compounds of (Zr,Nb)Fe₂,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 1954–1961 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.9b03880
- K. YAMAMOTO, S. E. MOUSSAOUI, Y. HIRATA, S. YAMAMOTO, Y. KUBOTA, S. OWADA, M. YABASHI, T. SEKI, K. TAKANASHI, I. MATSUDA and H. WADATI**, “Element-Selectively Tracking Ultrafast Demagnetization Process in Co/Pt Multilayer Thin Films by the Resonant Magneto-Optical Kerr Effect,” *Appl. Phys. Lett.* **116**, 172406 (5 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0005393
- Y. SHIOZAWA, T. KOITAYA, K. MUKAI, S. YOSHIMOTO and J. YOSHINOBU**, “The Roles of Step-Site and Zinc in Surface Chemistry of Formic Acid on Clean and Zn-Modified Cu(111) and Cu(997) Surfaces Studied by HR-XPS, TPD, and IRAS,” *J. Chem. Phys.* **152**, 044703 (12 pages) (2020). DOI: 10.1063/1.5132979
- J. YOSHINOBU, K. MUKAI, H. UEDA, S. YOSHIMOTO, S. SHIMIZU, T. KOITAYA, H. NORITAKE, C.-C. LEE, T. OZAKI, A. FLEURENCE, R. FRIEDLEIN and Y. YAMADA-TAKAMURA**, “Formation of BN-Covered Silicene on ZrB₂/Si(111) by Adsorption of NO and Thermal Processes,” *J. Chem. Phys.* **153**, 064702 (11 pages) (2020). DOI: 10.1063/5.0011175
- T. KOITAYA, A. ISHIKAWA, S. YOSHIMOTO and J. YOSHINOBU**, “C–H Bond Activation of Methane through Electronic Interaction with Pd(110),” *J. Phys. Chem. C* **125**, 1368–1377 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09537
- Y. ISHII, K. YAMAMOTO, Y. YOKOYAMA, M. MIZUMAKI, H. NAKAO, T. ARIMA and Y. YAMASAKI**, “Soft X-Ray Vortex Beam detected by In-Line Holography,” *Phys. Rev. Appl.* **14**, 064069 (9 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.14.064069
- S. CHAVEANGHONG, T. NAKAMURA, Y. TAKAGI, B. CAGNON, T. URUGA, M. TADA, Y. IWASAWA and T. YOKOYAMA**, “Sulfur Poisoning Pt and PtCo Anode and Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells Studied by Operando Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 3866–3873 (2021). DOI: 10.1039/D0CP06020H
- Y. WAKISAKA, H. UEHARA, Q. YUAN, D. KIDO, T. WADA, M. UO, Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, Y. KAMEI, S. KURODA, A. OHIRA, S. TAKAKUSAGI and K. ASAKURA**, “Extracting the Local Electronic States of Pt Polycrystalline Films Surface under Electrochemical Conditions Using Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” *Electron Struct.* **2**, 044003 (2020). DOI: 10.1088/2516-1075/abd1ca

B-3) 総説, 著書

- T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “Operando Observation of Sulfur Species that Poison Polymer Electrolyte Fuel Cell Studied by Near Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *SPring-8 Research Frontiers 2019*, 64–65 (2020).
- T. URUGA, M. TADA, O. SEKIZAWA, Y. TAKAGI, T. YOKOYAMA and Y. IWASAWA**, “Status of Synchrotron Radiation X-Ray-Based Multi-Analytical Beamline BL36XU for Fuel Cell Electrocatalysis Research at SPring-8,” *Synchrotron Radiation News* **33**, 26–28 (2020).

山本航平,「第40回真空紫外・X線物理国際会議(VUVX2019)報告」,放射光 **32**, 333–335 (2019).

Y. UEMURA, T. YOKOYAMA, T. KATAYAMA, S. NOZAWA and K. ASAKURA, “Tracking the Local Structure Change during the Photoabsorption Processes of Photocatalysts by the Ultrafast Pump-Probe XAFS Method,” *Appl. Sci.* **10**, 7818 (16 pages) (2020). DOI: 10.3390/app10217818

B-4) 招待講演

横山利彦,「オペランド大気圧硬X線光電子分光による固体高分子形燃料電池の被毒硫黄状態追跡」,第126回触媒討論会「界面分子変換の機構と制御」,オンライン開催,2020年9月.

T. YOKOYAMA, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions,” APXPS2020 (7th Annual Ambient-Pressure X-Ray Photoemission Spectroscopy Workshop 2020), Pohang Accelerator Laboratory, Korea (online), December 2020.

横山利彦,「文科省ナノテクノロジープラットフォームの現状と次期マテリアルDXプラットフォームへの期待」,計算科学研究センター・ナノテクノロジープラットフォーム事業合同ワークショップ——データ科学に基づく理論・計算化学と実験科学の協働を目指して——,分子科学研究所,2021年1月.

K. YAMAMOTO, “Photo-Induced Magnetization Dynamics Observed with Synchrotron Radiation and Free Electron Lasers,” Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2020 (LSC2020), online, March 2020.

小坂谷貴典,「軟X線雰囲気光電子分光を用いた不均一触媒反応のオペランド分光測定」,ISSPワークショップ「次世代放射光へのイノベーション」,東京大学物性研究所,柏,2020年2月.

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(2015–2020).

日本放射光学会評議員(2004–2005, 2008–2010, 2011–2012, 2014–2015, 2018–2019, 2020–2021).

学会の組織委員等

XAFS 討論会プログラム委員(1998–2020).

日本放射光学会年会組織委員(2005), プログラム委員(2005, 2011, 2019, 2020).

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・学術審議会研究開発基盤部会委員(2019–).

文部科学省元素戦略と大型研究施設の連携に関するシンポジウム企画委員(2017–2019).

広島大学放射光科学研究センター運営委員(2018–2019).

広島大学放射光科学研究センター協議会委員(2020–).

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」業務主任者(運営責任者)(2012–2021).

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実施機関」業務主任者(実施責任者)(2012–2021).

本多記念会本多フロンティア賞選考委員(2016, 2019).

公益信託分子科学研究奨励森野基金推薦委員(2018–).

B-10) 競争的資金

科研費研究活動スタート支援,「放射光X線を用いた強磁性体の光誘起磁性ダイナミクスの元素選択的観察」,山本航平(2019年-2021年).

科学技術振興機構さきがけ研究「革新的触媒の科学と創製」領域,「オペランド観測に基づくメタン転換触媒および反応場の設計」,小坂谷貴典(2017年-2021年).

科研費若手研究(B),「モデル合金触媒における動的表面構造変化と反応性に関する研究」,小坂谷貴典(2017年-2019年).

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 内部現象の高度に連成した解析, セル評価(2015年-2017年), MEA 性能創出技術開発(2018年-2019年), 横山利彦.

B-11) 産学連携

共同研究, 新報国製鉄(株),「インバー合金特性」,横山利彦(2020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, 高磁場極低温X線磁気円二色性(UVSOR)や紫外磁気円二色性光電子顕微鏡の発明, 広域X線吸収微細構造(EXAFS)法と経路積分法によるインバー等磁性合金の熱膨張などで成果を上げてきた。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 雰囲気制御型硬X線光電子分光の開発を行い, 2017年度には完全大気圧での光電子分光観測に世界で初めて成功した。光電子分光は, 燃料電池中の各構成成分の電位を電極なしに観測可能な有効手法であることを示し, 今後もこれを中心課題に据えた研究を推進する。さらに, 2013年度からは放射光やX線自由電子レーザーを用いた(超)高速時間分解X線吸収法の開発的研究を行ってきた。2017年11月に高木康多助教が転出, 2018年4月に上村洋平助教が転出したが, 2018年6月に小坂谷貴典助教が着任し, 雰囲気制御光電子分光等を用いた表面化学反応機構解明を目標とした研究への展開, さらには, 2019年4月に山本航平助教が着任し, SACLA/SPring-8を利用して, 磁性薄膜のフェムト秒超高速スピンドイナミクスおよびコヒーレントX線回折・共鳴X線磁気散乱による磁性薄膜イメージング研究を進めている。

杉本 敏 樹 (准教授) (2018年5月1日着任)

櫻井 敦教 (助教)
斎藤 晃 (学振特別研究員)
鶴岡 和幸 (特任研究員)
市井 智章 (特任研究員)
松尾 剛 (特任専門員)
高橋 翔太 (特任専門員)
佐藤 宏祐 (大学院生)
林 仲秋 (大学院生)
横田 光代 (事務支援員)
志村 真希 (事務支援員)

A-1) 専門領域：物理化学, 分光学, 機能物性化学, 表面界面物性科学

A-2) 研究課題：

- メタン水蒸気改質光触媒反応における活性キャリアのオペランド赤外分光
- 氷の表面における異常に高いプロトン活性の実証
- アモルファス氷超薄膜の結晶化メカニズムと特異なサイズ効果の起源解明
- 水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発と装置構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- 天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンと地球上にあまねく存在する水を用いて太陽光から水素生成を行う光触媒反応は、持続可能な社会の実現に向けて重要な化学技術である。我々は、強度を矩形的に変調した紫外光を照射しながら光触媒反応の活性評価と赤外吸収分光計測を同時に行うことができる独自の装置を構築した。Pt 及び Pd を助触媒として担持させた β - Ga_2O_3 光触媒において、メタンの水蒸気の混合ガス雰囲気下で水素生成反応に直接関与する活性光誘起電子の微弱な赤外分光スペクトル測定に世界初で成功した。 Ga_2O_3 の伝導帯下端より約 0.25 eV 安定化された単位に存在する光誘起電子が水素発生反応の活性種であることを見出した。
- 氷表面のプロトンは、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応等に直接関係する重要な化学種である。我々は、軽水 (H_2O) の結晶氷とその同位体である重水 (D_2O) の結晶氷の積層氷に対して氷表面と内部における H/D 交換反応を同時に調べた。その結果、氷最表面層における H/D 交換の速度定数が氷内部層に比べ 3 桁以上も大きいことが明らかになった。プロトンの『移動度』が結晶氷の表面は内部よりも 3 桁程度低かったことから、氷表面層のプロトンの濃度が内部層に比べて 6 桁以上も高くなっていることを定量的に実証することに成功した。
- 非晶質物質の結晶化メカニズムは、結晶核の形成のされ方に応じて不均一核生成メカニズムと均一核生成メカニズムに分類される。水分子が非晶質的に固まったアモルファス氷の薄膜において、核生成メカニズムに関する統一的理解が得られていなかった。我々は、Pt(111) をモデル基板としてアモルファス氷の超薄膜を作製し、その厚さを数 nm から数十 nm の範囲で系統的に変化させながら、薄膜表面及び薄膜全体の結晶化過程を系統的に調べた。その結果、結晶化が均一核生成メカニズムで進行している確固たる証拠を突き止めた。さらに、均一核生成により結晶化が進行しているにもかかわらず、結晶化キネティクスや結晶化温度が薄膜の厚さに依存して大きく変調されていく新奇現象を発見した。水

素結合の構造解析を行ったところ、熱力学的に最安定なアモルファス氷（結晶化の一手前の状態）の水素結合の強さが薄膜の厚さに依存して顕著に変化する特異なサイズ効果があることを見出した。

- d) 表面界面水分子系の水素結合ネットワークにおいて重要な構造情報である“水分子の配向（水素の H-up・H-down 配置）”を極微空間分解能で観測する“原子スケールの極微分光法”の開発に取り組んできた。三端子電極を用いた電気化学エッチングにおいて、形状再現性良く 50nm 程度の先端曲率半径を持つプラズモニックナノ Au 探針を作製することに成功した。超高真空中で Au ナノ探針の先端を先鋭化させるためのスパッタリング装置を立ち上げ、先端曲率半径を 10 nm 以下に加工することにも成功した。STM 装置内部に設置しているレンズ等の光学系の配置を改良することにも取り組み、GaAs(110) からの STM 発光の検出感度を 2 桁程度改善することにも成功した。これまでに立ち上げてきた外部光学系（超短パルスレーザーシステム）を用いた可視・中赤外レーザー光の照射によって極微ラマン分光や極微和周波発生分光を行う準備が整いつつある。

B-1) 学術論文

H. SATO and T. SUGIMOTO, “Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-Methane-Reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light,” *Vac. Surf. Sci.* **63**, 476–481 (2020). doi: 10.1380/vss.63.476

F. KATO, T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO, “Direct Experimental Evidence for Markedly Enhanced Surface Proton Activity Inherent to Water Ice,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 2524–2529 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c00384

K. HARADA, T. SUGIMOTO, F. KATO, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Thickness Dependent Homogeneous Crystallization of Ultrathin Amorphous Solid Water Films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 1963–1973 (2020). doi: 10.1039/C9CP05981D

T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO, “Orientational Ordering in Heteroepitaxial Water Ice on Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **29**, 16435–17012 (2020). doi: 10.1039/D0CP01763A

B-3) 総説, 著書

T. SUGIMOTO, “Unique Hydrogen-Bond Structures of Water Molecules at Ice Surface,” *Chemistry and Chemical Industry* **73(6)**, 490 (1 page) (2020). (in Japanese)

T. SUGIMOTO, “Peculiar Hydrogen-Bond Structure, Physical Properties and Function of Interfacial Water Molecules Elucidated by Nonlinear Laser Spectroscopy,” *Mol. Sci.* **14**, A0112 (13 pages) (2020). doi: 10.3175/molsci.14.A0112

B-4) 招待講演

T. SUGIMOTO, “Infrared spectroscopy of water-assisted carrier trapping at TiO₂ photocatalyst surfaces with distinct morphologies,” The 3rd Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS3) Joint International Symposium, Nagoya University, Nagoya (Japan), January 2020.

杉本敏樹, 「赤外分光法を基軸とした電子・分子分光計測の挑戦～水分解光触媒の高活性化に向けた表面エンジニアリングの学理構築～」, 第5回実用エネルギー材料開発のためのオペランド解析研究会, 名古屋工業大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹, 「固体表面の対称性の破れに誘起される水分子集合体の新奇な水素結合構造物性の開拓」, 日本物理学会第75回年次大会, 若手奨励賞受賞記念講演, 名古屋大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹,「非線形レーザー分子分光で明らかになってきた固体表面上の水分子の特異な水素結合構造と物性・機能」, 分子研研究会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面での水素分子の核スピンドYNAMIXスに見られる磁気・電気的応答」, 第8回物質階層を横断する会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面における物理吸着小分子種のコヒーレント非線形分光」, 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018-).

分子科学会運営委員 (2020-).

学会の組織委員等

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019-2021).

8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019-2022).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2022, Conference vice Chair (2019-2022).

その他

分子科学若手の会夏の学校分子科学研究所対応者 (2018-)

B-10) 競争的資金

防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(タイプS),「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」(代表:平等拓範),杉本敏樹(研究分担者)(2020年度-2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「原子スケール極微和周波分光法の開発と界面水分子の局所配向イメージングへの応用展開」,杉本敏樹(2019年度-2022年度).

科研費基盤研究(A),「水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発と表面水素結合系への応用」,杉本敏樹(2019年度-2021年度).

科研費若手研究,「MHzパルスレーザーを基軸とした近接場和周波発生分光法の開拓」,櫻井敦教(2020年度-2021年度).

科研費研究活動スタート支援,「金属表面水素の高分解能計測を可能とする新規顕微分光法の開発」,櫻井敦教(2019年度-2020年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」,杉本敏樹(2016年度-2019年度).

C) 研究活動の課題と展望

ヘテロゲン検出法和周波発生(SFG)振動分光法や時間分解赤外吸収分光等による,金属や酸化物表面における水分子凝集系の研究により,「終端(表面・界面)が存在する不均一な水分子凝集系においては,たった一分子層の水分子の配向(水素の配置)が周辺の水素結合の構造や誘電物性等に大きな影響を及ぼす」ことが分かってきた。しかし,これらの知見に関して更に根源的なレベルでの疑問点「そもそも固体表面のどのようなファクターによって第一層水

分子吸着系に配向秩序が創発されるのか？ その際に、全体としてH-up 状態が優勢になるのかH-down 状態が優勢になるのかを決める要因は何なのか？」などに関しては、現時点ではほとんど何も分かっていない。これらの根本的なメカニズムを解明するためには、原子レベルで構造を規定・制御した種々の固体表面上の水分子凝集系に対して系統的なSFG 測定を展開していく必要がある。それと同時に、水素感度と極微空間分解能を有する新しい非線形顕微分光法を開発し、より本質的な微視的知見に迫る高度な分光研究を展開していく必要がある。今後のこのような研究展開により、水分子凝集系の特異的な構造や物性、化学的機能を自在にデザイン・制御するための表面科学を開拓し、基礎学理構築を目指す。

分子機能研究部門

平 本 昌 宏 (教授) (2008 年 4 月 1 日着任)

伊澤 誠一郎 (助教)

谷原 佑輔 (研究員)

宇都 祥子 (研究員)

LEE, Jihyun (大学院生)

PALASSERY ITHIKKAL, Jaseela (大学院生)

中村 由佳 (事務支援員)

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) 水平接合有機太陽電池

b) 10 マイクロメートルの光電変換層を持つ有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 最近、我々は、電子とホールを基板に対して水平方向に取り出す「水平交互相合」という、有機太陽電池のための新しい接合構造を提案した。今回、高速移動度を示す、C8-BTBT (ホール移動度：43 cm²/Vs) と PTCDI-C8 (電子移動度：1.7 cm²/Vs) を積層した2層セルを作製し、水平接合長さ依存性を評価し、これまでの常識を破る、1.8 cm というマクロな水平接合距離で太陽電池動作させることに成功した。電子とホールの拡散距離は、4.6 と 4.7 mm と決定できた。キャリアトラップが拡散距離を決めており、水平接合セルでは、トラップを介した無輻射再結合によって、約 90% の光電流が失われていることが分かった。これは、トラップとして働く分子欠陥を除去することで、水平接合セルの性能をさらに向上できる可能性を示している。

b) 有機太陽電池においては、ドナー／アクセプターをブレンドした光電変換層の厚さは、電子・ホールのルート形成が難しいために、これまで 100 nm 以下で、太陽光全てを吸収利用できなかった。今回、溶媒分子として働く共蒸発分子を蒸着チャンバーに導入して、ブレンド膜の結晶化相分離を行い、10 マイクロメートルの厚さまで、電子・ホールのルートを形成し、光電変換層としての効率を低下させることなく、太陽光全てを吸収利用することに成功した。有機ブレンド膜が従来考えられていたよりも桁違いに大きい厚さでも光電変換素子に利用できることが実証されたことにより、今後の有機太陽電池や有機発光ダイオードなどの有機光電変換素子の、より自由な設計による発展が期待できる。

B-1) 学術論文

K. FUJIMOTO, S. IZAWA, Y. ARIKAI, S. SUGIMOTO, H. OUE, T. INUZUKA, N. UEMURA, M. SAKAMOTO, M. HIRAMOTO and M. TAKAHASHI, "Regioselective Bay-Functionalization of Perylenes toward Tailor-Made Synthesis of Acceptor Materials for Organic Photovoltaics," *ChemPlusChem* **85, 285–293 (2020). DOI: 10.1002/cplu.201900725**

M. KATAYAMA, T. KAJI, S. NAKAO and M. HIRAMOTO, “Ultra-Thick Organic Pigment Layer up to 10 μm Activated by Crystallization in Organic Photovoltaic Cells,” *Front. Energy Res., Section Solar Energy* **8**, 1–12 (2019). DOI: 10.3389/fenrg.2020.00004

J.-H. LEE, A. PERROT, M. HIRAMOTO and S. IZAWA, “Photoconversion Mechanism at *pn*-Homojunction Interface in Single Organic Semiconductor,” *Materials* **13**, 1727 (8 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13071727

Y. NAKAYAMA, M. IWASHITA, M. KIKUCHI, R. TSURUTA, K. YOSHIDA, Y. GUNJO, Y. YABARA, T. HOSOKAI, T. KOGANEZAWA, S. IZAWA and M. HIRAMOTO, “Electronic and Crystallographic Examinations of the Homoepitaxially-Grown Rubrene Single Crystals,” *Materials* **13**, 1978 (11 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13081978

Y. YABARA, S. IZAWA and M. HIRAMOTO, “Donor/Acceptor Photovoltaic Cells Fabricated on *p*-Doped Organic Single-Crystal Substrates,” *Materials* **13**, 2068 (8 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13092068

K. FUJIMOTO, M. TAKAHASHI, S. IZAWA and M. HIRAMOTO, “Development of Perylene-Based Non-Fullerene Acceptors,” *Materials* **13**, 1978 (11 pages) (2020). DOI: 10.3390/ma13081978

R. TAKEUCHI, S. IZAWA, Y. HASEGAWA, R. TSURUTA, T. YAMAGUCHI, M. MEISSNER, S. IDETA, K. TANAKA, S. KERA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAMURA, “Experimental Observation of Anisotropic Valence Band Dispersion in the Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene (DNTT) Single Crystal,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 2938–2943 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09239

K. FUJIMOTO, S. IZAWA, A. TAKAHASHI, T. INUZAKA, K. SANADA, M. SAKAMOTO, Y. NAKAYAMA, M. HIRAMOTO and M. TAKAHASHI, “Curved Perylene Diimides Fused with Seven-Membered Rings,” *Chem. –Asian J.* **16**, 690–695 (2021). DOI: org/10.1002/asia.202100066

B-3) 総説, 著書

S. IZAWA, K. FUJIMOTO, M. TAKAHASHI and M. HIRAMOTO, “Reduction of Voltage Loss in Organic Solar Cells—Toward the Realization of Organic Solar Cells Comparable to the High Efficient Inorganic Solar Cells,” *Clean Energy* **29**, 42–48 (2020). (in Japanese)

M. HIRAMOTO and S. IZAWA, “New Era of Organic Solar Cells—Close Up of Suppression of Non-Radiative Recombination,” *Kagaku* **75**, 68–69 (2020). (in Japanese)

M. HIRAMOTO and S. IZAWA, “Organic Solar Cells Using High-Mobility Organic Semiconductors,” *Fine Chemical* **49**, 39–45 (2020). (in Japanese)

M. HIRAMOTO and S. IZAWA, *Organic Solar Cells—Energetic and Nanostructural Design*, M. Hiramoto and S. Izawa, Eds., Springer Nature Singapore Pte Ltd. (2020). DOI: 10.1007/978-981-15-9113-6

M. Hiramoto, Chap.1. “Basic Principles of Modern Organic Solar Cells,” pp. 1–22.

M. Hiramoto, Chap. 2. “A Path to the Blended Junction,” pp. 23–44.

M. Hiramoto, Chap. 3. “Percolation Toward Lateral Junctions,” pp. 45–74.

M. Hiramoto, Chap. 9. “Parts-per-Million-Level Doping Effects and Organic Solar Cells Having Doping Based Junctions,” pp. 217–254.

M. Hiramoto, Chap. 10. “Proposal for Future Organic Solar Cells,” pp.255–267.

S. Izawa, Chap. 8. “Open-Circuit Voltage in Organic Solar Cells,” pp. 195–216.

B-4) 招待講演

平本昌宏,「高移動度有機半導体を用いた有機太陽電池」,第69回高分子討論会特別発表(招待講演),S12. 2N01IL 有機・ハイブリッドエレクトロニクス材料の研究,オンライン開催,2020年9月.

平本昌宏,伊澤誠一郎,「有機太陽電池における種々の接合」,有機エレクトロニクス(OME)研究会,オンライン開催,2021年3月.

伊澤誠一郎,「有機太陽電池の電圧損失抑制のための界面構造探索と新規分子の開発」,電子情報通信学会総合大会シンポジウム:プリントド・フレキシブルエレクトロニクスの新展開,広島,2020年3月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面で起こる電荷分離と再結合」,応用物理学会北陸・信越支部講演会,オンライン開催,2020年10月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での新原理フォトンアップコンバージョン」,電子情報通信学会総合大会シンポジウム:フレキシブル有機エレクトロニクスの若手シンポジウム,オンライン開催,2021年3月.

伊澤誠一郎,「有機半導体界面での光電変換機能の開拓」,第68回応用物理学会春季学術講演会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会奨励賞受賞記念講演,オンライン開催,2021年3月.

B-5) 特許出願

特願 2020-104543,「光電変換素子」,伊澤誠一郎,平本昌宏(自然科学研究機構),2020年.

特願 2020-115747,「ペリレン化合物,及びその製造方法」,高橋雅樹,藤本圭佑,平本昌宏,伊澤誠一郎(自然科学研究機構),2020年.

特願 2020-115744,「ペリレン二量体化合物を製造する方法,ペリレン二量体化合物,及び有機薄膜太陽電池」,高橋雅樹,藤本圭佑,平本昌宏,伊澤誠一郎(自然科学研究機構),2020年.

B-6) 受賞,表彰

伊澤誠一郎,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(2021).

伊澤誠一郎,コニカミノルタ画像科学奨励賞(2021).

伊澤誠一郎,花王科学奨励賞(2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

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常任幹事,編集・企画担当(2019-2020). (伊澤誠一郎)

応用物理学会若手チャプター幹事(2018-). (伊澤誠一郎)

文部科学省,学術振興会,大学共同利用機関等の委員等

NEDO(新エネルギー・産業技術総合開発機構)「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」事後評価分科会分科会長(2020.11-2021.3).

学会誌編集委員

Materials, Special Edition “Organic Solar Cell and Optoelectronic Functional Materials,” Guest Editor, 2019.4–2020.11.

その他

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

東京理科大学理工学研究科先端化学専攻, 特別講義1 (令和2年度) 「有機太陽電池」, 遠隔講義 (3, 4時限), 2020年7月8日.

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 (令和2年度), 大阪大学中之島センター, 「有機太陽電池(I)(II)」, 2020年1月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B) (一般), 「有機単結晶エレクトロニクス」, 平本昌宏 (2017年–2020年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「超バルクヘテロ接合有機太陽電池の開発」, 平本昌宏 (2017年–2019年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「ドーピング有機単結晶ウェハを用いた新原理太陽電池」, 平本昌宏 (2019年–2021年).

科研費若手研究, 「超高移動度分子を用いた有機太陽電池」, 伊澤誠一郎 (2018年–2021年).

マツダ財団研究助成, 「理論限界に迫る有機太陽電池の実現」, 伊澤誠一郎 (2018年–2020年).

中部科学技術センター学術・みらい助成, 「有機太陽電池の理論限界効率への挑戦」, 伊澤誠一郎 (2018年–2019年).

花王科学奨励賞, 「ドナー/アクセプター界面の精密制御による有機太陽電池の高効率化」, 伊澤誠一郎 (2020年–2021年).

コニカミノルタ画像科学奨励賞, 「低エネルギー光利用のための新原理フォトンアップコンバージョン」, 伊澤誠一郎 (2021年–2022年).

C) 研究活動の課題と展望

平本は, 研究員1名を雇用し, 学生1名 (Jaseela P. I. (M1), 2019.10入学) を指導し, 科研費研究テーマ「有機単結晶エレクトロニクス」及び「ドーピング有機単結晶ウェハを用いた新原理太陽電池」を推進している。伊澤助教は, 有機太陽電池における電荷再結合抑止による電圧ロス低減, 有機薄膜によるフォトンアップコンバージョンに関する研究を強力に推進し, 学生1名 (Ji-Hyun Lee (D2), 2018.10入学) を指導し, 論文量産態勢に入り, 研究室の柱になっている。

共同研究では, 高橋教授 (静岡大学工学部) の研究室において合成した新規ノンフラーレンアクセプターを用いて有機太陽電池を作製評価し, すでに論文を3報発表している。

平本は Springer 発行の英文書籍 “Organic Solar Cells” を執筆し, 2020年12月に出版した。

今年度は, コロナの影響により, フランス ChimieParisTech からの2名, タイ国チュラロンコン大からの1名の国際インターンシップ生の来日が中止となり, 研究推進に大きな影響があった。しかし, 国際インターンシップ学生, 共同研究は, マンパワー強化に有効で, 今後も, これらを利用して研究室のアクティビティを強化する。

西村 勝之 (准教授) (2006年4月1日着任)

横田 光代 (事務支援員)

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) 固体 NMR による糖脂質含有脂質二重膜上で誘起されるアミロイド β 会合状態の構造解析
- b) クマムシ由来高耐熱性タンパク質の固体 NMR を用いた構造解析
- c) アミロイドタンパク質の大量発現系の確立と試料調製
- d) 固体 NMR プローブの開発
- e) 固体 NMR を用いた各種分子材料の構造解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) アミロイド β タンパク質 (A β) はアルツハイマー病発症に深く関与すると考えられ，凝集して不溶性のアミロイド線維を形成する。本研究では，A β と高い親和性を有する糖鎖脂質 GM1 を含有した脂質膜下で形成される A β オリゴマーの構造解析に基づき，アミロイド線維形成分子機構を解明することを目的としており，加藤 (晃) 教授グループと共同研究を行ってきた。前報告までの実験結果から二次構造を同定し，GM1 存在下では，前研究で決定した中性脂質膜上で誘起される構造とは異なる分子構造を示すことが判明していた。今回新たに磁気双極子相互作用に基づく ^{13}C 同種核相関 NMR 実験を，安定同位体非標識 A β で希釈した同試料に適用し，これまで区別が困難であった分子内，分子間の相関信号の区別に成功した。この解析から得られた分子内，分子間の近，中長距離情報に基づき，NMR データのみから大まかな分子配座の検討に成功した。さらに本年度から奥村グループと共同研究を行い，固体 NMR データを抑制条件として用いた MD 計算により，同分子の詳細な分子構造，および分子配座の決定に成功した。
- b) クマムシは特徴的な乾眠メカニズムを有し，乾眠状態で数十年生存することが可能である。これには，クマムシ固有のタンパク質が関与していると考えられているが，その詳細は不明である。クマムシの中で構成タンパク質が良く研究されているヨコヅナクマムシの熱耐性が非常に高い secretory abundant heat soluble (SAHS) タンパク質，および cytosolic-abundant heat soluble (CAHS) タンパク質の構造を固体 NMR を用いて解析することを試みた。本研究は，名古屋市立大学佐藤匡史准教授グループと分子研加藤晃一教授のグループとの共同研究である。Val 残基のみ全 ^{13}C ， ^{15}N 標識，Ile 残基のみ ^{15}N 標識した [U- ^{13}C C, ^{15}N]Val-[U- ^{15}N]Ile-SAHS，および Phe 残基のみ全 ^{13}C ， ^{15}N 標識，Tyr 残基のみ ^{15}N 標識した [U- ^{13}C C]Phe-[^{15}N]Tyr-CAHS に関して，2次元 ^{13}C 同種核相関 NMR，および2次元 ^{13}C - ^{15}N 異種核間相関 NMR 測定を行った。SAHS タンパク質に関して，残基数と同じ6対の信号を観測し，この内の1つの信号の絶対帰属に成功した。CAHS タンパク質に関して，残基数と同じ3種の Phe 信号を観測まで完了した。SAHS，CAHS タンパク質共に，変異株を用いた信号の内訳の決定を来年度行う予定である。
- c) 複数のアミロイドタンパク質の大量発現系の構築に関して，国立感染症研究所の谷生道一博士と共同研究を行っている。この内の一つに関して大腸菌を用いた大量発現系構築，精製を試みてきたが，構造解析に必要な高純度試料精製法の確立には至っていない。このため，別のアミロイドタンパク質の大量発現系構築に主軸を移すと共に，同タンパク質の重要ドメインに関して，まず化学合成により同位体標識試料の調製を行った。現在，固体 NMR 測定のための試料調製検討実験を行うと共に，固体 NMR を用いた脂質膜との相互作用解析を行っている。

- d) 現在使用している Bruker 社製分光器, および周辺機器と完全互換性を有する独自の固体 NMR プローブの開発を行ってきた。まずベースとなる 400MHz NMR 用 2.5mm 試料管用固体 MAS $^1\text{H-X}$ (可変) 二重共鳴プローブの製作を行った。本プローブでは, 最終的に 2.5mm 試料管用試料回転モジュール, および回転検出用の光電圧変換モジュールの 2 部品のみ同社製部品を使用し, それ以外を全て独自に設計, 製作した。さらに, 故障時のメンテナンスと更なる高効率化を考慮して設計変更を行った改良版プローブの設計, 部品製作が完了し, 組み立て中である。また, 多くの共通構造を有する $^1\text{H-}^{13}\text{C-}^{15}\text{N}$ 三重共鳴プローブは, 同改良版をベースに再設計し, 同様に組み立て中である。さらに, すべての部品を独自設計のモジュールに置き換えるため, 独自のスピニングモジュールの開発を開始した。本モジュール設計では, 現在使用している外径 2.5 mm 試料管より設計が容易な, 4.0 mm 試料管を対象としたデザインの異なる 2 種類の試作品の設計を行った。一種目の試作品は製作が完了し, 回転テストでは比較的良好な結果が得られた。現在, 2 種類の試作品の部品製作中である。後者のテスト結果を考慮し, 両試作品の長所を組み合わせたデザインを最終品として製作中である。また, 同モジュール完成後, 試料量が必要な安定同位体非標識試料などの低感度試料を対象とした 4.0 mm 試料管用固体 MAS $^1\text{H-X}$ 二重共鳴プローブを製作する予定である。
- e) 固体 NMR を用いた分子材料の構造解析に関して, 2 件の共同研究を引き続き行っている。大阪大学の戸部義人教授グループが開発された有機分子材料に関して, 固体 NMR を用いた電子状態解析の共同研究を行っている。解析対象の残り 1 分子の合成が難航しており, 複数回の合成方法の改良検討を行ってきたが未だ完成には至っていない。さらに, 愛知教育大学の西 信之教授, 日鉄ケミカルとの共同研究で, 同グループが開発された分子材料の解析を行っている。暫定的な信号帰属, および状態解析を完了しているが, 現状では, 詳細な解析を行うにはスペクトル感度が著しく不足しており, 試料密度向上のための試料調製法を検討中である。

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第 22 回国際磁気共鳴会議 (ISMAR), 第 9 回アジア太平洋 NMR シンポジウム (AP-NMR), 第 60 回 NMR 討論会 (NMRSJ), 第 60 回電子スピンスイエンズ学会 (SEST2021) 合同会議組織委員 (2020–2021).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究 (C), 「超分子構造の分子間配座解析に資する固体 NMR 解析法開発とその適用」, 西村勝之 (2019 年–2021 年).

B-11) 産学連携

共同研究, (株) 日鉄ケミカル & マテリアル, 「ナノ材料の固体 NMR 研究」, 西村勝之 (2020).

C) 研究活動の課題と展望

これまで行ってきた脂質二重膜上で形成されるアミロイド β タンパク質オリゴマーの研究が, 構造および配座モデルの検討まで完了し, 本年度から奥村グループとの共同研究を行い, ようやく固体 NMR データに基づいた詳細な分子構造および配座決定が完了した。一方, 別のアミロイドタンパク質の大量発現系構築を別の共同研究先と進めて来たが, その性質上, 発現精製共に著しく苦戦している。一方, 開発を行ってきた独自の固体 NMR プローブは改良が進み, より良い状態になりつつある。また, 開発プローブの全ての部品を独自設計品に置き換えるためのモジュール

開発も進んでおり、残り2つとなった。現在、最難関のスピンングモジュールの開発を行っており、試作品の回転テストは良好な結果を得ている。今後これらを活用、発展させて行きたい。これまで何年間か、上述のような性質の異なる全ての作業を一人で行ってきたが、生産性に限界があり、特に新規試料の調製初期段階では多くの地道な作業が必要である為、試料調製を担う有能なスタッフを渴望している。本年度は本の執筆も2部行っており、年度末は時間に追われたが、どうにか締め切りに間に合わせることができそうである。

小林 玄 器 (准教授) (2018年4月1日着任)

竹入 史隆 (助教)

NAWAZ, Haq (大学院生)

AYU, Nur Ika Puji (大学院生)

内村 祐 (大学院生)

岡本 啓 (大学院生)

石見 輝 (大学院生)

今井 弓子 (技術支援員)

久保田 亜紀子 (技術支援員)

西川 匡子 (技術支援員)

鈴木 愛 (事務支援員)

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⁻ 導電性酸水素化物のイオン導電機構解析
- c) 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 相転移に伴って高温で H⁻ 超イオン導電性を示す AE_2LiH_3O ($AE = Sr, Ba$) に元素置換を施すことで高温相を安定化することができ, 実用性能の基準値である $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上の導電率を 300 °C 以下で達成することができた。
- b) Ga を構成元素とする酸水素化物, 水素化硫化物, 水素化ハロゲン化物など, これまでとは異なる構造, 組成の新物質を創製し, 物質探索の新たな方向性を得た。
- c) H⁻ 導電体を電解質に用いた固体デバイスの創製に向け, 電極材料や緩衝層への応用が期待できる水素化物と酸水素化物の成膜に成功し, デバイス作製のための技術習得ができた。

B-1) 学術論文

N. MATSUI, Y. HINUMA, Y. IWASAKI, K. SUZUKI, J. GUANGZHONG, H. NAWAZ, Y. IMAI, M. YONEMURA, M. HIRAYAMA, G. KOBAYASHI and R. KANNO, “The Effect of Cation Size on Hydride-Ion Conduction in $LnSrLiH_2O_2$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd$),” *J. Mater. Chem. A* **8**, 24685–24694 (2020).

T. YAMAMOTO, A. CHIKAMATSU, S. KITAGAWA, N. IZUMO, S. YAMASHITA, H. TAKATSU, M. OCHI, T. MARUYAMA, M. NAMBA, W. SUN, T. NAKASHIMA, F. TAKEIRI, K. FUJII, M. YASHIMA, Y. SUGISAWA, M. SANO, Y. HIROSE, D. SEKIBA, C. M BROWN, T. HONDA, K. IKEDA, T. OTOMO, K. KUROKI, K. ISHIDA, T. MORI, K. KIMOTO, T. HASEGAWA and H. KAGEYAMA, “Strain-Induced Creation and Switching of Anion Vacancy Layers in Perovskite Oxynitrides,” *Nat. Commun.* **11**, 5923 (8 pages) (2020).

H. NAWAZ, F. TAKEIRI, A. KUWABARA, M. YONEMURA and G. KOBAYASHI, “Synthesis and H⁻ Conductivity of a New Oxyhydride Ba_2YHO_3 with Anion-Ordered Rock-Salt Layers,” *Chem. Commun.* **56**, 10373–10376 (2020).

J. YANAGISAWA, T. HIRAOKA, F. KAOBAYASHI, D. SAITO, M. YOSHIDA, M. KATO, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, M. OHBA, L. F. LINDOY, R. OHTANI and S. HAYAMI, “Luminescent Ionic Liquid Formed from a Melted Rhenium(V) Cluster,” *Chem. Commun.* **56**, 7957–7960 (2020).

Y. MATSUDA, K. FUNAKOSHI, R. SEBE, G. KOBAYASHI, M. YONEMURA, N. IMANICHI, D. MORI and S. HIGASHIMOTO, “Arrangement of Water Molecules and High Proton Conductivity of Tunnel Structure Phosphates, $\text{KMg}_{1-x}\text{H}_{2x}(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$,” *RSC Adv.* **10**, 7803–7811 (2020).

F. TAKEIRI, T. YAJIMA, S. HOSOKAWA, Y. MATSUSHITA and H. KAGEYAMA, “Topochemical Anion Insertion into One-Dimensional Bi Channels in Bi_2PdO_4 ,” *J. Solid State Chem.* **286**, 121273 (5 pages) (2020).

B-3) 総説, 著書

小林玄器, 竹入史隆, 山本健太郎, 内本喜晴, 「複合アニオン化合物の電池材料」, 「複合アニオン化合物の科学」, 4.3節, pp. 165–177 (2021).

B-4) 招待講演

小林玄器, 「 H^- 導電体の物質開拓と電気化学デバイスへの応用可能性」, 日本化学会第 101 回春季年会, オンライン開催, 2021 年 3 月.

小林玄器, 「 H^- 導電体の物質開拓」, 水素・燃料電池材料研究会, オンライン開催, 2020 年 10 月.

小林玄器, 「ヒドリド導電体の開発と電気化学デバイスへの応用可能性」, ポリマーフロンティア 21 (COVID-19 により書面討論), 東工大蔵前会館, 東京, 2020 年 4 月.

G. KOBAYASHI, “A H^- Superionic Conductor $\text{Ba}_{1.8}\text{LiH}_{2.8}\text{O}_{0.9}$,” 71st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Belgrade (Serbia) (Online), September 2020.

B-5) 特許出願

特願 2020-058742, 「ヒドリドイオン伝導体及びその製造方法」, 陰山洋, 生方宏樹, 小林玄器, 竹入史隆 (京都大学, 自然科学研究機構), 2020 年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

一般社団法人日本固体イオニクス学会社員 (2020–).

学会の組織委員等

第 61 回電池討論会実行委員 (2020).

B-9) 学位授与

NAWAZ, Haq, 「Anion arrangement and H^- conductivity in layered perovskite-type oxyhydrides」, 2020 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究研究 (B), 「ヒドリド導電体の物質科学—低温作動化に向けた物質設計指針の構築—」, 小林玄器 (2020 年–2022 年).

科研費基盤研究(B),「軽元素カチオン置換に基づく中低温作動プロトン伝導体の創製」(代表:松井敏明),竹入史隆(研究分担者)(2020年–2022年).

科学技術振興機構さきがけ研究,「複合アニオン固体電解質を用いたヒドリドインターカレーション反応の開拓」,竹入史隆(2020年–2023年).

科研費若手研究,「酸水素化物の構造物性開拓」,竹入史隆(2019年–2020年).

科研費新学術領域研究(公募研究),「アニオン配列制御に基づくヒドリド導電体の開発」,竹入史隆(2019年–2020年).
新学術領域研究(研究領域提案型)「ハイドロジェノミクス:高次水素機能による革新的材料・デバイス・反応プロセスの創成」,「高速・局所移動水素と電子とのカップリングによる新発想デバイスの設計」(代表:森 初果),小林玄器(研究分担者)(2018年–2022年).

科研費基盤研究(B),「ヒドリド伝導性水素膜とそれに基づくメンブレンリアクターの基盤技術創成」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2018年–2020年).

科研費基盤研究(S),「超イオン導電体の創出」(代表:菅野了次),小林玄器(研究分担者)(2017年–2020年).

科学技術振興機構未来社会創造事業探索加速型,「実用的中温作動型水素膜燃料電池の開発」(代表:青木芳尚),小林玄器(研究分担者)(2017年–2021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

電気化学測定系の改良によって測定の精度が上がり,電気化学物性,構造相転移,水素ダイナミクスの整合性が確認できたことで,H⁻ 超イオン導電体Ba₂LiH₃Oに関する成果を論文投稿し,現在査読過程である(特許は2016年度に出願済み)。昨年度から今年度にかけては,Ba₂LiH₃Oへの元素置換を検討しており,超イオン導電相への転移温度の低下と導電率の向上に成功した。本研究の主導的役割を担った学生は,2019年度の日本化学会東海支部長賞を受賞するなど,高い評価を得た。今後は,H⁻ 導電体の更なる低温作動化に向け,組成と構造の最適化に挑戦する。また,Ba₂LiH₃Oの超イオン導電相への構造相転移は,Ba/欠損,H/欠損,H/Oの3種類の不規則化が段階的または協奏的に生じている可能性があり,固体化学の基礎的な観点からも興味深い研究対象である。今後は,中性子回折による核密度分布解析(MEM解析)や全散乱による局所構造解析(PDF解析)を駆使し,相転移挙動の詳細を明らかにすることで,H⁻ 導電体の導電率向上に資する物質設計指針の構築を目指したい。このH⁻ 導電機構に関する研究については,これまでの計算,固体NMR,中性子弾性散乱などを専門とする研究者との共同研究を今後も継続していく。

K₂NiF₄型酸水素化物以外のH⁻ 含有化合物の合成についても進展が見られ,前例の無かったGa系酸水素化物の合成,水素化ハロゲン化物,水素化硫化物の創製に成功するなど,新しい方向性が見出せた。合成方法についても,従来の高圧合成に頼らない手法として,あらたにメカノケミカル合成を検討し,焼成過程で分解してしまう原料も合成に用いることができるようになった。元素選択の幅が広がるのが期待できる。

H⁻ のイオン導電現象の電池反応への応用に関しては,昨年度に水素化・脱水素化反応や金属電極への水素脱挿入に成功したデバイス構成を基に,電極厚み,成膜条件,界面修飾等を最適化し,性能向上と原理検証を進めていきたい。電極材料として期待できる,H⁻ インターカレーション材料の物質探索を本格的に開始した。また,電極/電解質の接合を行うための技術開発を新たに検討した。

6-7 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）

村木 則文（助教）

武田 康太（特任助教（分子科学研究所特別研究員））

NAM, Dayeon（特任研究員）

村木 めぐみ（技術支援員）

中根 香織（事務支援員）

A-1) 専門領域：生物無機化学

A-2) 研究課題：

- a) ヒドロゲナーゼ生成に関与するタンパク質の構造機能相関解明
- b) バクテリアの走化性制御系における酸素センサーシステムの構造機能相関解明
- c) 鉄イオンセンサー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) 水素ガスの酸化反応・プロトンの還元反応を触媒する酵素であるヒドロゲナーゼは活性部位を構成する金属中心の構造から [FeFe] 型, [NiFe] 型, [1Fe] 型の3種類に分類される。本研究では, [NiFe] 型ヒドロゲナーゼの活性中心生成における, 複数のアクセサリータンパク質やシャペロンタンパク質間での複合体形成や, 反応中間体として形成される金属錯体のタンパク質間輸送反応の詳細を明らかにすることを目的として研究を進めている。これまでに, ヒドロゲナーゼ活性中心の構築に必須な CO の生合成反応に関与する HypX の結晶構造を決定し, HypX が補酵素 A (CoA) を補因子として結合していることを明らかにした。得られた構造を基に, 下記に述べるような HypX による CO 生合成反応の反応スキームを提案した。CO 生合成反応ではまず, HypX の N 末ドメイン中で N¹⁰-formyl-tetrahydrofolate から CoA へのホルミル基転移反応が進行し, formyl-CoA が生成する。生成した formyl-CoA は, ホルミル基が C 末ドメインに位置するよう, 大きくそのコンフォメーションが変化する。その後, C 末ドメイン中で formyl-CoA の脱カルボニル反応が進行し, CO が生成する。formyl-CoA のコンフォメーション変化の過程は, MD シミュレーションによっても検討した。生成した CO を効率よく利用するため, 活性中心の構成ユニットである Fe(CO)(CN)₂ 錯体生合成反応に関与するアクセサリータンパク質 HypC/HypD と HypX が三者複合体を形成することを明らかにした。
- b) 酸素センサータンパク質 HemAT とシグナル伝達タンパク質である CheA, CheW から構成される, 酸素に対する走化性制御システムにおける酸素センシングならびに酸素に依存したシグナル伝達反応の分子機構解明を目的として研究を行っている。好熱性 *Bacillus* 属細菌である *Bacillus smithii* 由来の HemAT, CheA, CheW を単離精製し, CheA/CheW の二者複合体, HemAT/CheA/CheW の三者複合体が溶液中で安定に生成することを明らかにした。クライオ電顕によるこれら複合体の立体構造決定の予備実験として, ネガティブ染色した複合体サンプルの電子顕微

鏡像の観測を行ったところ、直径が 220 ~ 310 Å のサイズが異なるリング状構造が観測された。分子サイズから考えると、CheA, CheA/CheW, および HemAT/CheA/CheW それぞれの trimer of dimer が形成されていると考えられる。本酸素センサーシステムにおいては、CheA と CheW がシグナル伝達の足場となるリング状構造を形成し、そこにセンサータンパク質である HemAT が付加した超分子複合体を形成するものと推定される。現在、この仮説を検証するための実験を進めている。

- c) イネの細胞内鉄イオンセンサーとして機能すると考えられているユビキチンリガーゼ HRZ による鉄イオンセンシング機構、および鉄イオンによる HRZ の機能制御機構の解明を目的として研究を進めている。HRZ の全長タンパク質、および HRZ 中に存在するヘムエリスリン様ドメイン、亜鉛フィンガードメインを大腸菌で発現させた場合、封入体を形成し、可溶性画分には発現しなかった。一方、タンパク質のフォールディングシャペロンとして機能するトリガーファクターとの融合タンパク質として発現させると、可溶性画分に発現することが分かった。現在、結晶構造解析に適用可能な状態の試料調製法確立に向けて検討を進めている。

B-1) 学術論文

Y. OHNISHI, N. MURAKI, D. KIYOTA, H. OKUMURA, S. BABA, Y. KAWANO, T. KUMASAKA, H. TANAKA and G. KURISU, “X-Ray Dose-Dependent Structural Changes of the [2Fe-2S] Ferredoxin from *Chlamydomonas reinhardtii*,” *J. Biochem.* **167**, 549–555 (2020). doi: 10.1093/jb/mvaa045

D. SEO, N. MURAKI and G. KURISU, “Kinetics and Structural Insight into a Role of the Re-Face Tyr328 Residue of the Homodimer Type Ferredoxin-NADP⁺ Oxidoreductase from *Rhodospseudomonas palustris* in the Reaction with NADP⁺/NADPH,” *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1861**, 148140–148154 (2020). doi: 10.1016/j.bbabi.2019.148140

B-3) 総説, 著書

村木則文, 「コリネバクテリアのヘム取り込みの仕組み」, *日本結晶学会誌* **62**, 78–79 (2020).

青野重利, 「生命金属が関与するガス分子センサータンパク質」, 「生命金属ダイナミクス——生体内における金属の挙動と制御」, 城宜嗣, 津本浩平, 監修, NTS, p.176–186 (2021).

B-4) 招待講演

青野重利, 「NiFe 型ヒドロゲナーゼの活性中心構築に必要な CO 生合成反応の分子機構」, 日本農芸化学会大会 2020, 九州大学(福岡市), 2020年3月. (オンラインでは開催されなかったが大会は成立扱い)

村木則文, 「水素代謝酵素の活性中心に必須な一酸化炭素を生合成する分子機構」, 日本農芸化学会中部支部第 188 回例会, オンライン開催, 2020年11月.

青野重利, 「Molecular mechanism of CO biosynthesis required to assemble the active site in NiFe-hydrogenase」, 日本農芸化学会大会 2021, オンライン開催, 2021年3月.

B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会科学研究費委員会専門委員 (2019–2020).

学会誌編集委員

Chemistry Letters, Section Editor (2013–).

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科副研究科長 (2020–).

豊田理化学研究所審査委員会委員 (2019–).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「新規な遷移金属含有型センサータンパク質の構造機能相関解明」, 青野重利 (2017年–2020年).

科研費新学術領域研究「生命金属科学」(総括班), 「生命金属科学」分野の創成による生体金属動態の統合的研究」(代表: 津本浩平), 青野重利 (研究分担者) (2019年–2023年).

科研費新学術領域研究「生命金属科学」(計画研究), 「生命金属動態を鍵反応とするセンサー分子システムの構築と生理機能制御」, 青野重利 (2019年–2023年).

科研費基盤研究(C), 「NiFe型ヒドロゲナーゼの成熟化における一酸化炭素輸送機構の解明」, 村木則文 (2020年–2023年).

武田科学振興財団ライフサイエンス研究助成, 「一酸化炭素の生合成を鍵反応とする金属酵素ヒドロゲナーゼの活性中心構築反応」, 村木則文 (2020年).

C) 研究活動の課題と展望

生物は、様々な外部環境変化にさらされながら生育するため、外部環境変化に応答して細胞内の恒常性を維持する精緻なシステムを有している。このような外部環境変化に応答した恒常性維持システムには、外部環境の変化を感知するためのセンサータンパク質が必要不可欠である。我々の研究グループでは、遷移金属が関与するセンサータンパク質の構造機能相関解明、および遷移金属の細胞内恒常性維持機構の解明を目指して研究を進めている。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、遷移金属含有型センサータンパク質の構造機能相関解明のみならず、これら新規金属タンパク質の生合成反応機構解明に関する研究も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）

矢木 真穂（助教）

谷中 冴子（助教）

鈴木 達哉（研究員）

GOH, Ean Wai（インターンシップ）

WILASRI, Thunchanok（インターンシップ）

HIRANYAKORN, Methanee（大学院生）

関口 太郎（大学院生）

柚木 康弘（特別共同利用研究員）

與語 理那（特別共同利用研究員）

斉藤 泰輝（特別共同利用研究員）

小藤 加奈（特別共同利用研究員）

梅澤 芙美子（特別共同利用研究員）

佐々木 雄大（特別共同利用研究員）

山田 梨乃（特別共同利用研究員）

磯野 裕貴子（技術支援員）

福富 幸恵（事務支援員）

A-1) 専門領域：構造生物学, タンパク質科学, 糖鎖生物学, NMR 分光学

A-2) 研究課題：

- a) NMR 分光法をはじめとする物理化学的手法による複合糖質およびタンパク質の構造・ダイナミクス・相互作用の解析
- b) 統合的アプローチによる生命分子の構造機能解析

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) タンパク質の翻訳後修飾体のコンフォメーションダイナミクス：タンパク質は限られたサイズのゲノムの中にコードされており、それらの大部分は糖鎖やユビキチンなどによる翻訳後修飾を通じて多様化している。糖鎖とユビキチン（Ub）鎖は、それぞれ‘グリココード’と‘Ub コード’といった生物学的情報を担っており、そうした情報は特異的に相互作用するタンパク質によって読み解かれる。糖鎖と Ub 鎖の溶液中における3次元構造動態を探索するため、我々は NMR 分光法を基軸とするアプローチ法を開発した。その結果、プロテアソームによる分解の目印として機能する Lys48 連結型 Ub 鎖について、各コンフォーマーの存在割合の定量化が可能となった。これにより、Ub 鎖の中で最も遠位の Ub ユニットが、Ub 認識タンパク質との相互作用面を最も露出しており、その遠位端への変異導入が他の Ub ユニットの相互作用面の溶媒露出に遠隔的に影響を与えることが明らかとなった。このことは、Ub 鎖がアロステリックに制御可能なマルチドメインタンパク質を創成するためのユニークなデザインフレームワークとなり得ることを示している。一方、カイコの蛹を用いた抗体の安定同位体標識技術を開発するとともに、動物細胞発現系を用いて安定同位体標識を施した抗体の Fc 領域に結合した糖鎖の NMR 信号を帰属し、糖鎖修飾を受けたマルチドメインタンパク質の分子内相互作用ネットワーク探索の基盤を構築した。また、重水素標識を利用した中性子小角散乱法を高度化し、溶液中における抗体の分子複合体の構造解析に応用した。さらに、オリゴ糖鎖の非結合状態における構造空間をリモデリングすることで、タンパク質への結合親和性を向上させるアプローチを開発した。この方

法は、NMRを用いて検証した分子動力学シミュレーションに基づいて、立体障害なしに標的タンパク質にアクセス可能なマイナーコンフォーマーの割合を増加させるようにオリゴ糖鎖アナログを設計・創成するものである。

- b) タンパク質集合体のダイナミクスを探る統合的な生物物理学アプローチ：ExCELLSの複数の研究グループおよび外部の研究者ネットワークとの共同で開発してきた統合的な生物物理学的アプローチを、様々な生体分子集合系へと応用し、この1年間で以下に述べるような成果が得られた。①機能的なアノテーションがなされていない古細菌由来の2種類のタンパク質（PbaAとPF0014）が、古代ギリシャ建造物のトロスのようなユニークな構造体へと共集合することを明らかにし、これにより、機能的なタンパク質ケージを設計するための新しいフレームワークを提供した。②抗原を含む膜に結合した抗体が自発的に6量体のリング状構造を形成し、それによって補体成分C1qをリクルートする動的なプロセスを可視化することができた。③国際宇宙ステーションを用いて微小重力環境下でのアミロイドβ（Aβ）の分子集合について調べたところ、微小重力環境下ではAβの線維化の過程が著しく遅くなり、異なる形態のアミロイド線維が形成されることが明らかとなった。④血液凝固第V因子および第VIII因子の細胞内輸送を担うカーゴ受容体複合体が、これらの糖タンパク質に組み込まれた10残基ほどのアミノ酸配列を分泌経路の“パスポート”として認識していることを示した。このパスポート配列をタグとして付加するだけで、組換え糖タンパク質の分泌量を有意に高めることができることも実証した。これらの知見は、バイオ医薬品として利用される組換え糖タンパク質の生産収率を向上させるための有用なツールをもたらすものである。⑤配位結合を介して集合する人工脂質の細胞表面における挙動をキャラクタライズするとともに、糖骨格を持たない人工核酸の結晶構造を決定するなど、人工生命分子の設計・創成に向けての構造基盤をもたらす研究成果を得た。

B-1) 学術論文

M. L. A. DE LEOZ, D. L. DUEWER, A. FUNG, L. LIU, H. K. YAU, O. POTTER, G. O. STAPLES, K. FURUKI, R. FRENKEL, Y. HU, Z. SOSIC, P. ZHANG, F. ALTMANN, C. GRUBER, C. SHAO, J. ZAIA, W. EVERS, S. PANGELLEY, D. SUCKAU, A. WIECHMANN, A. RESEMANN, W. JABS, A. BECK, J. W. FROEHLICH, C. HUANG, Y. LI, Y. LIU, S. SUN, Y. WANG, Y. SEO, H. J. AN, N. C. REICHARDT, J. E. RUIZ, S. ARCHER-HARTMANN, P. AZADI, L. BELL, Z. LAKOS, Y. AN, J. F. CIPOLLO, M. PUČIĆ-BAKOVIĆ, J. ŠTAMBUK, G. LAUC, X. LI, P. G. WANG, A. BOCK, R. HENNIG, E. RAPP, M. CRESKEY, T. CYR, M. NAKANO, T. SUGIYAMA, P. A. LEUNG, P. LINK-LENCZOWSKI, J. JAWOREK, S. J. YANG, H. ZHANG, T. KELLY, S. KLAPOETKE, R. CAO, J. Y. KIM, H. K. LEE, J. LEE, J. S. YOO, S. R. KIM, S. K. SUH, N. DE HAAN, D. FALCK, G. S. M. LAGEVEEN-KAMMEIJER, M. WUHRER, R. J. EMERY, R. P. KOZAK, L. P. LIEW, L. ROYLE, P. A. URBANOWICZ, N. PACKER, X. SONG, A. EVEREST-DASS, E. LATTOVÁ, S. CAJIC, K. ALAGESAN, D. KOLARICH, T. KASALI, V. LINDO, Y. CHEN, K. GOSWAMI, B. GAU, R. AMUNUGAMA, R. JONES, C. J. M. STROOP, K. KATO, H. YAGI, S. KONDO, C. T. YUEN, A. HARAZONO, X. SHI, P. MAGNELLI, B. T. KASPER, L. K. MAHAL, D. J. HARVEY, R. M. O'FLAHERTY, P. RUDD, R. SALDOVA, E. S. HECHT, D. C. MUDDIMAN, J. KANG, P. BHOSKAR, D. MENARD, A. SAATI, C. MERLE, S. MAST, S. TEP, J. TRUONG, T. NISHIKAZE, S. SEKIYA, A. SHAFER, S. FUNAOKA, M. TOYODA, P. DE VREUGD, C. CARON, P. PRADHAN, N. C. TAN, Y. MECHREF, S. PATIL, J. S. ROHRER, R. CHAKRABARTI, D. DADKE, M. LAHORI, C. ZOU, C. W. CAIRO, B. REIZ, R. M. WHITTAL, C. LEBRILLA, L. D. WU, A. GUTTMAN, M. SZIGETI, B. G. KREMKOW, K. LEE, C. SIHLBOM, B. ADAMCZYK, C. JIN, N. G. KARLSSON, J. ÖRNROS, G. LARSON, J. NILSSON, B. MEYER, A. WIEGANDT, E. KOMATSU, H. PERREAULT, E. D. BODNAR, N. SAID,

Y. N. FRANCOIS, E. LEIZE-WAGNER, S. MAIER, A. ZECK, A. J. R. HECK, Y. YANG, R. HASELBERG, Y. Q. YU, W. ALLEY, J. W. LEONE, H. YUAN and S. E. STEIN, “NIST Interlaboratory Study on Glycosylation Analysis of Monoclonal Antibodies: Comparison of Results from Diverse Analytical Methods,” *Mol. Cell. Proteomics* **19**, 11–30 (2020). doi:10.1074/mcp.RA119.001677

S. YANAKA, R. YOGO, H. WATANABE, Y. TANIGUCHI, T. SATOH, N. KOMURA, H. ANDO, H. YAGI, N. YUKI, T. UCHIHASHI and K. KATO, “On-Membrane Dynamic Interplay between Anti-GM1 IgG Antibodies and Complement Component C1q,” *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 147 (12 pages) (2020). doi: 10.3390/ijms21010147

M. YAGI-UTSUMI, A. SIKDAR, C. SONG, J. PARK, R. INOUE, H. WATANABE, R. N. BURTON-SMITH, T. KOZAI, T. SUZUKI, A. KODAMA, K. ISHII, H. YAGI, T. SATOH, S. UCHIYAMA, T. UCHIHASHI, K. JOO, J. LEE, M. SUGIYAMA, K. MURATA and K. KATO, “Supramolecular Tholos-Like Architecture Constituted by Archaeal Proteins without Functional Annotation,” *Sci. Rep.* **10**, 1540 (10 pages) (2020). doi: 10.1038/s41598-020-58371-2

G. GEORGE, S. NINAGAWA, H. YAGI, T. SAITO, T. ISHIKAWA, T. SAKUMA, T. YAMAMOTO, K. IMAMI, Y. ISHIHAMA, K. KATO, T. OKADA and K. MORI, “EDEM2 Stably Disulfide-Bonded to TXNDC11 Catalyzes the First Mannose Trimming Step in Mammalian Glycoprotein ERAD,” *eLife* **9**, e53455 (19 pages) (2020). doi: 10.7554/eLife.53455

H. YAGI, M. YAGI-UTSUMI, R. HONDA, Y. OHTA, T. SAITO, M. NISHIO, S. NINAGAWA, K. SUZUKI, T. ANZAI, Y. KAMIYA, K. AOKI, M. NAKANISHI, T. SATOH and K. KATO, “Improved Secretion of Glycoproteins Using an N-Glycan-Restricted Passport Sequence Tag Recognized by Cargo Receptor,” *Nat. Commun.* **11**, 1368 (9 pages) (2020). doi: 10.1038/s41467-020-15192-1

K. YAMADA, Y. YAMAGUCHI, Y. UEKUSA, K. AOKI, I. SHIMADA, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Solid-State ¹⁷O NMR Analysis of Synthetically ¹⁷O-Enriched D-Glucosamine,” *Chem. Phys. Lett.* **749**, 137455 (5 pages) (2020). doi: 10.1016/j.cplett.2020.137455

T. SATOH, M. NISHIO, K. SUZUKI, M. YAGI-UTSUMI, Y. KAMIYA, T. MIZUSHIMA and K. KATO, “Crystallographic Snapshots of the EF-Hand Protein MCFD2 Complexed with the Intracellular Lectin ERGIC-53 Involved in Glycoprotein Transport,” *Acta Crystallogr., Sect. F: Struct. Biol. Commun.* **76**, 216–221 (2020). doi: 10.1107/S2053230X20005452

K. MORISHIMA, A. OKUDA, R. INOUE, N. SATO, Y. MIYAMOTO, R. URADE, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, R. HIRANO, T. KUJIRAI, H. KURUMIZAKA and M. SUGIYAMA, “Integral Approach to Biomacromolecular Structure by Analytical-Ultracentrifugation and Small-Angle Scattering,” *Commun. Biol.* **3**, 294 (7 pages) (2020). doi: 10.1038/s42003-020-1011-4

M. YAGI-UTSUMI, S. YANAKA, C. SONG, T. SATOH, C. YAMAZAKI, H. KASAHARA, T. SHIMAZU, K. MURATA and K. KATO, “Characterization of Amyloid β Fibril Formation under Microgravity Conditions,” *NPJ Microgravity* **6**, 17 (6 pages) (2020). doi: 10.1038/s41526-020-0107-y

M. HIRANYAKORN, S. YANAKA, T. SATOH, T. WILASRI, B. JITYUTI, M. YAGI-UTSUMI and K. KATO, “NMR Characterization of Conformational Interconversions of Lys48-Linked Ubiquitin Chains,” *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 5351 (12 pages) (2020). doi: 10.3390/ijms21155351

T. SUZUKI, S. YANAKA, T. WATANABE, G. YAN, T. SATOH, H. YAGI, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Remodeling of the Oligosaccharide Conformational Space in the Prebound State to Improve Lectin-Binding Affinity,” *Biochemistry* **59**, 3180–3185 (2020). doi: 10.1021/acs.biochem.9b00594

- H. YAGI, S. YANAKA, R. YOGO, A. IKEDA, M. ONITSUKA, T. YAMAZAKI, T. KATO, E.Y. PARK, J. YOKOYAMA and K. KATO.** “Silkworm Pupae Function as Efficient Producers of Recombinant Glycoproteins with Stable-Isotope Labeling,” *Biomolecules* **10**, 1482 (12 pages) (2020). doi: 10.3390/biom10111482
- R. OHTANI, K. KAWANO, M. KINOSHITA, S. YANAKA, H. WATANABE, K. HIRAI, S. FUTAKI, N. MATSUMORI, H. UJI-I, M. OHBA, K. KATO and S. HAYAMI.** “Pseudo-Membrane Jackets: Two-Dimensional Coordination Polymers Achieving Visible Phase Separation in Cell Membrane,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 17931–17937 (2020). doi: 10.1002/ange.202006600
- M. YAGI-UTSUMI, M. S. CHANDAK, S. YANAKA, M. HIRANYAKORN, T. NAKAMURA, K. KATO and K. KUWAJIMA.** “Residual Structure of Unfolded Ubiquitin as Revealed by Hydrogen/Deuterium-Exchange 2D NMR,” *Biophys. J.* **119**, 2029–2038 (2020). doi: 10.1016/j.bpj.2020.10.003
- Y. KAMIYA, T. SATOH, A. KODAMA, T. SUZUKI, K. MURAYAMA, H. KASHIDA, S. UCHIYAMA, K. KATO and H. ASANUMA.** “Intrastrand Backbone-Nucleobase Interactions Stabilize Unwound Right-Handed Helical Structures of Heteroduplexes of L- α TNA/RNA and SNA/RNA,” *Commun. Chem.* **3**, 156 (10 pages) (2020). doi: 10.1038/s42004-020-00400-2
- S. RATANABUNYONG, N. AEKSIRI, S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, K. CHOOWONGKOMON and S. HANNONGBUA,** “Characterization of New DNA Aptamers for Anti-HIV-1 Reverse Transcriptase,” *ChemBioChem* **22**, 915–923 (2021). doi: 10.1002/cbic.202000633
- A. OKUDA, R. INOUE, K. MORISHIMA, T. SAIO, Y. YUNOKI, M. YAGI-UTSUMI, H. YAGI, M. SHIMIZU, N. SATO, R. URADE, K. KATO and M. SUGIYAMA,** “Deuteration Aiming for Neutron Scattering,” *Biophys. Physicobiol.* **18**, 16–27 (2021). doi: 10.2142/biophysico.bppb-v18.003
- S. RATANABUNYONG, M. YAGI-UTSUMI, S. YANAKA, K. KATO, K. CHOOWONGKOMON and S. HANNONGBUA,** “Investigation of RT1t49 Aptamer Binding to Human Immunodeficiency Virus 1 Reverse Transcriptase,” *J. Curr. Sci. Technol.* **11**, 51–59 (2021).
- M. YAGI-UTSUMI, T. TANAKA, Y. OTSUBO, A. YAMASHITA, S. YOSHIMURA, M. NISHIDA and K. KATO,** “Cold Atmospheric Plasma Modification of Amyloid β ,” *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 3116 (9 pages) (2021).

B-3) 総説、著書

- 加藤晃一，與語理那，「抗体に秘められた結合部位の発見——免疫分子の働く姿をリアルタイムで観測！」，*academist Journal*, <https://academist-cf.com/journal/?p=12589> (2020).
- 佐藤匡史，加藤晃一，「タンパク質の品質管理とN型糖鎖」，「糖鎖生物学」，北島 健，佐藤ちひろ，門松健治編，名古屋大学出版会，pp. 83–95 (2020).
- 加藤晃一，山口拓実，「糖鎖の動的構造解析」，「糖鎖生物学」，北島 健，佐藤ちひろ，門松健治編，名古屋大学出版会，pp.109-110 (2020).
- 矢木宏和，加藤晃一，「免疫と糖鎖（Ⅲ）——獲得免疫——」，「糖鎖生物学」，北島 健，佐藤ちひろ，門松健治編，名古屋大学出版，pp. 223–236 (2020).

T. SATOH and K. KATO, “Recombinant Expression and Purification of Animal Intracellular L-Type Lectins,” in *Lectin Purification and Analysis, Methods in Molecular Biology*, J. HIRABAYASHI, Ed., Humana Press; New York, **2132**, pp. 411–417 (2020).

S. YANAKA, R. YOGO and K. KATO, “Biophysical Characterization of Dynamic Structures of Immunoglobulin G,” *Biophys. Rev.* **12**, 637–645 (2020).

矢木宏和, 加藤晃一, 「HPLC を用いた抗体医薬の糖鎖解析」, 「医薬品／化粧品／食品分野における HPLC・GC 分析テクニック」, 技術情報協会, pp. 310–319 (2020).

谷中冴子, 加藤晃一, 「複雑な糖鎖のコンフォメーション空間の探査と変化——計算と実験の統合によるアプローチ」, *化学* **75**, 30–71 (2020).

B-4) 招待講演

K. KATO, “Dynamic sugar codes that determine protein functions and fates,” SOKENDAI Asian Winter School “Challenges for New Frontiers in Molecular Science: From Basics to Advanced Researches,” 岡崎, 2020年1月.

M. YAGI-UTSUMI, “NMR characterization of the conformations and interactions of amyloid- β on glycolipid membrane,” 7th International Postgraduate Conference on Pharmaceutical Sciences (iPOPS 2020), 千葉, 2020年2月.

矢木真穂, 「ガングリオシド膜上におけるアミロイド β の構造転移」, 第93回日本生化学会大会, オンライン開催, 2020年9月.

S. YANAKA, “Impacts of the N-glycan variation of antibodies on their dynamic structures of functional relevance,” The 58th Annual Meeting of the Biophysical Society of Japan, オンライン開催, 2020年9月.

矢木真穂, 「宇宙実験からアルツハイマー病の解明を目指す!」, 第30回自然科学研究機構シンポジウム「宇宙科学と生命科学の深〜いつながり」, オンライン開催, 2020年9月.

加藤晃一, 「分子研における NMR 共同利用研究の現況と展望」, 文部科学省最先端研究基盤共用促進事業 NMR 共用プラットフォームシンポジウム 2020, 理化学研究所横浜キャンパス, 2020年10月.

加藤晃一, 「アルツハイマー病発症のカギとなるアミロイド線維のかたちの変化〜「きぼう」で発見! 宇宙では独特なかたちのアミロイド線維ができる〜」, 国際宇宙ステーション「きぼう」利用シンポジウム 2021 【DAY2】 “サイエンス” で宇宙最先端に行く」, オンライン開催, 2021年2月.

B-6) 受賞, 表彰

関口太一郎, 比較グライコーム研究会 2020 online シンポ「糖の起源と進化〜宇宙 & 深海〜」奨励賞 (2020).

齋藤泰輝, 2020年度糖鎖科学中部拠点奨励賞 (2021).

梅澤美美子, 令和2年度日本生化学会中部支部支部長賞 (2021).

谷中冴子, 令和3年度物理系薬学学会奨励賞 (2021).

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–), 理事 (2012–).

日本生化学会評議員 (2002–).

日本糖質学会評議員 (2003–), 理事 (2013–).
日本核磁気共鳴学会幹事 (2020–).
日本蛋白質科学会理事 (2015–).
日本糖鎖科学コンソーシアム幹事 (2012–), 常任幹事 (2016–).

学会の組織委員等

ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST2021 合同会議実行委員会委員, 募金委員会委員長 (2019–).

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–).
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専門委員会委員 (2014–).
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–).
公益財団法人水谷糖質科学振興財団選考委員 (2016–).
日本学術会議連携会員 (2017–).
先端科学 (FoS) シンポジウム事業委員会委員 (2018–).

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–).
Glycobiology, Editorial board member (2011–).
Scientific Reports, Editorial board member (2015–).
International Journal of Molecular Sciences, Editorial board member (2017–).

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」「一般教養科目 創薬と生命」「創薬科学・知的財産活用論」「物理系実習」, 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–.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「先端計測アプローチの統合による抗体の構造動態と機能発現の関連機構の解明」, 加藤晃一 (2019年–2022年).
科研費基盤研究(C), 「タンパク質分子を取り巻く環境を考慮した構造解析によるアミロイド形成機構の解明」, 矢木真穂 (2019年–2021年).
科研費挑戦的研究(萌芽), 「パスポート配列の導入による糖タンパク質の分泌経路と糖鎖修飾の制御」, 加藤晃一 (2020年–2021年).
科研費若手研究, 「糖鎖とタンパク質が織りなす抗体のアロステリックネットワークの探査」, 谷中冴子 (2020年–2021年).

科研費基盤研究(C),「スピン脱塩カラムと二次元NMRによる変性蛋白質残存構造の解析」(代表:桑島邦博),加藤晃一(研究分担者)(2020年-2022年).

AMED次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発,「NMRと計算技術の統合による糖鎖の3次元構造ダイナミクスの体系的評価法の開発」(代表:矢木宏和),加藤晃一(研究分担者)(2016年-2021年).

科研費特別推進研究,「空間捕捉によるタンパク質の構造・機能制御および高効率構造解析」(代表:藤田 誠),矢木真穂(研究分担者)(2019年-2023年).

科研費基盤研究(S),「新世代中性子構造生物学の開拓」(代表:杉山正明),矢木真穂(研究分担者)(2018年-2022年).

B-11) 産学連携

太陽日酸(株),「タンパク質の安定同位体標識技術の開発」,加藤晃一(2020年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでの成果をさらに発展させて,複雑な生命分子システムを舞台とする分子科学を開拓する。すなわち,生命分子システムの中における各構成要素のダイナミックな振る舞いを「みる」アプローチ法を発展させるとともに,得られたデータを情報科学的に「よむ」ためのアプローチ法を開拓する。さらに,階層横断的な機能解析を実施し,外部環境の変動の中で秩序創発していくロバストな生命の本質を統合的に理解することを目指す。生命体を構成する多様な分子素子がダイナミックに秩序創発する仕組みを理解するためには,生命分子を取り巻く不均一かつ複雑な環境因子の影響を考慮することが必要である。微小重力環境下において形成したアミロイド線維の構造解析を継続するとともに,極限環境において生命活動を司る分子集団の構造・動態・機能の解析を通じて生命の環境適応の機構を理解することを目指した研究を展開する。

飯野 亮太 (教授) (2014年6月1日着任)

大友 章裕 (助教)
KIM, Ju-Young (特任研究員)
野島 達也 (特任研究員)
VISOOTSAT, Akasit (特任研究員)
武田 公利 (特任研究員)
HONSA, Monique (インターンシップ)
YANG, Ling (インターンシップ)
飯田 龍也 (大学院生)
大国 泰子 (技術支援員)
今 弥生 (技術支援員)
中根 香織 (事務支援員)

A-1) 専門領域：生物物理学，分子モーター，分子機械，1分子計測，タンパク質工学

A-2) 研究課題：

- a) リニア分子モーターダイニンの高速高精度1分子計測
- b) リニア分子モータープロセシブキチナーゼの1分子計測とタンパク質工学

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 二本足で歩くリニア分子モーターダイニンの運動の高速高精度1分子観察を達成した。直径30ナノメートルの金ナノ粒子をプローブとし、独自に開発した全反射型暗視野レーザー顕微鏡で1分子観察を行った。100マイクロ秒の時間分解能と1ナノメートル以下の位置決定精度で、細胞内の条件に近い高濃度ATPでのダイニンの速い歩行運動の一步一步を可視化することに初めて成功した。観察試料には、微小管に結合した状態の分子構造の詳細が以前の低温電子顕微鏡観察で明らかとなっている、キメラダイニンを利用した。マイクロ秒レベルの高速1分子観察の結果、以前のミリ秒レベルの低速1分子観察と同様、ダイニンの歩行運動は前進だけでなく後退や横方向への動きを多く含む、酔っ払いのようなふらふらした歩き方であることを確認した。しかし以前の観察とは異なり、歩幅が小さくその分布がシャープであることが初めて明らかになった。この結果は、従来の低速1分子観察では歩行運動の一步一步を分解して可視化できていなかったことを強く示唆する。歩幅の大きさは、微小管に沿った方向が前後ともに8 nm、微小管に垂直な方向が左右ともに5 nmであり、レールである微小管上のダイニン結合部位間の最小間隔と同等であることが明らかになった。興味深いことに、前進する確率(27%)は後退する確率(15%)の高々1.8倍程度であり、さらに横に進む確率(左右共に25%)と同程度であった。残りは同じ場所に再び結合するか(6%)、斜めに進んだ(2%)。この挙動は、ほぼ100%の確率で一步一步前進するキネシンとは大きく異なる。また、一步一步の時間間隔は10ミリ秒程度で、1個のATPが分解されるのに要する時間と同程度であった。本結果は、ATPが1個分解されると一步一步動くというモデルを支持する。さらに一步一步の時間間隔の分布から、ダイニンではそれぞれの足が協調せずに独立に動くモデルが支持された。これらの結果は、2本の足が高度に協調して後ろ足が常に前足を追い越しながら16 nmの歩幅で正確に歩行するキネシンとは全く異なっている。このように、ダイニンとキネシンでは歩行運動の仕組みが大きく異なることが明らかとなった。

- b) 結晶性多糖のキチンは昆虫や甲殻類の外殻を構成する構造多糖であり、セルロースに次いで地球上の賦存量が多いバイオマスである。プロセスキチナーゼは常温常圧という温和な条件でキチンを加水分解するため、キチンの効率的分解と有効利用を目的とした観点で基礎・応用研究の両方が精力的に行われている。本課題では、全反射蛍光顕微鏡および高速原子間力顕微鏡を用いた1分子計測により、セラチア菌由来のプロセシブキチナーゼ *SmChiA* の変異体 *SmChiA*(F232W/F396W) の高活性化機構を解明した。具体的には、*SmChiA*(F232W/F396W) はキチン鎖の末端に結合した後、解離するまでに天然型よりも多く加水分解反応サイクルを繰り返すため（反応の連続性すなわちプロセシビティが高い）、より高いキチン分解活性を示すことを明らかにした。さらに、Multiple sequence alignment, Site-saturation mutagenesis, および分注ロボットを用いた試料調製とキチン分解活性測定自動化を組み合わせた効率的タンパク質工学により、さらに活性の高い変異体、*SmChiA*(F232W/F396W/S538V) の創出に成功した。

B-1) 学術論文

A. VISOOTSAT, A. NAKAMURA, T.-W. WANG and R. IINO, “Combined Approach to Engineer a Highly Active Mutant of Processive Chitinase Hydrolyzing Crystalline Chitin,” *ACS Omega* **5**, 26807–26816 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c03911

A. NAKAMURA, D. ISHIWATA, A. VISOOTSAT, T. UCHIYAMA, K. MIZUTANI, S. KANEKO, T. MURATA, K. IGARASHI and R. IINO, “Domain Architecture Divergence Leads to Functional Divergence in Binding and Catalytic Domains of Bacterial and Fungal Cellobiohydrolases,” *J. Biol. Chem.* **295**, 14606–14617 (2020). DOI: 10.1074/jbc.RA120.014792

S. YAMAGUCHI, R. TAKAGI, T. HOSOGANE, Y. OHASHI, Y. SAKAI, S. SAKAKIHARA, R. IINO, K. V. TABATA, H. NOJI and A. OKAMOTO, “Single Cell Array Enclosed with a Photodegradable Hydrogel in Microwells for Image-Based Cell Classification and Selective Photorelease of Cells,” *ACS Appl. Bio Mater.* **3**, 5887–5895 (2020). DOI: 10.1021/acsabm.0c00583

K. OKAZAKI, A. NAKAMURA and R. IINO, “Chemical-State-Dependent Free Energy Profile from Single-Molecule Trajectories of Biomolecular Motor: Application to Processive Chitinase,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 6475–6487 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c02698

J. ANDO, T. SHIMA, R. KANAZAWA, R. SHIMO-KON, A. NAKAMURA, M. YAMAMOTO, T. KON and R. IINO, “Small Stepping Motion Of Processive Dynein Revealed by Load-Free High-Speed Single-Particle Tracking,” *Sci. Rep.* **10**, 1080 (11 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-58070-y

A. VISOOTSAT, A. NAKAMURA, P. VIGNON, H. WATANABE, T. UCHIHASHI and R. IINO, “Single-Molecule Imaging Analysis Reveals the Mechanism of a High-Catalytic-Activity Mutant of Chitinase A from *Serratia marcescens*,” *J. Biol. Chem.* **295**, 1915–1925 (2020). DOI: 10.1074/Jbc.RA119.012078

B-3) 総説, 著書

A. NAKAMURA, K. OKAZAKI, T. FURUTA, M. SAKURAI, J. ANDO and R. IINO, “Crystalline Chitin Hydrolase is a Burnt-Bridge Brownian Motor,” *Biophys. Physicobiol.* **17**, 51–58 (2020). DOI: 10.2142/biophysico.BSJ-2020004

R. IINO, K. KINBARA and Z. BRYANT, “Introduction: Molecular Motors,” *Chem. Rev.* **120**, 1–4 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00819

飯野亮太, 「生きものが機械でもいいじゃない」, *生物物理* **61**, 1 (2021).

安藤 潤, 飯野亮太, 「銀, 金, 銀金合金ナノ粒子の光散乱を利用したマルチカラー生体1分子追跡」, フォトニクス ニュース **6**, 132–136 (2021).

中村彰彦, 岡崎圭一, 古田忠臣, 櫻井 実, 飯野亮太, 「セラチア菌由来キチン加水分解酵素の運動機構」, 応用糖質 科学 **10**, 89–95 (2020).

安藤 潤, 中村彰彦, 山本真由子, ソンチホン, 村田和義, 飯野亮太, 「多色・高速1分子イメージング 金銀ナノ 粒子による多色・高速生体1分子イメージング」, 光学 **49**, 249 (2020).

B-4) 招待講演

R. IINO, “Watching Unexpected Motions of Protein Molecular Motors,” Serendipity Symposium 2020, Shimizu (Japan), December 2020.

R. IINO, “Watching Dynamic Motions of Protein Molecular Motors One at A Time,” Colloquium in the Department of Physics, Oregon State University, Corvallis, Oregon (USA), February 2020.

R. IINO, “Processive Chitinase: A Burnt-Bridge Brownian Motor Hydrolyzing Crystalline Polysaccharide,” The Symposium “Molecular Motors” At the Biophysical Society 64th Annual Meeting, San Diego, California (USA), February 2020.

R. IINO, “Visualizing Dynamic Motions of Protein Molecular Motors With Plasmonic Nanoprobes,” The 1st International Symposium on Molecular Engine, Chiba (Japan), January 2020.

飯野亮太, 「生体分子モーターを観る, 壊す, 創る」, 東北大学大学院工学研究科応用物理学セミナー, オンライン開催, 2020年11月.

飯野亮太, 「タンパク質分子モーターを観る, 壊す, 創る」, 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻「ハイブリッドレクチャー」, オンライン開催, 2020年11月.

飯野亮太, 「タンパク質の基礎」, 新学術領域合同シンポジウム——ソフトロボット学と発動分子科学の境界——, オンライン開催, 2020年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会分野別専門委員 (A-13. モータータンパク質) (2020).

日本生物物理学会理事 (2019.6–2021.5).

日本生物物理学会中部支部長 (2019.5–2021.4).

日本化学会東海支部常任幹事 (2019.3–2021.2).

学会誌編集委員

米国生物物理学会誌 *Biophysical Journal*, Editorial Board Member (2020–2022).

Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, Associate Editor (2015.4.29–2020.6).

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 (2012.4–2021.3).

日本生物物理学会小中高校への講師派遣サポート事業講師 (2016.11–).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 「生命化学特別講義I」, 2020年.

東北大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 「応用物理学特別講義」, 2020年.

B-9) 学位授与

VISOOTSAT, Akasit, 「Single-molecule analysis and engineering of chitinase A from *Serratia marcescens*」, 2020年9月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費特別研究員奨励費, 「V-ATPaseが電気化学ポテンシャルによって回転する機構の解明」, 大友章裕 (2020年-2023年).

住友財団環境研究助成, 飯野亮太 (2019年).

自然科学研究機構ExCELLS 特別共同研究, 飯野亮太 (2019年-2020年).

科研費新学術領域研究「発動分子科学」(計画研究), 「生体・人工発動分子によるエネルギー変換過程の1分子計測法の開発」, 飯野亮太 (2018年-2022年).

科研費基盤研究(B), 「生体1分子オンゲストローム計測法の開発」, 飯野亮太 (2018年-2020年).

C) 研究活動の課題と展望

生体分子モーター等の細胞内で働くナノサイズの生体分子機械は, 人間が作ったマクロなサイズの機械と比べてはるかに小さく, ブラウン運動の活用等, 全く異なる作動原理で働くと考えられる。ダイニンの研究成果により, 細胞内で働くリニア分子モーターの動きは必ずしも正確でないことが明らかになった。本成果は, 細胞内物質輸送という機能の達成は, 不正確な動きでも可能であることを示している。人工分子でナノサイズのリニアモーターを設計する上での制限が大きく緩和され, その実現可能性が向上したと考えられる。今後は, 我々が最近開発した高速高精度マルチカラー1分子観察法を適用し, ダイニンの2本の足の動きを同時に可視化してその歩行運動のメカニズムをさらに深く理解したいと考えている。また, プロセシブキチナーゼについては, 得られた高活性変異体の加水分解反応の素過程を解明し, 高活性化の機構の解明に取り組む。さらに, 回転分子モーター V-ATPase における ATP 加水分解モーター V_1 とイオン輸送モーター V_o のエネルギー変換カップリングの機構を解明する。

栗原 顕 輔 (特任准教授) (2014年5月1日～2020年3月31日)*)

松尾 宗征 (特任研究員)

福富 幸恵 (事務支援員)

A-1) 専門領域：界面化学, 超分子化学

A-2) 研究課題：

- a) 生命起源解明を志向した液-液相分離を示す液滴型原始細胞の構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 原始細胞を自己触媒的に自己再生産する分子システムとして再構成する。チオエステルを骨格とする単純な一分子から、自発的に自己再生産を行う原始細胞モデルの創成を目指した。水中で自発的なペプチド生成反応を行うようなチオエステル化シスチンを設計・合成し、ペプチド生成を伴いながら水中で液滴を形成することを微分干渉顕微鏡、レーザー走査型共焦点顕微鏡にて確認した。この液滴に同分子を再添加すると、液滴が繰り返し肥大・融合・分裂ダイナミクスを起こすことを見いだした。顕微ラマンによる観測から、この液滴は液-液相分離を呈した。また脂質や水溶性高分子である RNA や DNA などの核酸を外部より添加すると、液滴はこれら高分子を取込み濃縮した。Research Square に報告書を提出した (doi:10.21203/rs.3.rs-65297/v1)。

B-1) 学術論文

M. MATSUO, K. KURIHARA, T. TOYOTA, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, “Physicochemical Cause and Effect Observed in DNA Length-Dependent Division of Protocell as the Primitive Flow of Information,” *Clin. Med. Biochem.* **6(3)**, 150 (3 pages) (2020).

M. MATSUO, Y. HIRATA, K. KURIHARA, T. TOYOTA, T. MIURA, K. SUZUKI and T. SUGAWARA, “Environment-Sensitive Intelligent Self-Reproducing Artificial Cell with a Modification-Active Lipo-Deoxyribozyme,” *Micromachines* **11**, 606 (18 pages) (2020).

B-10) 競争的資金

科研費若手研究(A), 「表現型と遺伝子型が連携する人工細胞モデルの創成」, 栗原顕輔 (2017年-2021年).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「自己増殖液滴による生命起源仮説の統合」, 栗原顕輔 (2020年-2023年).

C) 研究活動の課題と展望

本研究で構築した液滴は、水中で養分を吸収・変換することで増殖を示す。液-液相分離の性質から、RNA や DNA などの核酸だけでなく脂質も取り込み、マイクロメートルスケールの粒子も内部に取り込むことに成功した。

この液滴は組成を調整することにより様々な物質を内包することができるため、用途に応じた薬剤を内包できる新規ドラッグデリバリーシステム(DDS)キャリアなどに応用が可能である。さらに複数種の液滴を用いることで液滴に最適なペプチド高分子を自発的に合成できる系が構築できると考えている。

*) 2020年4月1日海洋開発研究機構特任研究員

宇都宮大学研究支援員

大阪大学特任准教授

錯体触媒研究部門

魚 住 泰 広 (教授) (2000年4月1日着任)

奥村 慎太郎 (助教)
間瀬 俊明 (特任研究員)
小島 啓佑 (共同研究員)
田澤 文 (派遣研究員)
新見 涼子 (大学院生)
水野 翔太 (大学院生)
鳥居 薫 (技術支援員)
谷分 麻由子 (事務支援員)
佐々木 時代 (事務支援員)

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) 不均一反応メディア中での触媒反応システムの構築
- 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触媒・ナノ構造触媒の創製

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きがけて成功した。
- 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。
- e) 超高触媒活性を示す単原子触媒種の発生・発現を見出し, その構造評価および有機分子変換触媒としての適用一般性を確立しつつある。

B-1) 学術論文

A. OHNO, T. SATO, T. MASE, Y. M. A. YAMADA and Y. UOZUMI, "A Convuluted Polyvinylpyridine-Palladium Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling and C-H Arylation," *Adv. Synth. Catal.* **362**, 4687–4698 (2020). DOI: 10.1002/adsc.202000742

T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Catalytic Reductive Alkylation of Amines in Batch and Microflow Conditions Using a Silicon-Wafer-Based Palladium Nanocatalyst,” *ACS Omega* **5**, 26938–26945 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c04329

A. E. PURTA, S. ICHII, A. TAZAWA and Y. UOZUMI, “C–H Arylation of Thiophenes with Aryl Bromides by a Parts-per-Million Loading of a Palladium NNC-Pincer Complex,” *Synlett* **31**, 1634–1638 (2020). DOI: 10.1055/s-0040-1707213

Y. M. A. YAMADA, H. BAEK, T. SATO, A. NAKAO and Y. UOZUMI, “Metallically Graded Silicon Nanowire and Palladium Nanoparticle Composites as Robust Hydrogenation Catalysts,” *Commun. Chem.* **3**, 81 (8 pages) (2020). DOI: 10.1038/s42004-020-0332-z

R. N. DHITAL, A. SEN, T. SATO, H. HU, R. ISHII, D. HASHIZUME, H. TAKAYA, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Activator-Promoted Aryl Halide-Dependent Chemoselective Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Type Cross-Coupling Reactions,” *Org. Lett.* **22**, 4797–4801(2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.0c01600

S. MIZUNO, H. TSUJI, Y. UOZUMI and M. KAWATSURA, “Synthesis of α -Tertiary Amines by the Ruthenium-Catalyzed Regioselective Allylic Amination of Tertiary Allylic Esters,” *Chem. Lett.* **49**, 645–647 (2020). DOI: 10.1246/cl.20010

T. OSAKO, J. SRISA, K. TORII, G. HAMASAKA and Y. UOZUMI, “Iterative Preparation of Platinum Nanoparticles in an Amphiphilic Polymer Matrix: Regulation of Catalytic Activity in Hydrogenation,” *Synlett* **31**, 147–152 (2020). DOI: 10.1055/s-0037-1611813

H. BAEK, K. KASHIMURA, T. FUJII, S. TSUBAKI, Y. WADA, S. FUJIKAWA, T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Production of Bio Hydrofined Diesel, Jet Fuel, and Carbon Monoxide from Fatty Acids Using a Silicon Nanowire Array-Supported Rhodium Nanoparticle Catalyst under Microwave Conditions,” *ACS Catal.* **10**, 2148–2156 (2020). DOI: 10.1021/acscatal.9b04784

H. HU, H. OTA, H. BAEK, T. MASE, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Second-Generation *meta*-Phenolsulfonic Acid–Formaldehyde Resin as a Catalyst for Continuous-Flow Esterification,” *Org. Lett.* **22**, 160–163 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.9b04084

B-3) 総説, 著書

T. OSAKO, A. OHTAKA and Y. UOZUMI, “Development of Polymer-Supported Transition Metal Catalysts and Their Green Synthetic Applications,” in *Catalyst Immobilization: Methods and Applications*, chapter 10, pp. 325–368 (2020). DOI: 10.1002/9783527817290.ch10

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

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–).

有機金属討論会組織委員 (2012–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会第 116 委員会委員 (1998–).

科学技術振興機構CREST研究「革新的触媒」領域アドバイザー (2015-).

学会誌編集委員

SYNLETT 誌アジア地区編集主幹 (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-).

その他

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).

理化学研究所JST-ACCEL研究ディレクター (2018-2019).

総合研究大学院大学物理科学研究科長 (2018-2020).

B-8) 大学での講義, 客員

中国三峡大学, 楚天学者教授, 2015年-2020年.

B-9) 学位授与

ICHII, Shun, 「Development of Efficient Carbon-Carbon Bond Forming Reactions Using a ppb to ppm Loading Amount of a Palladium NNC-Pincer Complex」, 2020年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

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).

科研費新学術研究, 「高活性高分子触媒の創製と連続フローシステム化」, 魚住泰広 (2016年-2020年).

科学技術振興機構A-STEP研究, 「サリチル酸と誘導体の革新的連続フロープロセスの開発」, 松田仁史 (2019年-2020年).

科学技術振興機構A-STEP研究, 「超高機能触媒を用いる次世代型連続フロープロセスの開発」, 魚住泰広 (2019年-2020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きた。理想の有機分子変換を標榜した当研究室の歩みの中で多くの水中機能性固定化錯体触媒, 水中機能性固定化ナノ金属触媒を開発し, その幾つかは汎用性ある触媒として市販されるに至っている。これらの研究は科学研究費補助金(基盤研究, 新学術研究など)にくわえ, 多くの競争的外部研究費を得て推進してきた。即ちこれまでに水中機能性固定化触媒に関する「グリーンナノ触媒」CREST研究(2002年10月-2008年3月), 続いてその成果を実践的に発展させるMETI-NEDOプロジェクト(2008年9月-2012年2月), 希少元素の元素循環・元素減量・元素代替に焦点を当てた「元素戦略」CREST研究(2011年10月-2017年3月)を展開してきた。さらに2014年12月からACCEL研究(2014年-2020年)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」研究を進めつつある。また自己集積錯体触媒研究は2007年以降, 理化学研究所フロンティア研究に指名され, 現在同研究所・環境資源科学研究センターにて展開した(2007年-2019年)。現在, 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も大いに注力しており、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つつある。またグループ内での奥村博士との協働による遷移金属錯体光触媒の開発、分子研内外の研究者とチームで取り組み遷移金属触媒カップリング反応の極端紫外光分光を利用したオペランド観察による反応機構解析、企業との産学連携による基幹的有機化合物の工業生産プロセスへの展開研究などの共同研究に取り組みつつある。さらに、基礎研究として、これまでの高活性触媒の設計概念と駆動原理を駆使し、従来パーセント量の利用が常識であった化学変換触媒を ppm-ppb 量のレベルへと転換すべく研究に取り組んでいる。これは触媒活性の 10^4 - 10^7 向上を意味し「改善」を凌駕する「飛躍」が要求される圧倒的な高活性化であり、学術的にも大きなチャレンジである。

榎山 儀 恵 (准教授) (2014年6月1日着任)

大塚 尚哉 (助教)
藤波 武 (特任研究員)
堀 達暁 (大学院生)
大石 峻也 (大学院生)
大田 陽野 (大学院生)
加藤 雅之 (大学院生)
小谷 駿輔 (大学院生)
牛田 妃菜乃 (事務支援員)

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) プロトンを触媒とする不斉骨格転位反応の開発
- b) ペルフルオロヨウ化アリールを母骨格とするハロゲン結合供与体触媒の開発
- c) ハロゲン結合を活用する高分子触媒反応場の開発
- d) 三中心四電子ハロゲン結合を活用するハロニウム錯体触媒の開発
- e) 全フッ素ハロゲン化リレン化合物の精密合成と多機能性材料への応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) キラルプレnstेटド酸触媒存在下、エン-アルジミンの触媒的不斉形式的1,3-転位反応に成功した。フェナンスリル基を有するキラルピナフチルリン酸を用いることで、良好なエナンチオ選択性が発現することを見出した。さらに、得られた生成物をβアミノ酸誘導体へと変換し、本触媒反応の有用性を示した。論文再投稿に向けて、有機化学実験による反応検討データの収集を完了した。現在、論文の改訂作業を進めている。また、鈴木敏泰研究員との共同研究を実施し、エナンチオ選択性の発現機構を計算化学的に検証することで、アザアレンウムを介した連鎖型反応機構を提案した。論文審査コメントに基づき種々反応検討を行い、本反応機構の妥当性を評価した。有機小分子による不斉連鎖型反応は、これまで報告されていない。反応機構の新規性に焦点を当てた論文内容に改訂し、論文投稿準備を進めている。
- b) 種々のペルフルオロヨードベンゼンが、ピリジンとアリルシラトランとのアリル化反応、クロチル化反応、プレニル化反応の触媒として機能することを見出した。江原グループとの共同研究、岡山大自然生命科学研究支援センターでのHOESY測定により、本反応の触媒作用機構を明らかにし、論文をまとめた。論文審査コメントに基づいて、触媒反応の継時変化と対照実験の追加実験を実施し、鈴木敏泰研究員との共同研究により、反応の駆動力と推測される分子間の静電相互作用を計算化学的に明らかにした。さらに、提案された分子間の静電相互作用を分光学的に検証するため、岡山大自然生命科学研究支援センターでの ^1H - ^{19}F HOESY測定を予定している。これらの追加実験をもとに論文改訂作業を進めており、 ^1H - ^{19}F HOESY測定が完了次第、論文を投稿する。また、ペルフルオロヨードベンゼンで得られた成果をもとに、触媒母骨格の立体的影響ならびに電子的影響を詳細に調査し、線形回帰分析を実施した。ハメット定数をもとにハロゲン結合供与能および触媒活性の予測モデルを構築することに成功した。現在、電子的影響の詳細について、論文を執筆中である。

- c) テトラフルオロヨードスチレンを機能性モノマーとして用い、ラジカル重合により合成した高分子と DMAP から調製した高分子触媒が、水中でのアシル基転移反応に有効であることを見出した。産総研触媒化学融合研究センター中島チーム長および田中主任研究員と共同研究を実施し、固体 DNP-NMR 測定により高分子触媒中の DMAP とそのハロゲン結合供与能を検証した。分光学的に触媒活性中心となる DMAP を同定することに初めて成功した。現在、これらの成果をまとめ、論文を執筆中である。岐阜医療科学大学の萬代准教授と共同研究を実施し、開発した高分子固定化触媒の不斉触媒化を試みた。水系溶媒での反応にも関わらず、中程度のエナンチオ選択性が得られることを見出した。現在、エナンチオ選択性の向上をめざし、共同研究を継続している。
- d) エチニルビスピリジン配位子とするヨードニウム錯体やジアリールヨードニウムトリヨードの合成と単結晶 X 線回折に成功した。合成した錯体が、向山アルドール反応や細見-櫻井反応において、高い触媒活性を示すことを見出した。これらの成果を 2 報の学術論文にまとめ、論文を投稿した。論文審査コメントにおいて、提案した反応機構の追加実験を求められ、NMR や CSI-MS 測定により本錯体触媒の反応駆動力を実験化学的に検証した。開発したハロニウム錯体触媒反応では、触媒の一価ヨウ素と反応基質の電子豊富な化学種との三中心四電子ハロゲン結合の形成が反応駆動力となっていることを見出した。現在、得られた実験結果を追加して、各々、論文の改訂作業を進めている。開発したハロニウム錯体触媒の適用範囲の拡充や選択的反応への展開に着手した。具体的には、ピリジン配位子の置換基修飾や対アニオンへの不斉導入を行い、様々な構成要素からなるハロニウム錯体触媒のライブラリーを構築した。これらの単結晶作成と構造解析に成功し、錯体分子内の三中心四電子結合と反応基質との複合体形成を考察した。
- e) 多機能性材料の開発を目的として、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成を実施した。構成素子となる部分フッ素化ナフタレンの位置選択的フッ素化法を確立し、メタ位をヨウ素置換した全フッ素ヨウ化ペリレンの合成および単結晶 X 線構造解析に成功した。全フッ素ヨウ化ペリレンおよびその誘導体が、市販の全フッ素ヨウ化ベンゼンとは異なる分子配列を形成し、従来よりも強力なハロゲン結合供与能を有することを明らかにした。現在、合成と構造に関する論文とハロゲン結合供与能に関する論文を執筆中である。全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成にあたり、その最小骨格である F7 ナフタレンへのハロゲン化反応の開発を行った。安定で取り扱いが容易な $\text{Mg}(\text{TMP})_2 \cdot 2\text{LiBr}$ が本反応の脱プロトン化に有効であることを見出した。市販で入手可能なハロゲン化剤を用いることで、ヨウ素化、臭素化、塩素化、F7 ナフタレンに対する全てのハロゲン化に成功した。

B-6) 受賞、表彰

大石峻也, 日本化学会東海支部長賞 (2020).

大石峻也, CSJ 化学フェスタ 2020 優秀ポスター発表賞 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

日本化学会化学と工業編集委員 (2017, 2018, 2019).

有機合成化学協会編集協力委員 (2020).

その他

出前授業愛知県立岡崎北高等学校 (2016, 2017, 2018, 2019, 2020).

B-10) 競争的資金

科研費新学術領域研究(研究領域提案型),「ハロゲン結合を基盤とする有機分子触媒の高分子固定化とキラル反応場の創成」, 榎山儀恵(2018年–2019年).

公益財団法人旭硝子財団 2018年度採択研究助成プログラム「第1分野」,「ハロゲン結合を活用する有機分子触媒高分子反応場の創成」, 榎山儀恵(2018年–2019年).

公益財団法人永井科学技術財団平成 29年度研究奨励金,「鑄型重合による有機分子触媒反応場の創成」, 榎山儀恵(2018年–2019年).

科研費基盤研究(C)(一般),「ホスフィン酸を活性中心とする新規キラルプレンステッド酸触媒の開発」, 榎山儀恵(2017年–2019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、有機小分子の設計・合成と反応開発を進めている。これまでに「ハロゲン結合」のドナー・アクセプターとなる有機分子の精密合成に成功し、これらの有機分子が、反応空間の構築と有機合成反応の促進に有用であることを見出してきた。特に、所内外の研究グループと共同研究を実施することで、ハロゲン原子を起点とする様々な分子間相互作用を詳細に考察し、これらの分子間相互作用が合成した有機分子の機能発現に重要な役割を果たしていることを明らかにしつつある。2020年度後期は、前期に投稿した論文の審査コメントをもとに、追加実験を実施し論文改訂作業を進めてきた。2021年度中の投稿完了を予定している。

新たな分子性触媒・分子変換反応を開発し、さらに、機能性有機分子材料の開発へと研究を展開することで、精密有機合成により水素結合やハロゲン結合を精密にデザインする学術的戦略を確立する。近い将来、本戦略が、新機能性物質創成の有力な手段として汎用されることを目標に、引き続き研究を遂行する。

錯体物性研究部門

草 本 哲 郎 (准教授) (2019年1月1日着任)

松岡 亮太 (助教)
加藤 壮志 (大学院生)
木村 舜 (特別共同利用研究員)
中貝 梢 (技術支援員)
増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：分子物性化学, 錯体化学

A-2) 研究課題：

- a) ラジカルの多重項に基づくスピン-発光相関機能の創出とメカニズム解明
- b) 三回対称構造を有するラジカルに基づく物質開拓
- c) ラジカル結晶における固体発光機能の探究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光安定ラジカル PyBTM を 10wt% ドープした分子結晶は、極低温において磁場に応答する発光挙動 (magnetoluminescence) を示す。その背景には、ラジカルの集積化により新たに生まれるスピン自由度が本質的な役割を果たしている可能性がある。本研究では、magnetoluminescence のメカニズムの理解、中でもラジカルであることが本現象に対しどのように影響しているのか、を解明することを目的として、PyBTM を様々な濃度でドープした分子結晶に対し、発光スペクトルに加え発光寿命の磁場および温度依存性を詳細に調べた。この結果を速度方程式ならびに量子力学的シミュレーションを基に解析した結果、基底状態におけるスピン状態分布の変化 (静的磁場効果) と励起状態における磁場誘起項間交差 (動的磁場効果) のうち、前者の寄与が magnetoluminescence 挙動に対し支配的であることを見出した。これは、本現象が通常の閉殻分子では実現が困難であり、開殻電子系であるラジカルならではの新奇物性であることを意味している。これと並行して、PyBTM が配位した亜鉛錯体を合成し、この物質が magnetoluminescence を示す初めてのラジカル金属錯体であることを明らかにした。また励起状態におけるラジカルエキシマー形成が分子内ではなく分子間で生じることを見出した。
- b) 二次元系物質は、構造の低次元性や特徴的なバンド構造トポロジーに由来する機能を示す。我々はなかでも二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子に着目し、新規物質開発及び機能創出を進めている。本研究では、目的物質の構成要素となる三回対称構造を有するラジカルを新たに開発した。さらにラジカルと金属イオンとの配位結合形成により狙い通りの二次元ハニカム構造が形成できることを見出した。特に磁気モーメントを有する銅イオンを用いた場合、銅イオンとラジカルの不対電子間に強磁性的な交換相互作用が働くこと、また物質の磁気秩序状態が磁場に応答して変化する (反強磁性秩序 \leftrightarrow 強磁性秩序) ことを見出した。これは同様の分子構造を有する零次元系および一次元系物質では見られなかった新しい機能である。
- c) 開殻分子の固体発光は、閉殻分子のそれとは特徴やメカニズムが異なることが予想できるが、発光性の開殻分子結晶の例が極めて少なく、研究が十分には進められてこなかった。我々は室温において固体発光するラジカル分子結

晶を世界に先駆けて開発した。加えて、この分子結晶が近赤外領域で発光することを明らかにした。この物質は開殻分子凝縮系の励起状態ダイナミクスや発光メカニズムの基礎学理の解明を可能とする有力物質である。

B-1) 学術論文

S. KIMURA, M. UEJIMA, W. OTA, T. SATO, S. KUSAKA, R. MATSUDA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “An Open-Shell, Luminescent, Two-Dimensional Coordination Polymer with a Honeycomb Lattice and Triangular Organic Radical,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 4329–4338 (2021). DOI: 10.1021/jacs.0c13310

S. KIMURA, S. KIMURA, K. KATO, Y. TEKI, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “A Ground-State-Dominated Magnetic Field Effect on the Luminescence of Stable Organic Radicals,” *Chem. Sci.* **12**, 2025–2029 (2021). DOI: 10.1039/D0SC05965J

S. KIMURA, S. KIMURA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “Excimer Emission and Magnetoluminescence of Radical-Based Zinc(II) Complexes Doped in Host Crystals,” *Chem. Commun.* **56**, 11195–11198 (2020). DOI: 10.1039/D0CC04830E

C. OHDE, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Effects of Halogen Atom Replacement on the Structure and Magnetic Properties of a Molecular Crystal with Supramolecular Two-Dimensional Network Mediated via Sulfur’s σ -Holes,” *J. Magn. Magn. Mater.* **497**, 165986 (6 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165986

R. MATSUOKA, S. HIMORI, G. YAMAGUCHI and T. NABESHIMA, “Kinetic and Thermodynamic Behaviors of Pseudorotaxane Formation with C_{3v} Macrocyclic BODIPY Trimers and the Remarkable Substituent Effect on Ring-Face Selectivity,” *Org. Lett.* **22**, 8764–8768 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.0c02840

R. MIYAKE, E. SUGANUMA, S. KIMURA, H. MORI, J. OKABAYASHI and T. KUSAMOTO, “Cyclic Heterometallic Interactions Formed from a Flexible Tripeptide Complex Showing Effective Antiferromagnetic Spin Coupling,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**, 5179–5183 (2020). DOI: 10.1002/anie.202013373

H. MAEDA, A. BAJPAYEE, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA, “Construction of Bis(2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine)iron(II) Coordination Polymer for Incorporation of Magnetic Function,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **30**, 147–152 (2020). DOI: 10.1007/s10904-019-01375-x

R. YOSHIMOTO, S. YAMASHITA, H. AKUTSU, Y. NAKAZAWA, T. KUSAMOTO, Y. OSHIMA, T. NAKANO, H. M. YAMAMOTO and R. KATO, “Electric Dipole Induced Bulk Ferromagnetism in Dimer Mott Molecular Compounds,” *Sci. Rep.* **11**, 1332 (10 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-020-79262-6

B-3) 総説、著書

草本哲郎, 「錯体化学を基とする開殻電子系分子の光機能創出」, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **75**, 35–41 (2020). DOI: 10.4019/bjscc.75.35

Y. CHIBA, T. NAKAMURA, R. MATSUOKA and T. NABESHIMA, “Synthesis and Functions of Oligomeric and Multidentate Dipyrrin Derivatives and their Complexes,” *Synlett* **31**, 1663–1680 (2020).

B-4) 招待講演

草本哲郎,「ラジカル——奇数個の電子をもつ分子が示すユニークな機能」, 市民公開講座第 127 回分子科学フォーラム, オンライン開催, 2021 年 2 月.

T. KUSAMOTO, “A Cu(II)-radical heterospin magnetic chain: Temperature-dependent Jahn-Teller distortion correlated to π -conjugation and magnetic properties,” RSC Dalton Transactions New Talent: Asia-Pacific Desktop Seminar, online, February 2021.

草本哲郎,「開殻電子系分子が示す機能」, 第 132 回フロンティア材料研究所学術講演会(無機化学セミナー)「殻自由度を利用した材料・機能開発」, オンライン開催, 2020 年 12 月.

草本哲郎,「安定ラジカルが示す発光機能」, 第 2 回“光”機到来! Q コロキウム, オンライン開催, 2020 年 6 月.

草本哲郎,「企業での経験と今の自分」, 分子科学研究所所長招聘会議「光り輝く博士課程卒業生」, オンライン開催, 2020 年 6 月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部代議員 (2019-).

錯体化学会副事務局長 (2019-).

錯体化学会ホームページ委員 (2019-).

錯体化学若手の会 中部・東海支部世話人 (2019-).

錯体化学会 将来計画委員会委員 (2017-).

学会の組織委員等

分子研研究会「錯体化学に基づく分子の構造変換設計と機能制御」所内対応 (2020).

分子研研究会「錯体化学から始まる学術展開の可能性」所内対応 (2021).

錯体化学会第 70 回討論会実行委員 (2020).

錯体化学会第 69 回討論会実行委員 (2019).

The 1st Asian Conference on Molecular Magnetism (1stACMM) 組織委員 (2020).

その他

錯体化学若手の会第 7 回ウェブ勉強会主催 (2020).

第 25 回錯体化学若手の会中部・東海支部勉強会主催 (2019).

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」, 2020 年 9 月-.

山形大学理学理学科, 集中講義,「化学特別講義 A」, 2020 年 7 月.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「三回対称ラジカルを基とするカゴメーハニカムハイブリッド格子の構築と機能開拓」, 草本哲郎 (2020 年-2024 年).

科研費基盤研究(B),「発光ラジカルの集積化に基づく開殻物質創製と電子スピン・発光協奏物性の開拓」, 草本哲郎 (2020年–2022年).

科研費挑戦的研究(萌芽),「単層ヘテロスピリハニカムナノシートの創製」, 草本哲郎 (2019年–2020年).

加藤科学振興会研究助成,「高効率発光を実現する革新的なラジカル分子材料の創出」, 草本哲郎 (2019年).

池谷科学技術振興財団研究助成,「グラフェン様ハニカムスピン配置を有する分子性二次元物質「ラジカルナノシート」の創製」, 草本哲郎 (2018年–2019年).

科研費若手研究(A),「発光開殻分子の異方的集積と光・電気・磁気機能の創出」, 草本哲郎 (2017年–2019年).

C) 研究活動の課題と展望

有機ラジカルや磁性金属錯体に代表される開殻電子系分子は、不対電子に基づき、通常の開殻分子とも無機物質とも異なる物性を発現する。我々の研究グループでは、開殻電子系分子を用いてユニークな光・電気・磁気関連物性を創製・解明することで、物性科学に新概念と革新をもたらすことを目指して研究を進めている。今年度は、(a) スピン-発光関連機能のメカニズムの解明、(b) 二次元ハニカム構造を有する開殻錯体高分子の合成と磁気特性の調査、(c) 室温で近赤外発光を示す新しいラジカル分子結晶の開発、の研究を推進し、それぞれにおいて重要な成果を得ることができた。今後は、(a) では、試料の発光特性の磁場効果の詳細な探究を可能とする測定系として、7 Tまでの磁場発生が可能なマグネットを測定装置系に組み込むことを進める。この新測定装置系を用いて研究を加速させ、ラジカルの magnetoluminescence における普遍性と非普遍性：分子特有のパラメータを明らかにし、メカニズムの全容解明に繋げる。(b) および(c) については、有機化合物の高い分子設計性や金属錯体の特長である金属イオン及び幾何構造の多様性を基に、新しいラジカル金属錯体を開発し、これまでになかった光関連機能あるいは励起状態特性の創出を目指す。

瀬川 泰知 (准教授) (2020年4月1日着任)

杉山 晴紀 (助教)
渡邊 幸佑 (特別共同利用研究員)
中野 さち子 (技術支援員)
谷分 麻由子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：有機合成化学, 構造有機化学

A-2) 研究課題：

- a) 3次元幾何構造をもつ機能性有機構造体の合成と機能解明
- b) 分子の概念を拡張する新たな分子トポロジーの確立
- c) 電子回折結晶構造解析の有機機能性材料開発への活用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 湾曲構造をもつ π 共役有機分子の合成と構造解析を行った。大環状に π 共役が繋がった筒状芳香族炭化水素分子の合成およびその反応性の解明に成功した (学術論文リスト 2,6,7)。また、カーボンナノベルトの構造とひずみエネルギーの関係について、量子化学計算によって新たな知見を得た (学術論文リスト 4)。
- b) カテナン, ロタキサン, 分子ノットといったトポジカルな分子構造の効率的合成法の検討を行っている。全てベンゼン環でできた分子であるシクロパラフェニレンを用いてカテナンを合成する技術をすでに開発しているが、従来よりも小さいサイズである [9]シクロパラフェニレンを用いてカテナンを作ることに成功した。X線結晶構造解析によって構造決定し、カテナントポロジーを有する分子であることを確認した (学術論文リスト 5)。
- c) 湾曲した π 共役分子が作る超分子ナノワイヤーの3次元構造が電子回折結晶構造解析によって解析することに成功した。密な二重らせん構造によって、置換基のない縮環芳香族炭化水素が安定なナノワイヤーとして有機溶媒のゲル化剤として働くことを初めて見出した。電子回折がサブマイクロメートルオーダーの有機構造体の構造解析に対して絶大な威力を発揮することを明確に示した (学術論文リスト 1)。

B-1) 学術論文

K. KATO, K. TAKABA, S. MAKI-YONEKURA, N. MITOMA, Y. NAKANISHI, T. NISHIHARA, T. HATAKEYAMA, T. KAWADA, Y. HIJIKATA, J. PIRILLO, L. T. SCOTT, K. YONEKURA, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “Double-Helix Supramolecular Nanofibers Assembled from Negatively Curved Nanographenes,” *J. Am. Chem. Soc. ASAP* **143**, 5465–5469 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c00863

K. Y. CHEUNG, K. WATANABE, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “Synthesis of a Zigzag Carbon Nanobelt,” *Nat. Chem.* **13**, 255–259 (2021). DOI: 10.1038/s41557-020-00627-5

B. RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, T. NELSON, N. OLDANI, A. MARTÍNEZ-MESA, L. URANGA-PIÑA, Y. SEGAWA, S. TRETIAK, K. TAMI and S. FERNANDEZ-ALBERTI, “Exciton Spatial Dynamics and Self-Trapping in Carbon Nanocages,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**, 224–231 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.0c03364

K. WATANABE, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “A Theoretical Study on the Strain Energy of Helicene-Containing Carbon Nanobelts,” *Chem. Commun.* **56**, 15044–15047 (2020). DOI: 10.1039/D0CC06373H

S. MATSUBARA, Y. KOGA, Y. SEGAWA, K. MURAKAMI and K. ITAMI, “Creation of Negatively Curved Polyaromatics Enabled by Annulative Coupling that Forms an Eight-Membered Ring,” *Nat. Catal.* **3**, 710–718 (2020). DOI: 10.1038/s41929-020-0487-0

Y. LI, Y. SEGAWA, A. YAGI and K. ITAMI, “A Nonalternant Aromatic Belt: Methylene-Bridged [6]Cycloparaphenylene Synthesized from Pillar[6]arene,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 12850–12856 (2020). DOI: 10.1021/jacs.0c06007

H. SHUDO, M. KUWAYAMA, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “Synthesis of Cycloptycenes from Carbon Nanobelt,” *Chem. Sci.* **11**, 6775–6779 (2020). DOI: 10.1039/D0SC02501A

M. NAGASE, K. KATO, A. YAGI, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “Six-Fold C–H Borylation of Hexa-*peri*-hexabenzocoronene,” *Beilstein J. Org. Chem.* **16**, 391–397 (2020). DOI: 10.3762/bjoc.16.37

Y. SAITO, K. YAMANOUE, Y. SEGAWA and K. ITAMI, “Selective Transformation of Strychnine and 1,2-Disubstituted Benzenes by C–H Borylation,” *Chem* **6**, 985–993 (2020). DOI: 10.1016/j.chempr.2020.02.004

Y. SEGAWA, M. KUWAYAMA and K. ITAMI, “Synthesis and Structure of [9]Cycloparaphenylene Catenane: An All-Benzene Catenane Consisting of Small Rings,” *Org. Lett.* **22**, 1067–1070 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.9b04599

B-3) 総説, 著書

K. Y. CHEUNG, Y. SEGAWA and K. ITAMI “Synthetic Strategies of Carbon Nanobelts and Related Belt-Shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbons,” *Chem. –Eur. J.* **26**, 14791–14801 (2020). DOI: 10.1002/chem.202002316

B-4) 招待講演

瀬川泰知, 「MicroED 構造有機化学」, 第一回バーチャル化学フロンティア研究会, オンライン開催, 2020年5月.

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, 「基礎錯体化学」, 2020年7月14日–20日.

B-10) 競争的資金

旭硝子財団研究助成, 「微小結晶の構造解析を基軸とする3次元有機共有結合ネットワークの開発」, 瀬川泰知 (2020年度–2021年度).

大幸財団自然科学系学術研究助成, 「革新的構造解析手法に基づく有機半導体材料の開発」, 瀬川泰知 (2020年度–2021年度).

豊秋奨学会研究費助成, 「ナノ構造制御を鍵とする有機超分子繊維材料の開発」, 瀬川泰知 (2020年度–2021年度).

科研費挑戦的研究(萌芽), 「新たな機械的結合の提唱と展開」, 瀬川泰知 (2019年度–2020年度).

科研費基盤研究(B), 「トポロジカル π 共役化学の開拓」, 瀬川泰知 (2019年度–2021年度).

B-11) 産学連携

共同研究, 関東化学(株), 「ゲル化能をもつ湾曲芳香族炭化水素」, 瀬川泰知 (2020年).

C) 研究活動の課題と展望

2020年度は研究グループの立ち上げを行った。新型コロナウイルス感染症の影響で研究室工事が遅延したが、9月より有機合成実験を始めることができた。3次元的な分子設計による特異なトポロジーをもった有機構造体の創製に向けて、本年度は湾曲芳香族炭化水素に関する研究論文の発表を行った。特に、ゲル化能を示す湾曲芳香族炭化水素のナノワイヤー構造を電子回折構造解析で決定したことで、これまで構造決定不可能であったサブマイクロメートルオーダーの有機構造体の合成化学を、電子回折という新たな武器によって強力に推進できることを示した。今後は新たなトポロジーをもつ有機分子や3次元ネットワーク高分子の合成を行い、既存の有機合成の限界を突破した物質創製研究を遂行していく。

6-8 特別研究部門

藤田 誠 (卓越教授) (2018年4月1日着任)

三橋 隆章 (特任助教 (分子科学研究所特別研究員))

CHAN, Kwun Wa (研究員)

ALBERTSMA, Jelco (インターンシップ)

CHEN, Jiazhao (特別共同利用研究員)

YU, Zhengsu (特別共同利用研究員)

ZHOU, Boyu (特別共同利用研究員)

和田 直樹 (特別共同利用研究員)

影山 洸 (特別共同利用研究員)

JUNG, Youngcheol (特別共同利用研究員)

増田 道子 (事務支援員)

A-1) 専門領域：錯体化学, 有機化学, 超分子化学

A-2) 研究課題：

- a) 結晶スポンジ法を駆使した, 生物の二次代謝に関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 我々の錯体化学, 有機化学, 超分子化学に関する基礎研究から生まれた技術の一つに結晶スポンジ法がある。結晶スポンジ法とは, 解析対象化合物を結晶化すること無く, X線結晶構造解析による構造解析を可能とする手法である。本方法を用いることにより, 化合物の構造決定に要する時間が短縮されることや, 既存の構造決定手法では構造決定が困難な化合物の解析が可能になることなどが期待される。本法が大きな役割を果たし得る研究領域の一つとして, 生物の二次代謝に関する研究が挙げられる。生物は, 二次代謝と呼ばれる経路によって様々な複雑化合物を産生するが, これら化合物の構造決定が二次代謝経路に関する研究のボトルネックの一つであった。我々は, 結晶スポンジ法を本研究領域に応用することで, 研究を大きく加速することに取り組んでおり, 実際, 多数の二次代謝由来の化合物について結晶スポンジ法による解析に成功している。

B-1) 学術論文

H. TAKEZAWA, R. TABUCHI, H. SUNOHARA and M. FUJITA, “Confinement of Water-Soluble Cationic Substrates in a Cationic Molecular Cage by Capping the Portals with Tripodal Anions,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 17919–17922 (2020). DOI: 10.1021/jacs.0c08835

T. MITSUHASHI, L. BARRA, Z. POWERS, V. KOJASOY, A. CHENG, F. YANG, Y. TANIGUCHI, T. KIKUCHI, M. FUJITA, D. J. TANTILLO, J. A. PORCO JR and I. ABE, “Exploiting the Potential of Meroterpenoid Cyclases to Expand the Chemical Space of Fungal Meroterpenoids,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 23772–23781 (2020). DOI: 10.1002/anie.202011171

Y. DOMOTO, M. ABE, K. YAMAMOTO, T. KIKUCHI and M. FUJITA, “‘Eggs in Egg Cartons’: Co-Crystallization to Embed Molecular Cages into Crystalline Lattices,” *Chem. Sci.* **11**, 10457–10460 (2020). DOI: 10.1039/D0SC03191G

A. SAITO, T. SAWADA and M. FUJITA, “X-Ray Crystallographic Observation of Chiral Transformations within a Metal–Peptide Pore,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 20367–20370 (2020). DOI: 10.1002/anie.202007731

Y. TAMURA, H. TAKEZAWA and M. FUJITA, “A Robust Double-Walled Knotted Cage Revealed Guest Binding through Adaptive Portal Expansion,” *Chem. Lett.* **49**, 912–914 (2020). DOI: 10.1246/cl.200282

H. TAKEZAWA, K. SHITOUZAWA and M. FUJITA, “Enhanced Reactivity of Twisted Amides Inside a Molecular Cage,” *Nat. Chem.* **12**, 574–578 (2020). DOI: 10.1038/s41557-020-0455-y

Y. MORISHITA, T. SONOHARA, T. TANIGUCHI, K. ADACHI, M. FUJITA and T. ASAI, “Synthetic-Biology-Based Discovery of a Fungal Macrolide from *Macrophomina phaseolina*,” *Org. Biomol. Chem.* **18**, 2813–2816 (2020). DOI: 10.1039/D0OB00519C

Y. TAMURA, H. TAKEZAWA and M. FUJITA, “A Double-Walled Knotted Cage for Guest-Adaptive Molecular Recognition,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5504–5508 (2020). DOI: 10.1021/jacs.0c00459

I. MORITA, T. MORI, T. MITSUHASHI, S. HOSHINO, Y. TANIGUCHI, T. KIKUCHI, K. NAGAE, N. NASU, M. FUJITA, T. OHWADA and I. ABE, “Exploiting a C–N Bond Forming Cytochrome P450 Monooxygenase for C–S Bond Formation,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 3988–3993 (2020). DOI: 10.1002/anie.201916269

Y. INOMATA, T. SAWADA and M. FUJITA, “Metal–Peptide Torus Knots from Flexible Short Peptides,” *Chem* **6**, 294–303 (2020). DOI: 10.1016/j.chempr.2019.12.009

Y. DOMOTO, M. ABE, T. KIKUCHI and M. FUJITA, “Self-Assembly of Coordination Polyhedra with Highly Entangled Faces Induced by Metal–Acetylene Interactions,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 3450–3454 (2020). DOI: 10.1002/anie.201913142

B-3) 総説, 著書

T. SAWADA and M. FUJITA, “Folding and Assembly of Metal-Linked Peptidic Nanostructures,” *Chem* **6**, 1861–1876 (2020). DOI: 10.1016/j.chempr.2020.07.002

B-6) 受賞, 表彰

藤田 誠, 中日文化賞 (2020).

藤田 誠, クラリベイト栄誉引用賞 (2020).

服部 弘, **Wolfgang Kroutil**, 三橋隆章, 藤田 誠, 令和2年度文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム「秀でた利用成果」優秀賞 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

Chemical Science 誌, Editorial Board (2018–).

Acc. Chem. Soc. 誌, Editorial Board (2018–).

B-10) 競争的資金

日本医療研究開発機構創薬基盤推進研究事業,「結晶スポンジ法を活用する超速天然物ライブラリ構築と活性スクリーニング」, 藤田 誠 (2018年–2023年).

科研費特別推進研究,「空間捕捉によるタンパク質の構造・機能制御および高効率構造解析」, 藤田 誠 (2019年–2024年).

C) 研究活動の課題と展望

近年, 合成生物学的手法を駆使することで, 遺伝子組み換え生物に新規化合物を生産させることが容易になりつつあり, 医薬品のリード化合物となるような新規有用化合物を探索・取得する方法として期待される。こうした効率的に新規化合物を取得できる手法と, 取得した化合物の構造決定を容易にする結晶スポンジ法を組み合わせることで, 有用化合物の探索源となりうる新規化合物ライブラリーの構築を達成したいと考えている。

木村真一（教授）（2020年4月1日着任）
（クロスアポイントメント；大阪大学大学院生命機能研究科）

石川 あずさ（事務支援員）

A-1) 専門領域：物性物理学，量子ビーム科学

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 機能性固体・薄膜の電子状態の分光研究：磁性と伝導が複雑に絡み合うことにより新しい機能が現れる固体・薄膜について，低温・高圧・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光と高分解能三次元角度分解光電子分光および時間分解分光により，機能性の起源である電子状態を詳細に決定している。また，それらの実験条件に合わせた第一原理電子状態計算を組み合わせることで，機能性固体・薄膜の電子状態の総合的な情報を得ている。
- b) 物質科学に向けた新しい放射光分光法の開発：UVSOR や次世代放射光で用いることを想定した新たな分光法を開発する。特に，電子構造のダイナミクスを可視化することを目標に，新たな光電子分光法と赤外分光法の開発を進めており，物質科学への応用を図る。
- c) 新しい量子ビームを使った分析技術の開発：スピン偏極高輝度電子源を用いた高エネルギー分解能スピン・角度分解共鳴電子エネルギー損失分光法の開発を進めている。

B-1) 学術論文

Y. OHTSUBO, N. TOKUMASU, H. WATANABE, T. NAKAMURA, P. LE FÈVRE, F. BERTRAN, M. IMAMURA, I. YAMAMOTO, J. AZUMA, K. TAKAHASHI and S. KIMURA, “One-Dimensionality of the Spin-Polarized Surface Conduction and Valence Bands of Quasi-One-Dimensional Bi Chains on GaSb(110)-(2×1),” *Phys. Rev. B* **101**, 235306 (8 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.235306

B-2) 国際会議のプロシーディングス

S. KIMURA, Y. YOKOYAMA, Y. NAKAJIMA, H. WATANABE, J. SICHELSCHEIDT, V. SÜß, M. SCHMIDT and C. FELSER, “Magneto-Optics of the Weyl Semimetal TaAs in the THz and IR Regions,” *JPS Conf. Proc.* **30**, 011017 (5 pages) (2020). DOI: 10.7566/JPSCP.30.011017

B-3) 総説，著書

大坪嘉之，木村真一，伊賀文俊，「トポロジカル近藤絶縁体の表面電子状態——研究の最近の発展——」，*固体物理* **55**, 337–349 (2020).

B-4) 招待講演

木村真一,「トポロジカル近藤絶縁体の表面電子状態」,ワークショップ(4)「超伝導物質,トポロジカル物質」,物質・材料研究機構,つくば,2021年3月.

木村真一,「トポロジカル近藤絶縁体の電子状態」,日本物理学会第76回年次大会,領域8シンポジウム「近藤効果研究の新展開——現代の近藤効果——」,オンライン開催,2021年3月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会評議員(2006–2008.9, 2009.10–2011.9, 2012.10–2014.9, 2015.10–2017.9, 2018.9–2020.9).

UVSOR 利用者懇談会会長(2014.4–2016.3, 2018.4–2020.3, 2020.4–2022.3).

VUV・SX 高輝度光源利用者懇談会会長(2018.4–2020.3).

UVSOR 利用者懇談会世話人(2000.4–2002.3, 2014.4–2016.3, 2018.4–2020.3, 2020.4–2022.3).

VUV・SX 高輝度光源利用者懇談会幹事(2006.4–2008.3, 2008.4–2010.3, 2010.4–2012.3, 2020.4–2022.3).

学会の組織委員等

11th International Workshop on Infrared Microscopy and Spectroscopy with Accelerator Based Sources, Chair of Program Committee, Member of Local Committee (Hiroshima, Japan, September 2021).

第34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(広島, 2021.1).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

東京大学放射光連携研究機構物質科学ビームライン課題審査委員会委員(2009.4–2011.3, 2011.4–2013.3, 2017.4–2019.3, 2021.4–2023.3, 委員長(2018.4–2020.3).

UVSOR 課題採択小委員会委員(2002.4–2014.3, 2020.4–2022.3).

分子科学研究所極端紫外光研究施設運営委員会委員(2002.4–2014.3, 2020.4–2022.3).

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター評価専門委員(2014.4–2016.3, 2016.4–2018.3, 2018.4–2020.3, 2020.4–2022.3).

広島大学放射光科学研究センター協議会委員(2018.4–2020.3, 2020.4–2022.3).

SPring-8/SACLA 成果審査委員会「査読者」(2016.4–2018.3, 2018.4–2020.3, 2020.4–2022.3).

量子科学技術研究開発機構 次世代放射光施設利用研究検討委員会委員(2019.4–2022.3).

佐賀大学シンクロトロン光応用研究センター評価委員(2020.11–2021.3).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学理学部,「光物理学」,2020年4月10日–8月7日.

大阪大学大学院理学研究科,「シンクロトロン分光学」,2020年4月10日–8月7日.

大阪大学大学院生命機能研究科,「生体ダイナミクス概論III」,2020年5月12日,19日.

大阪大学大学院生命機能研究科,「基礎物理学実習」,2020年7月13日–17日.

大阪大学全学共通科目,「学問の扉『理系研究生活の基本』」,2020年7月22日.

大阪大学全学共通科目,「学問の扉『放射光とレーザー』」,2020年7月22日.

大阪大学全学共通科目,「力学詳論II」,2020年10月2日–2021年2月12日.

大阪大学理学部物理学科,「先端物理学・宇宙地球科学輪講」,2020年10月23日.

大阪大学大学院生命機能研究科,教授,2013年7月-.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B),「スピン分解共鳴電子エネルギー損失分光法の確立とスピン量子物性への応用」,木村真一(2020年-2022年).

(公財)光科学技術研究振興財団,「新規内殻共鳴分光法の開発と中間状態の電子状態の検証」,木村真一(2020年-2022年).

(公財)村田学術振興財団,「共鳴電子エネルギー損失分光法による元素選択的バルクプラズモンの観測」,木村真一(2019年-2020年).

C) 研究活動の課題と展望

物質機能の起源である電子構造を明確にすることは、物性の理解を深め、新しい機能性を創りだすのに重要である。そのため、準粒子を観測するための手段として、これまで放射光を使った角度分解光電子分光と赤外・テラヘルツ分光を推進してきた。現在は、準粒子とともに重要な集団励起の観測を行うために、内殻共鳴電子エネルギー損失分光法(rEELS)の開発を進めている。クロスアポイントメントの5年間で、rEELSをスピン分解、角度分解、時間分解に拡張するとともに、スピン・角度分解共鳴逆光電子分光法の開発も行っていく。

高 谷 光 (准教授) (2019 年 12 月 1 日着任)
(クロスアポイントメント; 京都大学化学研究所)

萩原 久代 (事務支援員)

A-1) 専門領域: 有機合成化学, 有機金属化学, ペプチド科学, X線吸収分光

A-2) 研究課題:

- a) X線吸収分光を基盤とする革新触媒の創製
- b) マイクロ波照射による有機反応促進機構の解明
- c) メタル化ペプチド基盤人工酵素を用いる木質バイオマスの循環資源化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 溶液X線種分光と量子化学計算の融合によって, NMR等の従来の分析手法では困難な常磁性金属錯体触媒のその場観察手法の開発を目的とした研究を推進している。特に UVSOR (BL3U) において, 長坂博士と共同研究を行ない, 酸素や水分に対して敏感な不安定な触媒活性種の溶液軟X線吸収分光法の開発に成功した。具体的には, 鉄錯体触媒を用いるクロスカップリング反応の重要な中間体となるアリーール鉄錯体の有機溶媒溶液中での Fe L 端吸収測定を行うために, 有機溶剤に対して高い耐性を持つピーク樹脂製のフローセルを開発し, このセルに有機溶媒溶液の送液に伴い発生する静電気を除去するためにアースされた金蒸着 SiN 窓材を用いることで, フロー条件下で長時間安定して Fe L 端スペクトルの積算を行うことに成功した。本法では, 常に新鮮なサンプル溶液が供給されるため, 軟X線によるサンプルダメージを最小限に抑えることが可能である。また, フローリアクタを接続することで, 実際の反応に用いる試薬と触媒を流路内で反応させ, 系中に生成する触媒活性種のその場観察が可能となる。2020年度では, 別途調製・単離精製した触媒中間体を用いた溶液軟X線分光を行ったが, 2021年度では, フローリアクタの設計・製造と, これを用いた均一系錯体触媒の *in situ* 軟X線分光について詳細な検討を行いたい。
- b) マイクロ波照射化学合成は, 電熱ヒータ等の従来型の通常熱源を用いる反応と比べて, 1/10程度のエネルギー消費量で, 最大1000倍にも達する反応加速効果が得られること, 反応物質や触媒選択加熱による反応制御によって所望の物質のみを高選択的に合成できる優れた特徴を有する。しかしながら, この様な加速現象の発見から30年以上が経過した現在でも, マイクロ波照射によって化学反応が加速される分子科学的な機序は明らかになっていない。我々は, マイクロ波による反応加速現象の学理解明を目的として, 2020年度より分子研(田中, 長坂)と核融合研(加藤, 村上)の融合研究を立上げ, マイクロ波照射下における化学反応のその場観察と分子動力学・QM/MMによる分子挙動のシミュレーションについて基礎検討を行っている。2020年度は, コロナのためにマイクロ波装置の製造が遅れたが, UVSORの赤外/THzビームライン(BL1B/BL6B)の光学系に挿入できるマイクロ波反応装置の開発に成功した。加藤, 村上らとは軟X線スペクトル解析のため内核励起計算法について基礎検討を行った
- c) 木質バイオマスはリグニン, セルロース, ヘミセルロースを主成分とする夾雑な生体分子である。我々は, リグニンおよびセルロースを認識するペプチドと金属触媒を結合した人工酵素を開発し, これを用いて木質夾雑系からのリグニン/セルロース選択的な分子変換法の開発に取り組んでいる。2020年度には, リグニン認識能を有する12残基ペプチドに高い酸化能を有する Ru 錯体触媒を結合した人工酵素の合成に成功した。また, 蛍光異方性測定と分子動力学計算によってペプチドのリグニン認識においてペプチド残基とリグニン水酸基および芳香族骨格の水素結合

と CH/ π 型相互作用が支配的であることを明らかにした。2021 年度では、分子動力学計算によるリグニン認識機構について検討を行いたい。

B-1) 学術論文

Y. KANAZAWA, T. MITSUDOME, H. TAKAYA and M. HIRANO, “Pd/Cu-Catalyzed Dehydrogenative Coupling of Dimethyl Phthalate: Synchrotron Radiation Sheds Light on the Cu Cycle Mechanism,” *ACS Catal.* **10**, 5909–5919 (2020). DOI: 10.1002/chem.202001438

T. KIMURA, S. MIYAGAWA, H. TAKAYA, M. NAITO and Y. TOKUNAGA, “Locking the Dynamic Axial Chirality of Biphenyl Crown Ethers through Threading,” *Chem. –Asian. J.* **15**, 3897–3903 (2020). DOI: 10.1002/asia.202001046

B-3) 総説, 著書

H. TAKAYA, “Mechanistic Studies on Microwave-Assisted Organic Reactions,” *Chemistry and Chemical Engineering* **73(3)**, 230–231 (2020). (in Japanese)

B-4) 招待講演

H. TAKAYA, “Recent Advances in Microwave-Assisted Organic Reactions,” 100th CSJ Meeting, Noda (Japan), March 2020.

H. TAKAYA, “Microwave-Assisted Organic Synthesis in Medicinal Chemistry,” Nihon Medi-Physics Co., Tokyo (Japan), February 2020.

H. TAKAYA, “DFT-XAS-Based Mechanistic Study on Homogeneous Transition-Metal Catalysis,” Special Lecture in IMS Organometallic Division, Okazaki (Japan), August 2020.

H. TAKAYA, “Microwave-Assisted Organic Reactions,” 433th RISH Symposium on Recent Advances on Microwave Technology, Japan (online), October 2020.

H. TAKAYA, “Recent Advances in Microwave-Assisted Organic Synthesis,” 101th CSJ Meeting, Japan (online), March 2021.

H. TAKAYA, “DFT-XAS-Based Mechanistic Study on Homogeneous Catalysis,” 58th SPring-8 Cutting-Edge Spectroscopic Analysis on Recent Advances High-Resolution X-Ray Fluorescence Spectroscopy, Japan (online), March 2021.

B-5) 特許出願

JP2020-016437, “Synthesis of Asymmetric Diaryl Amines,” M. NAKAMURA, H. TAKAYA, H. KAWASAKI and S. NISHIDA (Kyoto University), 2020.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

SPring-8 利用推進懇談会「SPring-8 先端放射光技術による化学イノベーション研究会」代表 (2017–2021).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会 ATP 企画委員 (2015–2021).

日本化学会第 101 春季年会 ATP 企画 T1C 「インフォマティクスで変わる化学合成」幹事 (2021).

日本化学会第101春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——微小単結晶・粉末・非晶質X線構造解析の基礎と応用」代表幹事(2021).

日本学術振興会産学協力研究委員会「電磁波励起反応場R024委員会」幹事委員(2018–2021).

学会誌編集委員

日本電磁場エネルギー応用学会機関誌編集委員(2019–2021).

B-8) 大学での講義, 客員

京都大学工学部工業化学科, 「有機化学II」, 2020年1月.

京都大学工学部工業化学科, 「有機分光学」, 2020年4月–8月.

京都大学大学院工学研究科化学系専攻, 「先端有機化学」, 2020年4月–8月.

京都大学大学院工学研究科化学系専攻, 「物質変換化学」, 2020年4月–8月.

B-10) 競争的資金

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業, 「マイクロ波による化学反応促進機構の解明」, 高谷 光(2020年–2021年).

増屋記念基礎研究振興財団2020年度研究助成, 「マイクロ波–光創発による未活用バイオマスの循環資源化」, 高谷 光(2020年).

B-11) 産学連携

共同研究, 日本メジフィジクス(株), 「 α 線放出型がん治療薬の開発」, 高谷 光(2020年).

共同研究, (株)ダイセル, 「マイクロ波を用いるセルロース高度変換プロセスの開発」, 高谷 光(2018年–2020年).

共同研究, (株)マンダム, 「アミノ酸・ペプチド基盤毛髪改質剤の開発」, 高谷 光(2018年–2020年).

共同研究, JXTG エネルギー(株), 「鉄系重合触媒のXAFSによる系中解析」, 高谷 光(2018年–2020年).

共同研究, 抗菌化研(株), 「アミン酸を含む銀抗菌剤の分析と開発」, 高谷 光(2017年–2020年).

C) 研究活動の課題と展望

XAS 研究においては, 触媒と反応基質を混合・反応させて任意のタイミングでXAS 測定が行えるフローリアクタの開発と, これを用いる均一系触媒反応機構に関する研究, およびマイクロ波照射下におけるin situ 反応解析に必要な溶液分光セルおよびUVSORの軟X線光源に挿入可能なマイクロ波反応装置の開発に注力した研究を行なう。また, これらXAS 測定から得られたスペクトルを用いた構造解析のために溶媒を含めた触媒活性種, 反応機構解析のためにQM/MM による内核励起スペクトルシミュレーションに取り組む。

6-9 社会連携研究部門

平等 拓 範 (特任教授) (2019年4月1日着任)

(クロスアポイントメント; 理化学研究所放射光科学研究センター)

佐野 雄二 (特命専門員)
竹家 啓 (特任研究員)
YAHIA, Vincent (特任研究員)
LIM, Hwanhong (特任研究員)
KAUSAS, Arvydas (特任研究員)
石月 秀貴 (特別訪問研究員)
佐藤 庸一 (特別訪問研究員)
松田 美帆 (技術支援員)
小林 純 (技術支援員)
水嶋 一彦 (技術支援員)
小野 陽子 (事務支援員)
稲垣 弥生 (事務支援員)

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ンニクスの展開

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー, 非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特には近年のマイクロ固体フォトンニクス [マイクロチップ Nd:YVO₄ レーザー (1990年), Yb:YAG レーザー (1993年), セラミックレーザー (1997年), バルク擬似位相整合 (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。さらに最近, 表面活性接合による異種材料接合に成功し, Distributed Face Cooling (DFC) 構造による Tiny Integrated Laser (TILA) なる次世代の高性能な高集積小型レーザーに関するコンセプトが検証された。これより, 新たなフォトンニクスを創出できるものと期待している。
- b) 光の発生, 増幅, 変換の高度制御を可能とする為の研究として, 希土類イオンの発光・緩和機構の解明, 固体中の光,

エネルギー伝搬、さらにはマイクロドメイン構造と光子及び音子の相互作用機構解明、非線形光学過程の解明、モデル化を進めている。Yb レーザーの機構解明、Nd レーザーの直接励起可能性、希土類レーザーの励起光飽和特性、 YVO_4 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、手のひらサイズジャイアントパルスマイクロチップレーザーからの高輝度温度光発生、マイクロチップレーザーからの UV 光 (波長:266 nm) からテラヘルツ波 (波長:100 ~ 300 μm)、さらには高効率・高出力のナノ秒光パラメトリック発生 (出力エネルギー約 1 J, 効率約 80%), 波長 5~12 μm に至る広帯域波長可変中赤外光発生、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ンクスで実証した。アト秒発生に重要な中赤外 OPCPA では、LA-PPMgLN を用い波長 2.1 μm にてパルス幅 15 fs を平均出力 10 W と、この領域で世界最大出力を達成した。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 (THz) 波発生にも有利である。また、LA-PPMgLN を用いてピコ秒領域で mJ に至る狭線幅 THz 波発生も可能となった。マンレー・ローによる量子限界を超える効率である。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から、THz 波による電子加速までと幅広い展開が期待される。

B-1) 学術論文

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, "Polarity Inversion of Crystal Quartz Using a Quasi-Phase Matching Stamp," *Opt. Express* **28**, 6505–6510 (2020). DOI: 10.1364/OE.386991

F. CASSOURET, A. KAUSAS, V. YAHIA, G. AKA, P. LOISEAU and T. TAIRA, "High Peak-Power Near-MW Laser Pulses by Third Harmonic Generation at 355 nm in $\text{Ca}_5(\text{BO}_3)_3\text{F}$ Nonlinear Single Crystals," *Opt. Express* **28**, 10524–10530 (2020). DOI: 10.1364/OE.384281

O. SAITO, E. SEN, Y. OKABE, N. HIGUCHI, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, "Laser Wavelengths Suitable for Generating Ultrasonic Waves in Resin-Coated Carbon Fiber Composites," *ASME J. Nondestructive Evaluation* **3**, 031103 (11 pages) (2020). DOI: 10.1115/1.4046719

K. TAMURA, H. OHBA, M. SAEKI, T. TAGUCHI, H. H. LIM, T. TAIRA and I. WAKAIDA, "Development of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System Using a Ceramic Micro-Laser for Fiber-Optic Remote Analysis," *J. Nucl. Sci. Technol.* **57**(10), 1189–1198 (2020). DOI: 10.1080/00223131.2020.1776648

Y. SANO, "Quarter Century Development of Laser Peening without Coating," *Metals* **10**, 152 (11 pages) (2020). DOI: 10.3390/met10010152

Y. SANO, K. AKITA and T. SANO, "A Mechanism for Inducing Compressive Residual Stresses on a Surface by Laser Peening without Coating," *Metals* **10**, 816 (12 pages) (2020). DOI: 10.3390/met10060816

S. TOKITA, H. KOKAWA, S. KODAMA, Y. S. SATO, Y. SANO, Z. LI, K. FENG and Y. WU, “Suppression of Intergranular Corrosion by Surface Grain Boundary Engineering of 304 Austenitic Stainless Steel Using Laser Peening Plus Annealing,” *Mater. Today Commun.* **25**, 101572 (7 pages) (2020). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101572

鷺坂芳弘, 川崎泰介, **V. YAHIA**, 平等拓範, 佐野雄二, 「サブナノ秒マイクロチップレーザーによるレーザーピーンフォーミングの変形特性」, *塑性と加工 (日本塑性加工学会論文誌)* **62**, 8–13 (2021). DOI: 10.9773/sosei.62.8

Y. SATO and T. TAIRA, “Study on the Specific Heat of $Y_3Al_5O_{12}$ between 129 K and 573 K,” *Opt. Mater. Express* **11**, 551–558 (2021). DOI: 10.1364/OME.416480

B-2) 国際会議のプロシーディングス

H. H. LIM and T. TAIRA, “H>27 MW Peak Power Doughnut Mode Nd:YAG Microchip Laser,” *LASE, SPIE Photonics West 2020*, 11259-70 (2020).

T. KAWASAKI, V. YAHIA and T. TAIRA, “Sub-Ns Pulse Shaping of Microchip Laser Under Amplification,” *LASE, SPIE Photonics West 2020*, 11259-23 (2020).

Y. SATO and T. TAIRA, “Difference Between Experimental Value and Debye-Model in the Specific Heat of $Y_3Al_5O_{12}$,” *The 9th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2020), OPIC2020, ALPSp-02* (2020). (Online)

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics Toward Tiny Integrated Power Lasers,” *The 9th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2020), OPIC2020, ALPS5-02* (2020). (Online)

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Characterization of QPM Quartz Device Fabricated by a Stamp Method,” *The 9th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2020), OPIC2020, ALPS15-05* (2020). (Online)

H. OHBA, K. TAMURA, R. NAKANISHI, M. SAEKI, H.H. LIM, T. TAIRA, K. AKAOKA and I. WAKAIDA, “Rare Earth Elements Detection in Mixed Oxide Using a Fiber Optic LIBS with a Ceramic Micro-Laser,” *11th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS 2020)*, P2-10 (2020). (Online)

A. KAUSAS, R. ZHANG, X. ZHOU, Y. HONDA, M. YOSHIDA and T. TAIRA, “Room Temperature 2J Laser Amplifier with Direct Bonded DFC Chip,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, ATu2A.2* (2020). (Online)

T. TAIRA, “Microchip Lasers,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, JTu7A.1* (2020). (Online) (Tutorial)

H. H. LIM and T. TAIRA, “High-Brightness Unstable Cavity Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, JTh6A.9* (2020). (poster) (Online)

V. YAHIA and T. TAIRA, “Investigation on Gain Aperture as a Compact Tool for Spatial Beam Shaping,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, JTh6A.10* (2020). (poster) (Online)

K. TAKEYA, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Quantitative Evaluation of Birefringence of Quartz Crystal in Terahertz Region,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, JTh6A.20* (2020). (poster) (Online)

Y. SATO and T. TAIRA, “Specific Heat of $Y_3Al_5O_{12}$ Under Cryogenic and Room Temperature Conditions,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, JTh6A.21* (2020). (poster) (Online)

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics Toward Table-Top XFEL,” *Ceramic and Crystal Materials for Optics and Photonics-Session II, Materials Science & Technology 2020 (MS&T20)*, November 2-6 (2020). (Invited) (Online)

H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “Stamp Method for QPM Quartz Fabrication,” *Mid-Infrared Coherent Sources (MICS)*, MTu3C.1 (2020). (Online)

T. TAIRA, “Opening Remarks,” *LASE Plenary and Hot Topics I and II, SPIE Photonics West 2021*, 6–11 (2021). (Invited) (Online)

H. H. Lim and T. TAIRA, “Life-Time Evaluation of Monolithic >MW Peak Power Nd:YAG/Cr:YAG Ceramic Microchip Lasers,” *LASE, SPIE Photonics West 2021*, 11664-16 (2021). (Online)

B-3) 総説, 著書

佐藤庸一, 平等拓範, 「非等方性結晶の透明セラミックス化」, *レーザー研究* **47**, 442–447 (2019).

平等拓範, 「マイクロドメイン制御による小型集積パワーレーザー」, *協会誌セラミックス* **55**, 113–116 (2020).

平等拓範, 「レーザの開発と加工への応用展開」, *説苑, FORM TECH REVIEW 2019* **29**, 63–64 (2020).

大場弘則, 若井田育夫, 平等拓範, 「過酷環境下での遠隔レーザー分析技術」, *日本原子力学会誌* **62**, 263–267 (2020).

平等拓範, 「マイクロ固体フォトニクスによる小型集積レーザー——ビッグサイエンスから社会実装にわたるイノベーション“ジャイアント・マイクロフォトニクス”に向けて——」, *応用物理* **90**, 155–161 (2021).

H. H. LIM and T. TAIRA, “Life-Time Evaluation of Monolithic >MW Peak Power Nd:YAG/Cr:YAG Ceramic Microchip Lasers,” *Proc. of SPIE*, 116640L (6 pages) (2021). DOI: 10.1117/12.2578393

B-4) 招待講演

平等拓範, 「進化するレーザーと自動車・移動体応用」, レーザー学会学術講演会第40回年次大会, 仙台, 2020年1月.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics Toward Tiny Integrated Power Lasers,” The 9th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2020), OPIC2020, Yokohama (Japan) (Online), April 2020.

平等拓範, 「バーチャル見学会:プロモーションビデオと併用【SPring-8】→【SACLA】→【レーザー加速プラットフォーム】」, 光産業技術振興協会, 2020年度多元技術融合光プロセス研究会第2回研究交流会, オンライン開催, 2020年9月.

平等拓範, 「マイクロフォトニクスの自動車応用——点火, 加工, 計測など——」, 日本光学会, 第27回レーザーディスプレイ技術研究会, オンライン開催, 2020年9月.

平等拓範, 「レーザー科学と革新にかかる光源に関する考察」, 日本光学会, 光エレクトロニクス産学連携専門委員会, 第321回研究会「光エレクトロニクスの将来」, オンライン開催, 2020年10月.

T. TAIRA, “Microchip lasers,” OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2020, Online, October 2020. (Tutorial)

平等拓範, 「マイクロフォトニクスによるチップレーザーこれからの30年」, 光産業技術振興協会, 研究会設立30周年記念行事2020年度第3回光材料・応用技術研究会, オンライン開催, 2020年11月.

T. TAIRA, “Giant Micro-Photonics Toward Table-Top XFEL,” *Ceramic and Crystal Materials for Optics and Photonics-Session II, Materials Science & Technology 2020 (MS&T20)*, Online, November 2020.

平等拓範, 「マイクロチップ小型集積パワーレーザーの開発」, 第94回レーザ加工学会講演会, オンライン開催, 2020年11月.

平等拓範,「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」, 超高速光エレクトロニクス時限研究専門委員会, 超高速光エレクトロニクス (UFO) 研究会第5回研究会, オンライン開催, 2020年12月.

平等拓範,「ロボット適用マイクロフォトンクスによる小型集積レーザー」, レーザー学会学術講演会第41回年次大会, オンライン開催, 2021年1月.

平等拓範,「マイクロフォトンクスによるレーザー駆動電子加速光源」, レーザー学会学術講演会第41回年次大会, オンライン開催, 2021年1月.

吉田光宏, 張 勳, 周翔宇, 平等拓範, 石月秀貴, A. KAUSAS, 佐藤庸一, V. YAHIA, 辻 明宏,「マイクロフォトンクスを利用したKEKにおける高出力パルスレーザー開発・レーザー加速研究」, レーザー学会学術講演会第41回年次大会, オンライン開催, 2021年1月.

平等拓範,「国際会議Photonics West 2021 報告」, 光産業技術振興協会, 第4回光材料・応用技術研究会, オンライン開催, 2021年3月.

平等拓範,「マイクロチップレーザーの開発および展開」, 日本非破壊検査協会, 2020年度第2回先進超音波計測に関する萌芽技術研究会, オンライン開催, 2021年3月.

T. TAIRA, “Opening Remarks,” LASE Plenary and Hot Topics I and II, SPIE Photonics West 2021, Online, March 2021.

B-5) 特許出願

特願 2020-044709,「光発振器, 光発振器の設計方法およびレーザー装置」, 平等拓範, LIM, Hwan Hong (自然科学研究機構), 2020年.

特願 2021-008025,「光学素子, 光学装置, および, 光学素子の製造方法」, 平等拓範 (自然科学研究機構), 2021年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

レーザー学会研究会委員 (1999-).

光産業技術振興協会光材料・応用技術研究会幹事 (2004-).

レーザー学会評議員 (2005-).

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-).

米国光学会 The Optical Society (OSA) フェロー (2010-).

国際光工学会 The International Society for Optical Engineering (SPIE) (米国) フェロー (2012-).

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

米国電気電子学会 The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) フェロー (2014-).

レーザー学会「ユビキタス・パワーレーザー」技術専門委員会主査 (日本, 大阪府) (2018-2021).

科学技術交流財団「マイクロ固体フォトンクス」研究会座長 (日本, 豊田市) (2018-2020).

学会の組織委員等

SPIE Photonics West, LASE, 国際会議委員会共同議長 (米国, サンフランシスコ) (2020-2023).

Mid-Infrared Coherent Sources (MICS) 2020, テクニカル・プログラム委員会委員 (チェコ, プラハ) (2019-2020).

Pacific Rim Laser Damage 2020 (PLD2020), 国際会議国際委員会委員 (日本, 横浜) (2019-2020).

Advanced Solid State Laser Conference (ASSL'20), 国際会議プログラム委員会委員 (Materials Program Committee) (2020).

SPIE, SPIE Laser Award 委員 (米国, ベリンハム) (2020).

CLEO/Europe 2021, Solid-State Lasers, 国際会議分科委員 (ドイツ, ミュンヘン) (2020–2021).

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–).

日本学術振興会接合界面創成技術第 191 委員会委員 (2017–).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学, 「Micro Solid-State Photonics (1)(2)—Introduction of Lasers—」, 2020 年 6 月 1 日, 3 日.

光産業創成大学院大学, 客員教授, 2020 年 7 月–.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構 CREST 研究, 「ホログラム光刺激による神経回路再編の人為的創出」 (代表: 神戸大学和氣弘明), 平等拓範 (再委託) (2017 年–2022 年).

科学技術振興機構未来社会創造事業 (大規模プロジェクト型) 「レーザー駆動による量子ビーム加速器の開発と実証」 (代表: 公益財団法人高輝度光科学研究センター熊谷孝), 平等拓範 (再委託) (2017 年–2026 年).

文部科学省平成 30 年度科学技術試験研究委託事業 (Q-LEAP) 「先端レーザーイノベーション拠点「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」部門」, 「次世代アト秒レーザー光源と先端計測技術の開発」 (② a.10KHz 赤外 OPCPA 光源の開発), 再委託 (東京大学), 平等拓範 (2018 年–2027 年).

中小企業経営支援等対策費補助金 戦略的基盤技術高度化支援事業 (サポイン), 「狭隘部への適用が可能な可搬型レーザーピーニング装置の開発」 (事業管理機関: 公益財団法人名古屋産業科学研究所, 総括研究代表者: LAcubed), 平等拓範 (副総括研究代表者), (2020 年–2022 年).

安全保障技術研究推進制度, 「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」, 平等拓範 (2020 年–2024 年).

B-11) 産学連携

(株) コンボン研究所, 「マイクロ固体フォトンクスの基礎研究」, 平等拓範 (2020 年).

(株) 村田製作所, 「水晶波長変換デバイスの研究」, 平等拓範 (2020 年).

東海光学 (株), 「高出力密度レーザー材料に適した表面処理法の開発」, 平等拓範 (2020 年).

(株) ユニタック, 「超小型皮膚疾患用レーザー治療器の開発」, 平等拓範 (2020 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。一方, 極限的な粒子加速が期待されるレーザー加速では, 物質の性質を原子・分子レベ

ルで解明し、さらに化学反応などの超高速の動きを捉えることができ、広範な分野の最先端研究に利用される加速器、特にX線自由電子レーザー SACLA をトレーラーサイズにまで小型化できると期待される。しかし、その加速のための高強度レーザーが非常に大型であることが深刻な問題となり、マイクロ固体フォトニクスへの期待が高まっている。今後、レーザー加速による小型加速器の構築を目指すと共に、レーザー加速に資する先端レーザー科学を、別途、社会連携研究、小型集積レーザー (TILA, Tiny Integrated Laser) コンソーシアムにて製造、医療、環境・エネルギー問題などに展開し、基礎研究の推進が社会貢献に繋がることを検証して行きたい。

6-10 研究施設等

機器センター

湊 文 俊（主任研究員）（2020年6月1日着任）

兵藤 由美子（事務支援員）

A-1) 専門領域：表面界面科学，エネルギー変換，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 走査プローブ顕微鏡の高度化と物性・反応機構の解明
- b) 表面界面におけるエネルギー変換の機構解明
- c) 環境浄化反応の材料物性と反応機構解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 大気中，光照射状態，磁場印加状態，または高低温状態，高低湿状態，液中，電気化学反応中などの様々な反応環境において，表面や界面の形状，機械特性，電気特性，電子状態などを解析できる新しい走査プローブ顕微鏡を，杉本敏樹准教授，上田正技術職員らと共に，立ち上げ稼働させた。電極／電解液界面の解析のために，走査プローブ顕微鏡のカンチレバーの振動振幅や減衰信号などから界面分子分布や粘性を解析するシステムを構築した。また，高感度検出のために，周波数変調システムを導入し，光学系と組み合わせることで，光誘起の電子状態変化やナノ構造体の誘起力などを検出した。また，走査プローブ顕微鏡像から新しい情報を取り出す方法として，走査プローブ顕微鏡像の画像の特徴を認識し，抽出する方法を構築した。この技術を，得られた走査プローブ顕微鏡像に適用し，局所的な特徴を初めて明らかにすることに成功している。
- b) 本課題は，電極と電解質の界面の状態を解析し制御することで，エネルギー変換反応を促進させる方法を見出すことを目的としている。電極と電解液の界面には，空間電荷層や電気二重層など界面特有の状態が生成し，エネルギー変換反応に対して大きな影響を与えている。これらの界面の状態を解析し，界面設計することで反応を促進させる。本年度は，a)に記載した振動振幅や減衰信号などから界面の分子分布や粘性を解析するシステムを用いて，金属電極と電解液の界面の状態を解析した。また，電極表面で進行する電気化学反応量をマッピングし，電極表面組成や構造などの界面状態と反応量の相関を解析した。
- c) 東日本大震災によって被災した福島第一原子力発電所からは，大量の放射性汚染水が発生している。これまで吸着材を用いた除染作業が行われているが，より高性能かつ安価な材料の開発が強く望まれている。本研究では，開発を進める新しい吸着材について，材料表面や反応液との界面における構造，電子状態などの物性や反応機構を解析する。本研究は，信州大学，東北大学，Diamond Light Source（英国），The University of Sheffield（英国）との国際共同研究であり，日本原子力研究開発機構英知事業の国際協力型廃炉研究プログラム（日英）として2020年から開始している。本年度は，吸着材となる金属酸化物のナノ構造や電子状態が調製条件によって変化する様子を解析し，吸着性能との相関を明らかとした。また，吸着反応によって構造や電子状態が変化する様子を解析した。さらに，得られた顕微鏡やスペクトルデータの特徴解析による詳細な解析を進めている。

B-1) 学術論文

H. NAKANO, T. MATSUNAGA, T. MORI, K. NAKANISHI, Y. MORITA, K. IDE, K.-I. OKAZAKI, Y. ORIKASA, T. MINATO, K. YAMAMOTO, Z. OGUMI and Y. UCHIMOTO, “Fluoride-Ion Shuttle Battery with High Volumetric Energy Density,” *Chem. Mater.* **33**, 459–466 (2021). doi: 10.1021/acs.chemmater.0c04570

M. KAWASAKI, K.-I. MORIGAKI, G. KANO, H. NAKAMOTO, T. MINATO, R. TAKEMOTO, J. KAWAMURA, T. ABE and Z. OGUMI, “Lactone-Based Liquid Electrolytes for Fluoride Shuttle Batteries,” *J. Electrochem. Soc.* **168**, 010529 (10 pages) (2021). doi: 10.1149/1945-7111/abdaff

K. UMEDA, K. KOBAYASHI, T. MINATO and H. YAMADA, “Molecular-Scale Solvation Structures of Ionic Liquids on a Heterogeneously Charged Surface,” *J. Phys. Chem. Lett.* **19**, 8094–8099 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c02356

A. C. KUCUK, T. YAMANAKA, T. MINATO and T. ABE, “Influence of LiBOB as an Electrolyte Additive on the Performance of BiF₃/C for Fluoride Shuttle Batteries,” *J. Electrochem. Soc.* **167**, 120508 (2020). doi: 10.1149/1945-7111/abaa18

H. KONISHI, R. TAKEKAWA, T. MINATO, Z. OGUMI and T. ABE, “Effect of Anion Acceptor Added to the Electrolyte on the Electrochemical Performance of Bismuth(III) Fluoride in a Fluoride Shuttle Battery,” *Chem. Phys. Lett.* **755**, 137785 (5 pages) (2020). doi: 10.1016/j.cplett.2020.137785

K. UMEDA, K. KOBAYASHI, T. MINATO and H. YAMADA, “Atomic-Scale Three-Dimensional Local Solvation Structures of Ionic Liquids,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 1343–1348 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b03874

Y. TAKABAYASHI, K. KIMURA, S. KAWAUCHI, H. NAKAMOTO, H. KONISHI, A. C. KUCUK, T. MINATO, S. FUJINAMI, T. NAKATANI, H. KIUCHI, R. TAKEKAWA, T. ABE and K. HAYASHI, “X-Ray Total Scattering of Electrolytes in Liquid-Based Fluoride Shuttle Battery: Electrolyte Composition Dependence of the Low-Q Peak,” *Phys. Status Solidi B* **257**, 2000202 (6 pages) (2020). doi: 10.1002/pssb.202000202

H. KONISHI, T. MINATO, T. ABE and Z. OGUMI, “Electrochemical performance of BiF₃-BaF₂ Solid Solution with Orthorhombic, Hexagonal, and Cubic Phases on a Fluoride Shuttle Battery System,” *ChemistrySelect* **5**, 4943–4946 (2020). doi: 10.1002/slct.202000713

H. KONISHI, T. MINATO, T. ABE and Z. OGUMI, “Reactivity of the Electrolyte Anion Acceptor: An Important Factor in Achieving High Electrochemical Performance of a Lead (II) Fluoride Electrode in a Fluoride Shuttle Battery,” *J. Electroanal. Chem.* **871**, 114103 (2020). doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114103

B-3) 総説, 著書

湊 丈俊, 「走査プローブ顕微鏡による二酸化チタン表面の欠陥の物性解明と反応解析」, *触媒* **62**, 15–21 (2020).

B-4) 招待講演

T. MINATO, “Interface Analysis during the Energy Conversion by Scanning Probe Microscopy,” Asian International Symposium in the 101th Chemical Society of Japan Annual Meeting, International Symposium on Molecular Science Cosponsored by Japan Society for Molecular Science, online, March 2021.

T. MINATO, “Mechanism of Energy Conversion at Electrode/Electrolyte Interface in Rechargeable Batteries,” 28th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, online, December 2020.

T. MINATO, “Electrode/Electrolyte Interface in Rechargeable Battery,” Asian International Symposium in the 100th Chemical Society of Japan Annual Meeting, International Symposium on Molecular Science Cosponsored by Japan Society for Molecular Science, March 2020. (The meeting was cancelled by the influence of Covid-19 Coronavirus. The presentation was conducted.)

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会領域運営委員 (2019–2020).

学会の組織委員等

日本物理学会領域 10 格子欠陥・ナノ構造分科第 30 回格子欠陥フォーラム (分子研後援事業) 実行委員 (2020).

その他

出前授業「サイエンスセミナー『科学者の役割』」(岡崎市立六ッ美北中学校) (2020).

B-10) 競争的資金

日本原子力研究開発機構「英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業」, 「国際協力型廃炉研究プログラム」, 「革新的水質浄化剤の開発による環境問題低減化技術の開拓」(代表: 浅尾直樹(教授) 信大/日本, Joseph Hriljac (Science Group Leader) Diamond Light Source / 英), 湊 丈俊(分担) (2020年–2023年).

中村 敏 和 (チームリーダー)

B-1) 学術論文

- S. KITOU, T. TSUMURAYA, H. SAWAHATA, F. ISHII, K. HIRAKI, T. NAKAMURA, N. KATAYAMA and H. SAWA**, “Ambient Pressure Dirac Electron System in Quasi-Two-Dimensional Molecular Conductor α -(BETS)₂I₃,” *Phys. Rev. B* **103**, 035135 (8 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.035135
- E. ITO, S. TAKANO, T. NAKAMURA and T. TSUKUDA**, “Dimerization and Bonding of Icosahedral M@Au₁₂ (M = Pd, Pt) Superatoms,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **160**, 645–649 (2021). DOI: 10.1002/anie.202010342
- A. ROHWER, M. DRESSEL and T. NAKAMURA**, “Deuteration Effects on the Transport Properties of (TMTTF)₂X Salts,” *Crystals* **10**, 1085 (18 pages) (2020). DOI: 10.3390/cryst10121085
- S. KITOU, Y. HOSOGI, R. KITAURA, T. NAITO, T. NAKAMURA and H. SAWA**, “Direct Observation of Molecular Orbitals Using Synchrotron X-Ray Diffraction,” *Crystals* **10**, 998 (14 pages) (2020). DOI: 10.3390/cryst10110998
- H. HIRAI, S. TAKANO, T. NAKAMURA and T. TSUKUDA**, “Understanding Doping Effects on Electronic Structures of Gold Superatoms: A Case Study of Diphosphine-Protected M@Au₁₂ (M = Au, Pt, Ir),” *Inorg. Chem.* **59**, 17889–17895 (2020). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c00879
- S. KITOU, T. MANJO, N. KATAYAMA, T. SHISHIDOU, T. ARIMA, Y. TAGUCHI, Y. TOKURA, T. NAKAMURA, T. YOKOYAMA, K. SUGIMOTO and H. SAWA**, “Collapse of the Simple Localized 3d¹ Orbital Picture in Mott Insulator,” *Phys. Rev. Res.* **2**, 033503 (8 pages) (2020). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.2.033503
- K. GOTO, M. ASADA, T. NAKAMURA and F. TANI**, “Switching Photomechanical Response by Structural Phase Transition and Evaluating Responsivity from Relaxation,” *ChemPhotoChem* **4**, 1–73 (2020). DOI: 10.1002/cptc.201900269

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- T. NAKAMURA**, “Magnetic Resonance Investigation of One-dimensional Organic Conductors,” The 5th International Symposium of Quantum Beam Science (ISQBS), Ibaraki Univ. (Japan) and Online, November 2021.
- T. NAKAMURA**, “ESR Investigation of Functional Molecular Magnetic Materials,” Modern Development of Magnetic Resonance 2020, Zavoisky Physical-Technical Institute (Russia) and Online, September 2021.*

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

電子スピンスイエンズ学会代議員 (2018–).

学会の組織委員等

The 22nd Meeting of the International Society of Magnetic Resonance (ISMAR 2021), Osaka, Japan, Executive Committee, 実行委員 (2017–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

国立研究開発法人科学技術振興機構 創発的研究支援事業 外部専門家 (2020).

その他

「化学便覧 基礎編 改訂6版 日本化学会編集」, 篠原久典他(編), 丸善, 編集委員 (2020). ISBN 978-4-621-30521-8

鈴木 敏 泰 (チームリーダー)

B-1) 学術論文

T. INOUE, M. SHIBUTA, T. SUZUKI and A. NAKAJIMA, “Occupied and Unoccupied Levels of Half-Fluorinated and Perfluorinated Rubrene Thin Films Probed by One- and Two-Photon Photoemission,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 12409–12416 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c01162

計算科学研究センター（ネットワーク担当）

大野 人 侍（准教授）（1996年4月1日着任，2019年10月1日昇任）

A-1) 専門領域：情報科学，ネットワーク運用技術及びサイバーセキュリティ

A-2) 研究課題：

- a) ソフトウェアを用いたネットワークの自動制御
- b) ログ解析等によるネットワーク／サイバーセキュリティの自動最適化及び認証

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 次期 ORION（Okazaki Research Institutes Organization Network）である ORION2022 の構築に向け，Google Workspace 等のクラウドサービス利用を前提とした統合的なシステム開発を行っている。従来のようなファイアウォールの内側と外側といった境界の無いゼロトラスト環境下において運用管理性，利便性及び情報セキュリティをバランスさせるかが課題となっている。その中で認証と認可及び端末の健全性が最重要であり，これらの自動的な監視及び検証システム開発に取り組んでいる。現在は現行システムである ORION2017 上でプロトタイプを開発し評価を行っている。また，テレワーク環境構築と運用に関して研究会での発表を行っている。
- b) ORION2017 で基本的なセキュリティ対策は行っているが，複雑高度化する情報セキュリティに十分対応出来なくなってきた。そこで，昨年度整備されたシステムログの集中管理・解析基盤を用いた自動解析による定型業務フローの自動化に取り組んでいる。また，新たな認証システムの開発を行っている。

C) 研究活動の課題と展望

テレワーク及びGoogle Workspace 等のクラウドサービス利用拡大などによる境界の無いゼロトラスト環境への対応が課題となっている。さらに，近年いわゆるDXの推進など情報セキュリティとIT化，利便性の向上要求とのバランスをとり制御可能な体制構築が必須となっている。その為，ユーザや端末の認証と認可及び証跡がきわめて重要となると共にデータが生成処理されるユーザ端末の健全性確保が要求される。ORION2022構築に向け，クラウド等ORION外部のサービスを含んだ統合型ユーザ／端末管理・認証基盤の開発，現在のログ解析基盤を拡張発展させクラウド・ログを取り込みORIONとクラウドの一貫した取扱と分析を可能とする情報セキュリティ・インシデント対応基盤やそれらを統合し自動制御するシステムの開発が必要であり，現在ORION2022の仕様化と調達を行っている。今後は，ORION2022に向けたプロトタイプ開発，本番環境構築及び運用について詳細な検討と実施を行っていく。

技術課及び安全衛生管理室

B-1) 学術論文

- S. KOSUGI, N. SUZUKI, N. KUMAGAI, H. IWAYAMA, E. SHIGEMASA, F. KOIKE and Y. AZUMA**, “Dominance of Angular Momentum Exchange in the PCI Recapture of Photoelectrons Revealed by High Resolution Auger Electron Measurements of Kr,” *J. Phys. B* **52**, 245002 (6 pages) (2019).
- A. FERTÉ, J. PALAUDOUX, F. PENENT, H. IWAYAMA, E. SHIGEMASA, Y. HIKOSAKA, K. SOEJIMA, K. ITO, P. LABLANQUIE, R. TAÏEB and S. CARNIATO**, “Advanced Computation Method for Double Core Hole Spectra: Insight into the Nature of Intense Shake-up Satellites,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 4359–4366 (2020).
- M. NAGASAKA, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, “Microheterogeneity in Aqueous Acetonitrile Solution Probed by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 1259–1265 (2020).
- M. ITO, N. TOMIOKA, K. UESUGI, M. UESUGI, Y. KODAMA, I. SAKURAI, I. OKADA, T. OHIGASHI, H. YUZAWA, A. YAMAGUCHI, N. IMAE, Y. KAROUJI, N. SHIRAI, T. YADA and M. ABE**, “The Universal Sample Holders of Microanalytical Instruments of FIB, TEM, NanoSIMS, and STXM-NEXAFS for the Coordinated Analysis of Extraterrestrial Materials,” *Earth, Planets Space* **72**, 133 (11 pages) (2020).
- T. SAISOPA, K. KLAIPHET, P. SONGSIRIRITTHIGUL, W. POKAPANICH, S. TANGSUKWORAKHUN, C. SONGSIRIRITTHIGUL, C. SAIYASOMBAT, Y. RATTANACHAI, H. YUZAWA, N. KOSUGI and D. CÉOLIN**, “Investigation of Solvated Calcium Dication Structure in Pure Water, Methanol, and Ethanol Solutions by Means of K and L_{2,3}-Edges X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **244**, 146984 (6 pages) (2020).
- T. OHIGASHI, H. YUZAWA and N. KOSUGI**, “A Low-Pass Filtering Fresnel Zone Plate for Soft X-Ray Microscopic Analysis down to the Lithium K-Edge Region,” *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 103110 (5 pages) (2020).
- S. TSUNEKAWA, F. YAMAMOTO, K.-H. WANG, M. NAGASAKA, H. YUZAWA, S. TAKAKUSAGI, H. KONDOH, K. ASAKURA, T. KAWAI and M. YOSHIDA**, “Operando Observations of a Manganese Oxide Electrocatalyst for Water Oxidation Using Hard/Tender/Soft X-Ray Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* **124**, 23611–23618 (2020).
- K. FUJIMORI, M. KITAURA, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO, H. ZEN, S. WATANABE, K. KAMADA, Y. OKANO, M. KATOH, M. HOSAKA, J. YAMAZAKI, T. HIRADE, Y. KOBAYASHI and A. OHNISHI**, “Visualizing Cation Vacancies in Ce:Gd₃Al₂Ga₃O₁₂ Scintillators by Gamma-Ray-Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy,” *Appl. Phys. Express* **13**, 085505 (4 pages) (2020).
- F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. YANO, E. NAKAMURA, K. TANAKA, S. SUGA and S. KERA**, “Photoelectron Momentum Microscope at BL6U of UVSOR-III Synchrotron,” *J. J. Appl. Phys.* **59**, 067001 (9 pages) (2020).
- F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, T. UEBA, T. HORIGOME, H. YAMANE, K. TANAKA, S. KERA and N. KOSUGI**, “Bulk and Surface Band Dispersion Mapping of the Au(111) Surface by Acceptance-Cone Tunable PES System,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **18**, 18–23 (2020).

B-6) 受賞, 表彰

近藤聖彦, 日本化学会化学技術有功賞 (2020).

堀米利夫, 第7回日本放射光学会功労報賞 (2020).

藤原基靖, ナノテクノロジープラットフォーム令和元年度技術支援貢献賞 (2020).

浅田瑞枝, ナノテクノロジープラットフォーム令和元年度技術支援貢献賞 (2020).

伊木志成子, ナノテクノロジープラットフォーム令和元年度技術支援貢献賞 (2020).

中村永研, 日本化学会化学技術有功賞 (2021).

B-8) 大学での講義, 客員

繁政英治, 新潟大学大学院自然環境科学科, 自然環境科学集中講義「原子分子物理学1」, 2020年12月22日-24日.

岡野泰彬, 中部大学非常勤講師, 「力学」, 2020年春期, 「基礎電磁気学」, 2020年秋期.