

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」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による研究、分子研の共同利用の施設や設備の高度な利用を目指す、クロスアポイントメントによる研究人事、さらに、各研究領域の研究を発展的に展開することを目指すクロスアポイントメントによる研究を開始した。「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36機関の会員とともに研究を推進している。

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
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
2020.9. ～ 2021.9.	2021	271	52

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させ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兼任），信定克幸（准教授，理論・計算分子科学研究領域からの兼任）

(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兼任），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兼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（繊維計測研究部門）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した。

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。

繊細計測研究部門

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。また更に感度を向上させる試み、波長範囲を拡張する試みを行っている。
- 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た。その起源を解析する中で、光トラッピングに関する従来知られている機構では説明困難な部分が見いだされ、理論解析を進めている。

B-1) 学術論文

S. MATOBA, C. KANZAKI, K. YAMASHITA, T. KUSUKAWA, G. FUKUHARA, T. OKADA, T. NARUSHIMA, H. OKAMOTO and M. NUMATA, “Directional Supramolecular Polymerization in a Dynamic Microsolution: A Linearly Moving Polymer’s End Striking Monomers,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**(23), 8731–8746 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c02644

B-2) 国際会議のプロシーディングス

J. YAMANISHI, H.-Y. AHN, S. HASHIYADA and H. OKAMOTO, “Optical Gradient Force on Chiral Nanoparticles,” *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering* **11522**, 115220E (2020). DOI: 10.1117/12.2573513

J. YAMANISHI, H.-Y. AHN, S. HASHIYADA, K. T. NAM and H. OKAMOTO, “Optical Gradient Force on Gold Chiral Nanoparticles,” *Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering* **11926**, 119260K (2021). DOI: 10.1117/12.2616111

H. OKAMOTO, “Chemical and Mechanical Dissymmetries in Chiral Plasmonic Interactions,” *2021 IEEE Research and Applications of Photonics in Defense Conference (RAPID)*, **2021**, WE4.3 (2021). DOI: 10.1109/RAPID51799.2021.9521413

B-3) 総説, 著書

岡本裕巳, 「キラル光学効果(光学活性)の常識と常識はずれ 初心者による, 初心者のための(Conventional and Unconventional View of Chiro-Optical Effects (Optical Activity)—for beginners, by a beginner)」, *Mol. Sci.* **15**, A0119 (2021). DOI: 10.3175/molsci.15.A0119 (in Japanese)

Y. CHEN, W. DU, Q. ZHANG, O. ÁVALOS-OVANDO, J. WU, Q.-H. XU, N. LIU, H. OKAMOTO, A. O. GOVOROV, Q. XIONG and C.-W. QIU, “Multidimensional Nanoscopic Chiroptics,” *Nat. Rev. Phys.* **4**, 113–124 (2021). DOI: 10.1038/s42254-021-00391-6

岡本裕巳, 「光圧における非線形光学現象」, 「光圧 物質制御のための新しい光利用」, 石原 一, 芦田昌明 編, 朝倉書店, 138–146 (2021). ISBN: 978-4-254-13139-0

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

H. OKAMOTO, “Chiral Near-Field Properties of Plasmonic Nanomaterials: Imaging and Functions,” The 11th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics (META 2021), Warsaw (Poland) (online), September 2021.*

H. OKAMOTO, “Chemical and Mechanical Dissymmetries in Chiral Plasmonic Interactions,” The 2021 IEEE Research and Applications of Photonics in Defense Conference (RAPID), Florida (USA) (online), August 2021.

H. OKAMOTO, “Chemical and Mechanical Dissymmetries in Chiral Interaction of Plasmonic Materials,” 11th Asian Photochemistry Conference (APC2021), Daejeon (Korea) (online), November 2021.

岡本裕巳, 「キラルな光-物質相互作用の計測, 化学効果, 力学効果」, *Molecular Chirality* 2021, 東広島, 2021年11月.

H. OKAMOTO, S. HASHIYADA, K. Q. LE and T. NARUSHIMA, “Imaging chiral plasmons and chiral near-field interactions,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (USA) (online), December 2021.

H. OKAMOTO, J. YAMANISHI, H.-Y. AHN, S. HASHIYADA and K. T. NAM, “Chiral field effects in optical manipulation,” *Pacifichem 2021*, Honolulu (USA) (online), December 2021.

B-5) 特許出願

国際出願

2021-029181,「円偏光照射器, 分析装置及び顕微鏡」, 岡本裕巳, 成島哲也(自然科学研究機構), 2022 年.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

プラズモニク化学研究会副会長 (2020-).

学会の組織委員等

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

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学術会議会員 (2020-), 同化学委員会幹事 (2020-), 同化学委員会物理化学・生物物理化学分科会委員長 (2020-), 同化学委員会分析化学分科会世話人 (2020-).

その他

自然科学研究機構教育研究評議員 (2016-).

日本表面真空学会出版委員 (2014-). (成島哲也)

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-2022 年).

科研費基盤研究(A),「高精度円偏光二色性イメージングによるキラリティ時空間構造の可視化」, 岡本裕巳 (2021 年-).

科研費挑戦的研究(萌芽),「キラルな光によるプラズモン物質の不斉誘起」, 岡本裕巳 (2021 年-).

新分野創成センター先端光科学研究分野共同研究プロジェクト,「キラル物質が示す円二色性のイメージング分析と微視的な起源構造解析」, 成島哲也 (2021 年).

新分野創成センター先端光科学研究分野共同研究プロジェクト,「光誘起力顕微鏡によるナノスケールでの光学キラリティの観測」, 山西絢介 (2021 年).

アストロバイオロジーセンタープロジェクト研究,「星間塵ナノ微粒子のナノ光科学に基づくホモキラリティ発現に関する研究」, 成島哲也 (2020 年-2021 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,「ナノスケールでの局所光学キラリティ顕微技術の確立と生体分子のキラリティ構造解析」, 山西絢介 (2021 年).

科研費基盤研究(B),「スピン流駆動型アインシュタイン・ドハース効果の理論構築と実証実験研究」(代表:松尾 衛), 成島哲也(研究分担者) (2010 年-2022 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。円二色性顕微鏡の開発で企業との協力も視野に入れている。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、まもなく成果を公表する予定である。

広帯域相関計測解析研究部門

熊谷 崇（准教授）（2021 年 4 月 1 日着任）

西田 純（助教）

伊藤 敦子（事務支援員）

A-1) 専門領域：物理化学，表面科学，近接場分光

A-2) 研究課題：超短光パルスの研究

- a) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用したプラズモニックナノ接合における物理化学現象の素過程解明
- b) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した原子スケールの時空間極限における分光の開発
- c) 超高速・超広帯域近接場光顕微鏡を応用した多次元・多変数ナノスケール分光の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) プラズモニックナノ接合では局在表面プラズモン共鳴の励起を介して強く局在化したナノスケールの光を発生させることができる。この強く局在化した光の性質とそれによって引き起こされる現象の微視的機構について低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した極微分光によって調べている。
- b) 低温フォトン走査トンネル顕微鏡のプラズモニック接合に発生する強く局在化した光を原子スケールで操る技術を開発し、極限空間における極微分光についての研究を行っている。さらに超短パルスレーザーと組み合わせることにより時空間極限における究極的な分光の開発を目指している。現在は低次元物質におけるフォノンダイナミクスを原子スケールで直接観測する研究に取り組んでいる。この研究課題は科研費帰国発展研究に採択されている内容である。
- c) 原子間力顕微鏡に基づいた非開口型近接場光顕微分光を超高速・超広帯域のパルスレーザーと組み合わせた多次元・多変数ナノスケール分光の開発を行っている。この新しい先端計測によって重要な電子・光学材料の構造，物性そして機能を解明する研究へと展開していくことを目指している。これは分子科学研究所への着任に伴い新しく開始した研究課題であり，JST 創発的研究支援事業に採択されている内容である。

B-1) 学術論文

S. LIU, A. HAMMUD, M. WOLF and T. KUMAGAI, “Anti-Stokes Light Scattering Mediated by Electron Transfer Across a Biased Plasmonic Nanojunction,” *ACS Photonics* **8**(9), 2610–2617 (2021). DOI: 10.1021/acsphotonics.1c00402.

S. LIU, A. HAMMUD, M. WOLF and T. KUMAGAI, “Atomic Point Contact Raman Spectroscopy of a Si(111)-7×7 Surface,” *Nano Lett.* **21**(9), 4057–4061 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c00998

B. CIRERA, Y. LITMAN, C. LIN, A. AKKOUSH, A. HAMMUD, M. WOLF, M. ROSSI and T. KUMAGAI, “Charge Transfer-Mediated Dramatic Enhancement of Raman Scattering upon Molecular Point Contact Formation,” *Nano Lett.* **22**(6), 2170–2176 (2022). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c02626

B-2) 国際会議のプロシーディングス

M. MÜLLER, N. MARTÍN SABANÉS, F. SCHULZ, F. KRECINIC, T. KUMAGAI, T. KAMPFRATH and M. WOLF,
“Quantitative Sampling of Femtosecond THz Voltage Pulses and Hot Electron Dynamics in an STM Junction,” *CLEO: QELS–Fundamental Science*, FTh4L.4 (2021). DOI: 10.1364/CLEO_QELS.2021.FTh4L.4

B-4) 招待講演

熊谷 崇, 「原子スケールの光による分光に向けて」, ナノプローブテクノロジー第 167 委員会第 97 回研究会, オンライン開催, 2021 年 4 月.

熊谷 崇, “Direct observation of plasmon-enhanced single-molecule tautomerization Session: Electron- and Photon-Driven Chemical Reactions at Surfaces,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), 2021 年 12 月.

熊谷 崇, “Atomic-Scale Optical Spectroscopy in Plasmonic Scanning Tunneling Microscope Junctions,” The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9), オンライン開催, 2021 年 12 月.

熊谷 崇, 「原子スケールの極微分光」, 第 15 回日本化学連合シンポジウム「持続可能な社会構築のための見分ける化学, 分ける化学」, オンライン開催, 2022 年 3 月.

熊谷 崇, 「原子スケールの極微分光」, 物性研究所短期研究会「機能的走査プローブ顕微鏡の新展開」, オンライン開催, 2022 年 3 月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

1st IMS-FHI Symposium (オンライン開催) (2021/7/12-13) 「Emerging Techniques of Scanning Probe Microscopy」, Organizer (Chair) (2021).

B-8) 大学での講義, 客員

北海道大学, 客員准教授, 2020 年 4 月–.

B-10) 競争的資金

科研費国際共同研究加速基金 (帰国発展研究), 「時間分解探針増強ラマン分光による時空間極限における原子層物質のフォノン計測」, 熊谷 崇 (2021 年–2023 年).

科学技術振興機構創発的研究支援事業, 「時空間極限における革新的光科学の創出」, 熊谷 崇 (2021 年–2027 年).

C) 研究活動の課題と展望

分子科学研究所の着任に伴い新しく開始した研究課題, 「低温フォトン走査トンネル顕微鏡を応用した原子スケールの時空間極限における分光の開発」および「超高速・超広帯域近接場原子間力顕微鏡を応用した多次元・多変数ナノスケール分光の開発」を推進していく。これらの研究課題は科研費帰国発展研究および JST 創発的研究支援事業に採択されており, 加速的に研究を進められると期待している。走査プローブ顕微鏡を基軸とした極限計測技術を研

究室の柱として物理化学，分子科学，そしてナノ科学にまたがる学際領域の形成，革新的な光科学・光技術の創出を目指した基礎研究を展開していきたいと考えている。また，マックス・プランク協会フリッツ・ハーバー研究所（ベルリン，ドイツ）と2021年に締結した研究協力協定に基づいた国際的な共同研究や学術交流についても積極的に推進していきたいと考えている。

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）、併任PIが6名（斉藤教授、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。

2021年度の特筆すべき研究成果として、ヘテロヘリセン誘導体のキラリティーと電子的性質に関する共同研究（山本グループ）が科学雑誌「*Journal of Physical Chemistry Letters*」誌に掲載された。その他、階層分子システム解析研究部門からは、概細胞のタンパク質品質管理機構に関する共同研究成果が「*Structure*」誌に（秋山グループ）、主鎖構造「歪み」を考慮したタンパク質構造の人工設計に関する共同研究成果が「*Nature Communications*」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だ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（派遣））

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) シアノバクテリアをモデル系とした概日時計研究に取り組み，独自性の高い数々の研究（Furuike *et al.*, *bioRxiv* doi: 10.1101/2021.08.30.457330, Furuike *et al.*, *bioRxiv* doi: 10.1101/2021.08.20.457041, Ito-miwa *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 20926–20931 (2020); Mukaiyama *et al.*, *Sci. Rep.* **8**, 8803 (2018); Abe *et al.*, *Science* **349**, 312–316 (2015); Murayama *et al.*, *EMBO J.* **30**, 68–78 (2011); Akiyama *et al.*, *Mol. Cell* **29**, 703–716 (2008)）や国際基調講演（ELSI Symposium 2020; V-WCC 2019）をとおして，「概日時計システムの周波数特性が，ごく限られた種類の構成因子にエンコードされている」という新概念を提示した（日本学術振興会賞 (2016)；文部科学大臣表彰若手科学者賞 (2008)；日本生物物理学会若手奨励賞 (2007)；2006 SAS Young Scientist Prize from IUCr）。

その間，複数の研究プロジェクト（さががけ研究 [2005～2008 年度]，若手研究 (A) [2010～2012 年度]，基盤研究 (B) [2013～2015 年度]，基盤研究 (S) [2017～2021] 等）で代表者を務め，国内外の研究コミュニティの拡大に尽力するとともに（S. Akiyama, *Circadian Rhythms in Bacteria and Microbiomes*, 137–145 (2021); S. Akiyama, *Biophys. Rev.* **12**, 237–243 (2020); Mukaiyama *et al.*, *Biol. Rhythms* 29–34 (2019); Akiyama *et al.*, *Biol. Clocks*, 73–77 (2017); S. Akiyama, *Cell. Mol. Life. Sci.* **69**, 2147–2160 (2012)），直近では以下に詳述する波及効果の高い成果（4 件）を輩出してきた。

一つ目は，KaiC に隠されたアロステリック制御の解明である（Furuike *et al.*, *bioRxiv* doi: 10.1101/2021.08.30.457330）。複雑多様なアロステリック制御は細胞機能に振動現象をもたらす非線形性の源であるため，時計タンパク質のアロステリック構造転移を解明するための努力が続けられてきた。しかし，これまでに報告されている KaiC の全構造は，リン酸化修飾の有無に依らず構造が同一であり，概日リズムを駆動するアロステリーについては理解が進んでいなかった。我々は，S431 と T432 のリン酸化修飾サイクルを網羅する 4 つの異なる状態の KaiC を結晶化し，検出された複雑多様なアロステリーを詳細に分析することで，KaiC の振動性に必須となる最小単位のアロステリーを特定した。

二つ目は、KaiC の温度補償性に関する成果である (Furuike *et al.*, *bioRxiv* doi: 10.1101/2021.08.20.457041)。時計タンパク質は、酵素活性を生理的な温度範囲で一定に保つ温度補償能を有する。他方、酵素を構成するアミノ酸は高温でより頻繁に揺らぎ、それに伴って酵素活性が上昇する傾向が一般的にみられる。よって、温度補償能を有する概日時計タンパク質のダイナミクスが特殊な制御を受けている可能性があるが、それを実験的に証明した例は皆無である。我々は、温度補償型 ATPase である KaiC のダイナミクスに及ぼす温度の影響を中性子準弾性散乱法で精査した。その結果、KaiC が揺らぎを利用しつつ、高温下で C1-ATPase 活性が上昇しないように自律制御していることが明らかとなった。酵素が自らの活性を高めるためだけでなく、恒常性を実現する自律的手段として揺らぎを積極的に利用していることを示す独自性の高い研究成果である。

三つ目は、超短周期 (0.6 d = 15 h) から超長周期 (6.6 d = 158 h) にわたる多様なリズムを表出せしめる同一サイト (Y402) 点変異群の発見である (Ito-miwa *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117**, 20926–20931 (2020))。温度補償された 600% に及ぶ周期長変化を説明する発振モデルは皆無であり、本発見を機に、既存モデルの根本的な書き換えを迫られるであろう。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ている。

四つ目は、概日時計の絶対的な遅さの起源解明である (Abe *et al.*, *Science* **349**, 312–316 (2015))。概日時計は、ゆっくりとした秩序ある細胞ダイナミクスを生み出すが、高速で動く生体高分子で構成されているため、全体としての遅さの原因は不明であった。我々は、周期を規定する C1-ATPase の遅さが、加水分解に用いられる水分子の隔離や、高い活性化エネルギーを有するペプチド異性化に起因していることを解明した。本成果は国内外の化学誌 (ChemistryWorld June 2015, 現代化学 2015)、専門家評価コメント (<http://smc-japan.org/?p=4072>)、国内の新聞記事 (毎日新聞、日本経済新聞) 等で取り上げられ、学術的な新規性が世界的に高く評価されている。

それ以外にも、名古屋大学卓越大学院プログラム (トランスフォーマティブ化学生命融合研究大学院プログラム) との連携活動として、同大学農学部吉村崇教授らとの共同研究を実施して成果を取りまとめた (Maruyama *et al.*, *bioRxiv* doi: 10.1101/2021.09.15.460533)。

- 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 (M. Okumura *et al.* *Structure*)。

B-1) 学術論文

M. OKUMURA, S. KANEMURA, M. MATSUSAKI, M. KINOSHITA, T. SAIO, D. ITO, C. HIRAYAMA, H. KUMETA, M. WATABE, Y. AMAGAI, Y.-H. LEE, S. AKIYAMA and K. INABA, “A Unique Leucine-Valine Adhesive Motif Supports Structure and Function of Protein Disulfide Isomerase P5 via Dimerization,” *Structure* **29**(12), 1357–1370.e6 (2021). DOI: 10.1016/j.str.2021.03.016

M. MARUYAMA, Y. FURUKAWA, M. KINOSHITA, A. MUKAIYAMA, S. AKIYAMA and T. YOSHIMURA, “Adenylate Kinase 1 Overexpression Increases Locomotor Activity in Medaka Fish,” *PLoS One* **17**(1), e0257967 (10 pages) (2022). DOI: 10.1371/journal.pone.0257967

B-3) 総説, 著書

S. AKIYAMA and H. KAMIKUBO, “Beyond Multi-Disciplinary and Cross-Scale Analyses of the Cyanobacterial Circadian Clock System,” *Biophysics and Physicobiology* **18**, 267–268 (2021). DOI: 10.2142/biophysico.bppb-v18.031

S. AKIYAMA, “Reasons for Seeking Information on the Molecular Structure and Dynamics of Circadian Clock Components in Cyanobacteria,” in *Circadian Rhythms in Bacteria and Microbiomes*, 137–145 (2021). DOI: 10.1007/978-3-030-72158-9_8

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

秋山修志, 「KaiC 反応サイクルの複雑多様性と単純化」, 2021 年度 iBIX-JAXA-KEK 物構研-QST 合同タンパク質研究会, オンライン開催, 2022 年 2 月.

S. AKIYAMA, “Screening and Characterization of Temperature-dependent Circadian Clock Mutants in Cyanobacteria,” 5th Asian Forum on Chronobiology, Kaifeng (China) (online/hybrid), July 2021.*

秋山修志, 「Cyanobacterial circadian clock system through the chemistry of rhythm, structure, and evolutionary diversity」, バイオ単分子研究会, オンライン開催, March 2021.*

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 (2019–2021.6).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

日本学会会議連携会員 (2020.10–).

SPRING-8 長期利用分科会委員 (2019–).

学会誌編集委員

Biophysics and Physicobiology, Editorial Board Members (2021–).

B-10) 競争的資金

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) 回転対称多量体タンパク質のデザイン；多くのタンパク質は3次構造を形成した後に4次構造を形成することで機能を発現する。これまでにデザイン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ることで，多様な形状の新規回転対称多量体をデザインする技術を開発する。これまでに開発した技術を用いてデザインしたタンパク質のひとつが，6量体を形成していることを示唆する結果を得ている。
- c) ヘム結合タンパク質のデザイン；これまでにデザイン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う。特に，ヘム結合タンパク質を例として研究を行っている。これまでにデザインしたタンパク質を，3量体のコイルドコイルを形成する α ヘリックスのNC末端それぞれに連結させることで，連結したドメイン間に小分子結合サイトが形成されるか計算機シミュレーションを行い調べている。
- 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) 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た。また、V-ATPase の非触媒活性部位に、ヌクレオチド結合サイトを設計することで、V-ATPase に新規アロステリック機構を付与し、V-ATPase の回転を加速することに成功した。
- f) 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、重要な創薬ターゲットである GPCR のうちアデノシン A_{2A} 受容体について、状態選択的に安定化することに成功した。また、PET 製品のバイオリサイクルに重要な PET 分解酵素の安定化に成功した。
- g) α ヘリカルタンパク質構造のゼロからのデザイン; 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し、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 18 種を明らかにした。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。これらのうち5つの異なる形状の α ヘリカルタンパク質をデザインしたところ、NMR で決定された構造は計算機モデルとよく一致していた。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 300 種類、配列 7350 種類の大量のデザイン配列を作り出した。
- h) 自然界に存在しないトポロジーのデザイン: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を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、これらの謎に迫った。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。次に、これら新規トポロジーを持つタンパク質のデザインを行ったところ、8個全てのトポロジーについてデザインに成功した。これらの結果は、8個の新規トポロジーは偶然生物が見つけ出していなかったことを示す。

B-1) 学術論文

N. KOGA, R. KOGA, G. LIU, J. CASTELLANOS, G. T. MONTELLIONE and D. BAKER, “Role of Backbone Strain in De Novo Design of Complex α/β Protein Structures,” *Nat. Commun.* **12**(1), 3921 (12 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-24050-7

A. NAKAMURA, N. KOBAYASHI, N. KOGA and R. IINO, “Positive Charge Introduction on the Surface of Thermostabilized PET Hydrolase Facilitates PET Binding and Degradation,” *ACS Catal.* **11**(14), 8550–8564 (2021). DOI: 10.1021/acscatal.1c01204

K. SAKUMA, N. KOBAYASHI, T. SUGIKI, T. NAGASHIMA, T. FUJIWARA, K. SUZUKI, N. KOBAYASHI, T. MURATA, T. KOSUGI, R. KOGA and N. KOGA, “Design of Complicated All- α Protein Structures,” *bioRxiv* 2021.07.14.449347 (2021). DOI: 10.1101/2021.07.14.449347

S. MINAMI, N. KOBAYASHI, T. SUGIKI, T. NAGASHIMA, T. FUJIWARA, R. KOGA, G. CHIKENJI and N. KOGA, “Exploration of Novel $\alpha\beta$ -Protein Folds through De Novo Design,” *bioRxiv* 2021.08.06.455475 (2021). DOI: 10.1101/2021.08.06.455475

H. MURATA, H. IMAKAWA, N. KOGA and G. CHIKENJI, “The Register Shift Rules for $\beta\alpha\beta$ -Motifs for De Novo Protein Design,” *PloS One* **16(8)**, e0256895 (24 pages) (2021). DOI: 10.1371/journal.pone.0256895

M. MITSUMOTO, K. SUGAYA, K. KAZAMA, R. NAKANO, T. KOSUGI, T. MURATA and N. KOGA, “State-Targeting Stabilization of Adenosine A_{2A} Receptor by Fusing a Custom-Made De Novo Designed α -Helical Protein,” *Int. J. Mol. Sci.* **22(23)**, 12906 (13 pages) (2021). DOI: 10.3390/ijms222312906

B-3) 総説, 著書

古賀理恵, 古賀信康, 「タンパク質の合理設計技術開発」, *化学と工業*, **74(8)**, 576–587 (2021).

B-4) 招待講演

古賀信康, 「合理設計による新規タンパク質配列空間の探索」, Cell Biology Center Colloquium, 東京工業大学, オンライン開催, 2021年10月.

古賀信康, 「Exploration of novel protein structures by de novo design」, OIST Mini Symposium “New Protein by Evolution and Engineering,” オンライン開催, 2021年11月.

古賀信康, 「自然に観測されないトポロジーを持つタンパク質の人工設計」, 第4回ExCELLSシンポジウム, オンライン開催, 2021年12月.

古賀信康, 「整合性原理と新規タンパク質デザイン」, 自然科学研究機構計算科学研究センタースーパーコンピュータワークショップ2021「生体分子の構造・機能・デザインの計算科学」, オンライン開催, 2022年1月.

古賀信康, 「創って理解する 生命現象をつかさどる分子「タンパク質」」, 第33回自然科学研究機構シンポジウム「宇宙と、分子と、私たち」, オンライン開催, 2022年3月.

B-6) 受賞, 表彰

小杉貴洋, 日本蛋白質科学会若手奨励賞優秀賞 (2021).

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 (2015–2022).

学会誌編集委員

生物物理学会誌2022年度編集委員 (2022–).

B-8) 大学での講義, 客員

東京大学大学院, 集中講義「タンパク質分子の基礎から合理設計まで」, 2021年10月25日-26日.

B-9) 学位授与

三本齊也, 「State-selective stabilization of adenosine A2A receptor by de novo design of protein structures」, 2022年3月, 博士(理学).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「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, 「人工設計タンパク質を多量体化することでヘム結合部位を創る」, 小杉貴洋 (2021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, 「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).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト, 「タンパク質機能制御技術を用いた細胞生物学の創出」, 小杉貴洋 (2021年-2022年).

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: 中島健一郎), 古賀信康 (連携研究者) (2018年-2021年).

B-11) 産学連携

キリンホールディングス(株), 「PET 分解酵素の開発」, 古賀信康, 飯野亮太, 中村彰彦 (2022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, これらの技術を用いて機能タンパク質を設計するとともに, 設計したタンパク質構造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。

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) 超高速ラマン分光による機能性複雑分子の構造・ダイナミクスの研究
- b) 極限時間分解分光計測のための先端光源開発
- c) 電子状態間遷移を生き残る振動コヒーレンスの起源の解明

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こと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。今年度は蛍光タンパク質の発光特性を決定づけるフェムト秒構造ダイナミクスについて報告した。LSSmOrange はオレンジ色の蛍光を発する，マルチカラーバイオイメージングに広く用いられる蛍光タンパク質である。LSSmOrange の蛍光は発色団が励起状態で起こす超高速プロトン移動反応に由来するが，そのダイナミクスは複数の時定数を含むなど極めて複雑であり，より高い機能を有する蛍光タンパク質創製のためにその機構の解明が望まれていた。我々は時間分解インパルス誘導ラマン分光法を用いフェムト秒スケールで起こる構造変化を追跡し，この複数の時定数が *trans* と *cis*，2つの異なる発色団の異性体に由来することを突き止め，この構造異性によってプロトン移動の速度が一桁も異なることを明らかにした。得られた知見はより明るい蛍光タンパク質のデザインに重要な指針を与えると期待される。
- b) 化学反応の本質的な理解には，反応に伴う分子の電子状態や構造の変化を可能な限り高い時間分解能をもって時々刻々観測することが必要とされる。我々は独自の極短パルス光源を開発し，これに基づく先端的な超高速分光・非線形分光法を駆使することで，従来の方法論では得られない化学反応の描像に迫ろうとしている。本年度は，極限的な時間分解能による超高速分光・非線形分光計測を実現するための，広帯域波長可変極短パルス光源の開発に取り組んだ。Yb レーザー再生増幅器をベースとし，自己位相変調，光パラメトリック増幅など，様々な非線形光学過程を用いる事で紫外～近赤外領域（300–1400 nm）において波長可変なサブ 10 fs パルス光の発生に成功した。また，最短パルスとして近紫外–近赤外領域に渡るサブ 2 サイクル（~4.5 fs）パルスを得た。今回開発した広帯域波長可変極短パルス光源を用いることで，今後多様な分子系の超高速ダイナミクスやコヒーレント現象の観測と解明が可能になると期待される。
- c) 近年，視覚の初期過程をはじめとする様々な超高速光化学過程が，その前後で特定の分子振動の位相が保たれるコヒーレントな過程であることが提案されている。これら電子状態間遷移を生き残る振動コヒーレンスは，円錐公差を形成する振動モードなどに関する重要な知見を与えうることから大きな注目を集めるが，その真偽は明らかではない。我々は，振動コヒーレントな過程であると提案されている一重項励起子分裂過程に着目し，その実験的な検証に取り組んだ。TIPS-pentacene 薄膜の 10 fs 時間分解ポンプ–プローブ測定を行ったところ，80 fs で起こる一重項励起子分裂，さらに一重項励起子分裂により生じる三重項状態に由来すると思われる振動コヒーレンスが観測され，一重

項励起子分裂過程が振動コヒーレントな過程であることが示唆された。この観測をより詳細に検証すべく、三重項状態生成過程を選択的に追跡するフェムト秒時間分解振動分光測定を進めている。

B-1) 学術論文

P. KUMAR, E. FRON, H. HOSOI, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, H. MIZUNO and T. TAHARA, “Excited-State Proton Transfer Dynamics in LSSmOrange Studied by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(31), 7466–7473 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c01653

W. KIM, S. TAHARA, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, T. KIM, T. TAHARA and D. KIM, “Mode-Specific Vibrational Analysis of Exciton Delocalization and Structural Dynamics in Conjugated Oligomers,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**(31), 16999–17008 (2021). DOI: 10.1002/anie.202102168

H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, H. KAMIKUBO, M. KATAOKA and T. TAHARA, “Skeletal Structure of the Chromophore of Photoactive Yellow Protein in the Excited State Investigated by Ultraviolet Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **125**(23), 6154–6161 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c02828

C.-F. CHANG, H. KURAMOCHI, M. SINGH, R. ABE-YOSHIZUMI, T. TSUKUDA, H. KANDORI and T. TAHARA, “A Unified View on Varied Ultrafast Dynamics of the Primary Process in Microbial Rhodopsins,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**(2), e202111930 (9 pages) (2022). DOI: 10.1002/anie.202111930

B-3) 総説、著書

H. KURAMOCHI and T. TAHARA, “Tracking Ultrafast Structural Dynamics by Time-Domain Raman Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**(26), 9699–9717 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c02545

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた極限分光計測による複雑分子系のフェムト秒構造化学研究」, *Mol. Sci.* **15**, A0117 (12 pages) (2021).

倉持 光, 竹内佐年, 岩村宗高, 田原太平, 「フェムト秒時間分解インパルス誘導ラマン分光による光誘起結合生成ダイナミクスの実時間構造追跡」, *光学*, **51**(1), 8–14 (2022).

B-4) 招待講演

倉持 光, 「数サイクルパルスで観る機能性複雑分子の超高速電子・構造ダイナミクス」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス (M&BE) 分科会新分野開拓研究会 2021 「有機材料・デバイス中のダイナミクスを探る計測技術の最前線」, オンライン開催, 2021 年 9 月.

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた極限分光計測による複雑分子系のフェムト秒構造化学研究」, 第 15 回分子科学討論会, オンライン開催, 2021 年 9 月.

倉持 光, 「Mapping Structural Dynamics in Photochemistry with Ultrafast Nonlinear Spectroscopy」, 日本化学会第 102 春季年会 (2022) Asian International Symposium—Photochemistry—, オンライン開催, 2022 年 3 月.

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, ASC2022) 運営委員 (2020–2022).

B-8) 大学での講義, 客員

城西大学化学科,「化学科コロキウム」, 2021年 7月 28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).

科学技術振興機構創発的研究支援事業,「室温・溶液中における単一分子の極限時間分解分光」, 倉持 光 (2021年–2028年).

科研費基盤研究(B),「先端的コヒーレント振動分光による反応性ポテンシャルエネルギー曲面形状の実験的探究」, 倉持 光 (2021年–2024年).

科研費挑戦的研究(開拓),「揺らぐ単一光応答性タンパク質の超高速分光」, 倉持 光 (2021年–2024年).

科研費研究活動スタート支援,「過渡2次元赤外分光による光合成励起・電子移動経路マッピング」, 米田勇祐 (2021年–2023年).

C) 研究活動の課題と展望

凝縮相において分子の置かれる環境やその構造は熱的に揺らいでおり, それは個々の分子の性質・反応性に多大な影響を与えている。こうした揺動する分子の一つ一つの個性を反映した, 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。これに対し, 我々は単一分子検出感度を有する新しい超高速分光法と, それを実現するための新規極短パルス光源の開発に取り組んでおり, 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を目指している。特に, タンパク質などの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）

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）

相澤 洋紀（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）

石川 裕子（事務支援員）

A-1) 専門領域：分子物性科学

A-2) 研究課題：

- a) キラル有機超伝導体を用いたスピントロニクス
- b) キラル分子によるスピン偏極の理論構築
- c) 無機キ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) 有機キラル超伝導体である κ -(BEDT-TTF)₂Cu(NCS)₂ 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。その結果、超伝導転移点付近で交流による励起を行うと、磁性電極上に偏極スピンの蓄積することが見出された。これは超伝導結晶のキラルな空間群に基づくスピン流生成が原因であると考えられるが、その大きさを見積もると、有機超伝導体が有するスピン軌道相互作用エネルギーから得られるスピン偏極の 1000 倍以上に達する巨大なスピン蓄積が生じていることが明らかとなった。(BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene)
- b) CISS (Chirality-Induced Spin Selectivity) 効果はキ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、分子振動と電子の運動との強い結合によって生み出されるのではないかと考え、動的ヤーンテラー効果による理論的説明を試みた。その結果、スピン軌道相互作用が十分弱い場合においても、核と電子の並進・回転運動が同時に量子化されることによって、キラル分子を通過する電子に高いスピン偏極率が生み出される仕組みを提案することに成功した。
- c) CISS 効果は有機分子に限定されるものではなく、キ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。我々はこれまで一軸性のキラル金属である CrNb₃S₆ 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。本年度は TaSi₂ や NbSi₂ などの新たな無機キラル材料を、微細加工でマイクロストリッ

プに加工した上でタンダステン電極を貼り付け、このサンプルに電流を通じることによって CISS 効果の発現を試みた。その結果、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、スピン励起用電極とスピン検出用電極を空間的に分離することによって非局所測定を行い、CISS 効果によるスピン伝達距離が非常に長いことを見出した。

B-1) 学術論文

Y. KAWASUGI, H. MASUDA, M. UEBE, H. M. YAMAMOTO, R. KATO, Y. NISHIO and N. TAJIMA, “Pressure-Induced Phase Switching of Shubnikov-de Haas Oscillations in the Molecular Dirac Fermion System α -(BETS) $_2$ I $_3$,” *Phys. Rev. B* **103**(20), 205140 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.205140

Y. KAWASUGI, H. MASUDA, J. PU, T. TAKENOBU, H. M. YAMAMOTO, R. KATO and N. TAJIMA, “Electric Double Layer Doping of Charge-Ordered Insulators α -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ and α -(BETS) $_2$ I $_3$,” *Crystals* **11**(7), 791 (10 pages) (2021). DOI: 10.3390/cryst11070791

F. POP, C. MEZIERE, M. ALLAIN, P. AUBAN-SENZIER, N. TAJIMA, D. HIROBE, H. M. YAMAMOTO, E. CANADELL and N. AVARVARI, “Unusual Stoichiometry, Band Structure and Band Filling in Conducting Enantiopure Radical Cation Salts of TM-BEDT-TTF Showing Helical Packing of the Donors,” *J. Mater. Chem. C* **9**(33), 10777–10786 (2021). DOI: 10.1039/D1TC01112J

D. SAKAMAKI, S. TANAKA, K. TANAKA, M. TAKINO, M. GON, K. TANAKA, T. HIROSE, D. HIROBE, H. M. YAMAMOTO and H. FUJIWARA, “Double Heterohelices Composed of Benzo[b]- And Dibenzo[b,i]phenoxazine: A Comprehensive Comparison of Their Electronic and Chiroptical Properties,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(38), 9283–9292 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c02896

K. SHIOTA, A. INUI, Y. HOSAKA, R. AMANO, Y. ONUKI, M. HEDO, T. NAKAMA, D. HIROBE, J. OHE, J. KISHINE, H. M. YAMAMOTO, H. SHISHIDO and Y. TOGAWA, “Chirality-Induced Spin Polarization over Macroscopic Distances in Chiral Disilicide Crystals,” *Phys. Rev. Lett.* **127**(12), 126602 (5 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.126602

B-3) 総説, 著書

須田理行, 山本浩史, 「光応答性キラル分子モーターを利用したスピンフィルター」, *日本磁気学会誌まぐね* **16**(2), 81–85 (2021).

Y. KAWASUGI and H. M. YAMAMOTO, “Simultaneous Control of Bandfilling and Bandwidth in Electric Double-Layer Transistor Based on Organic Mott Insulator κ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu[N(CN) $_2$]Cl,” *Crystals* **12**(1), 42 (15 pages) (2022). DOI: 10.3390/cryst12010042

H. M. YAMAMOTO, “Phase-Transition Devices Based on Organic Mott Insulators,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**(10), 2505–2539 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20210256

山本浩史, 「『本当の』有機超伝導トランジスタができるまで」, *化学と工業*, **74**(5), 364 (2021).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

H. M. YAMAMOTO, “Flexible Electronics for Organic Strongly Correlated Electron Systems,” MRM2021, Yokohama (Japan), December 2021.* (**Keynote Speech**)

H. M. YAMAMOTO, “Spin Selectivity in Chiral Materials,” SECRETS kickoff meeting, Angers (France), October 2021.

山本浩史,「有機超伝導トランジスタとモット転移」, WPI-MANA Virtual City of Workshops, Online, November 2021.

B-5) 特許出願

特願 2021-083466,「スピン偏極電流を生成する導電性構造体, それを用いた電極及び方法」, 須田理行, 山本浩史 (自然科学研究機構), 2021 年.

B-6) 受賞, 表彰

廣部大地, 山本浩史 (実施機関担当者), 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム令和3年度「秀でた利用成果」優秀賞 (ユーザー氏名: 乾 皓人, 青木瑠也, 塩田航平, 高阪勇輔, 宍戸寛明, 大江純一郎, 岸根順一郎, 戸川欣彦) (2022).

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 (2018–), 幹事 (2020–), 顕彰委員長 (2020–).

学会の組織委員等

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

日本学術振興会世界トップレベル研究拠点プログラムメールレビュー (2021).

その他

凝縮系科学賞審査委員 (2019–).

森野基金推薦委員 (2021–).

B-8) 大学での講義, 客員

神戸大学理学研究科,「無機化学特論A」, 2021 年 8 月.

B-10) 競争的資金

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).

科研費基盤研究 (B),「電流駆動された磁気スキルミオン系における新奇非平衡相の開拓」, 佐藤拓朗 (2020 年–2022 年).
大幸財団 2021 年度第 31 回自然科学系学術研究助成,「精密電流揺らぎ測定を用いたキラル有機分子における巨大スピン偏極伝導機構の微視的理解と制御」, 佐藤拓朗 (2021 年–2023 年).

科研費基盤研究 (B),「カイラリティが誘導するフォノン・スピン・フォトン交差結合の理論」 (代表: 岸根順一郎), 山本浩史 (研究分担者) (2021 年–2024 年).

B-11) 産学連携

(株) 島津製作所, 「小型検出器に関わる要求仕様の確認と, 試作機による評価」, 山本浩史 (2022 年).

C) 研究活動の課題と展望

キラリティによるスピン流生成は, 近年益々注目されるようになっている。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, スピン軌道相互作用の小さい有機分子においても何らかの増強作用が働くことによって, 巨大なスピン偏極応答が生じうることが明らかとなってきた。このような CISS 効果特有のメカニズム解明を進めると同時に, 様々な外場によるスピン流の制御に取り組むなど, より広い視点での展開を実現していきたい。

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）

甲田 信一（助教）

松村 祥宏（学振特別研究員）

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) 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
- b) 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
- c) 凝縮系反応に関する理論研究：遅い揺らぎの中で進む構造変化・反応の一分子解析
- d) 凝縮系動力学に関する理論研究：水の構造変化ダイナミクス

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 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。周期決定に重要な KaiB-KaiC 複合体形成は、ATP 加水分解により生じる ADP の C1 ドメインへの結合により引き起こされ、逆反応である ADP/ATP 交換の阻害により複合体形成が促進されることが知られている。KaiC の 6 量体構造に関連し、6 つの KaiB モノマーが協調的に C1 に結合し、C1 が 6 個の ADP を結合した時に C1 の結合可能構造がとくに安定化するモデルを提案した。
- b) 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、LHCII 中の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。溶液中のクロロフィルの励起エネルギーを適切に記述する電子状態計算に基づき、分子動力学計算に用いる LHCII 中のクロロフィル分子の基底状態の分子パラメータを決定した。現在、LHCII 中のクロロフィル分子の励起状態に対する分子パラメータの開発を進めている。
- c) 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し、水溶液中の BPTI タンパク質の超長時間の分子動力学データを利用し、構造変化速度の揺らぎを解析した。
- d) 凝縮系の反応・構造変化に関して、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、過冷却水において、再生過程で記述されるジャンプ運動的な局所的構造変化が稀に起こることを見出した。さらに、構造変化の起源を解析し、構造変化の起こる遥か前から周囲の構造が変化し始めていることも明らかにした。

B-1) 学術論文

- H. NAKAMURA, H. MIYANISHI, T. YASUNAGA, S. FUJIWARA, T. MIZUGUCHI, A. NAKATA, T. MIYAZAKI, T. OTSUKA, T. KENMOTSU, Y. HATANO and S. SAITO**, “Molecular Dynamics Study on DNA Damage by Tritium Disintegration,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SAAE01 (5 pages) (2020). DOI: 10.7567/1347-4065/ab460d
- M. MAURYA, A. K. METYA, J. K. SINGH and S. SAITO**, “Effects of Interfaces on Structure and Dynamics of Water Droplets on a Graphene Surface: A Molecular Dynamics Study,” *J. Chem. Phys.* **154**, 164704 (12 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0046817
- Y. MATSUMURA and S. SAITO**, “Microscopic Insights into Dynamic Disorder in the Isomerization Dynamics of the Protein BPTI,” *J. Chem. Phys.* **154**, 224113 (11 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0055152
- H. LI, S. FUJIWARA, H. NAKAMURA, T. MIZUGUCHI, A. NAKATA, T. MIYAZAKI and S. SAITO**, “Structural Change of Damaged Polyethylene by Beta-Decay of Substituted Tritium Using Reactive Force Field,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SAAB06 (7 pages) (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abbd8c
- S.-I. KODA and S. SAITO**, “Multimeric Structure Enables the Acceleration of KaiB-KaiC Complex Formation Induced by ADP/ATP Exchange Inhibition,” *PLoS Comput. Biol.* **18**, e1009243 (24 pages) (2022). DOI: 10.1371/journal.pcbi.1009243
- Y.-W. KUO, P.-H. TANG, H. WANG, T.-M. WU and S. SAITO**, “Tetrahedral Structure of Supercooled Water at Ambient Pressure and Its Influence on Dynamic Relaxation: Comparative Study of Water Models,” *J. Mol. Liq.* **341**, 117269 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117269
- M. KALATHINGAL, T. SUMIKAMA, S. OIKI and S. SAITO**, “Vectorial Insertion of a β -Helical Peptide into Membrane: A Theoretical Study on Polytheonamide B,” *Biophys. J.* **120**, 4786–4797 (2021). DOI: 10.1016/j.bpj.2021.09.028
- T. INAGAKI and S. SAITO**, “Hybrid Monte Carlo Method with Potential Scaling for Sampling from the Canonical Multimodal Distribution and Imitating the Relaxation Process,” *J. Chem. Phys.* **156**, 104111 (12 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0082378
- Z. ZHU, M. HIGASHI and S. SAITO**, “Excited States of Chlorophyll *a* and *b* in Solution by Time-Dependent Density Functional Theory,” *J. Chem. Phys.* **156**, 124111 (13 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0083395

B-3) 総説, 著書

- I. OHMINE and S. SAITO**, “Dynamical Behavior of Water; Fluctuation, Reactions and Phase Transitions,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 2575–2601 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20210269

B-4) 招待講演

- 斉藤真司, 「サイト依存ゆらぎによる FMO タンパク質の率的励起エネルギー移動」, 名古屋大学, 名古屋, October 2021.
- S. SAITO**, “Excitation energy transfer in the Fenna-Matthews-Olson protein optimized by site-dependent fluctuations,” Symposium on Frontiers in quantum and classical molecular dynamics for complex systems, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.
- S. SAITO**, “Molecular mechanism of acceleration and retardation of collective orientation relaxation of water molecules in aqueous solutions,” Symposium on Structure and function of complex molecular clusters—challenges in theory and experiment, Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

S. SAITO, “Supercooled water: Structure, dynamics, thermodynamics, and glass transition,” Symposium on Exploring complex and real systems using large-scale molecular dynamics calculations, Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

斉藤真司, 「シミュレーションによる水の不思議の解明」, 階層と全体シンポジウム, 自然科学研究機構, January 2022.

S. SAITO, “Structure, dynamics, and thermodynamics of supercooled water,” SNU Leaders in Chemistry Symposium on Quantum and statistical fluctuations in molecular materials, Seoul National University, Seoul (Korea) (online), February 2022.

B-6) 受賞, 表彰

斉藤真司, 第6回分子科学国際学術賞 (2021).

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, 2022–2026).

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).

Pacifichem2021国内実行委員 (Computational and Theoretical 分野) (2017–2022).

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

Department of Physics, Stockholm University, “Structure, dynamics, and thermodynamics of supercooled water,” Stockholm (Sweden), 2022年3月18日.

名古屋大学大学院大学理学研究科, 「化学特別講義3」, 2021年10月26日–27日

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「基礎物理化学I」, 2021年7月6日–8日.

Indian Institute of Technology Kanpur, 客員教授, 2020年4月–2024年3月.

B-9) 学位授与

KALATHINGAL, Mahroof, 「Theoretical Studies on Structure, Dynamics, and Membrane Insertion of Polytheonamide B」, 2021年9月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「高等植物の光捕集アンテナタンパク質における効率的励起エネルギー移動の理論研究」, 齊藤真司 (2021年度-2025年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は、生体分子系の機能および凝縮系のダイナミクスに関する理論研究を進めている。生体分子系の機能に関する研究の1つとして、時計タンパク質 KaiC の概日リズムの分子機構の解明に向け、微視的・巨視的解析を行っている。とくに、周期の決定に重要な KaiB と KaiC の複合体形成について数値モデルや分子動力学シミュレーションに基づく研究を進める。これらの結果をもとに、概日リズムに対する包括的な数値モデルを構築したい。また、生体分子系の機能に関する2つ目の研究として、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を目指している。とくに、現在、LHCII 中の色素の電子状態を適切に再現するパラメータの決定を進めている。今後、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していきたい。さらに、凝縮系のダイナミクスに関する研究として、生体分子や水を例に、構造変化がいかに起こるのかについて解析を進めている。生体分子に関しては、これまで進めてきた遅い構造変化ダイナミクス(動的乱れ)から機能の解析へと展開していく。また、水のダイナミクスに関しては、過冷却水の動力学過程の分子機構の解明を進める。

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））

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

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。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た。それをバルク Si に適応し，高電界下でのドリフト速度の飽和を再現するだけでなく，電子キャリアとホールキャリアのジュール熱発生に寄与するフォノンモードが異なることを明らかにした。固体の熱物性については，アモルファス材料における研究を進めている。アモルファスの構造の特徴と熱伝導率を結びつけるために，パーシステントホモロジー群を用いて，トポロジカルな特徴を定量的に抽出し，それと熱伝導率を結びつける回帰モデルが作成できることを示した。
- 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，最もシンプルな磁性を持つ分子である NO が Au(110)-1×2 再構成表面に吸着した場合に生じる近藤効果について，実験グループとの共同研究を進めた。この系では bridge（安定）／ontop（準安定）サイトに吸着した NO モノマー分子，3つの NO 分子が bridge-ontop-bridge サイトに吸着したトライマー構造や，その繰り返しからなる鎖状の構造が生じる。興味深いことに，ontop に吸着した NO 分子でのみ，局在スピンの由来した近藤効果によって生じていると考えられる微分コンダクタンス中のスペクトル構造が現れる。さらに，同じ ontop サイトに吸着した NO 分子でも，モノマーとトライマー内部の分子では，微分コンダクタンスのスペクトル形状が大きく異なる（前者ではディップ形状が現れるが，後者ではピーク形状が現れる）。密度汎関数理論による電子状態計算と数値くりこみ群による理論解析から，Au(110)-2×1 再構成表面上の NO 分子では2つの π^* 軌道の占有状態が吸着構造に対して非常に鋭敏に反応することがこれらのスペクトル形状の違いを生じていることが明らかになった。

B-1) 学術論文

T. ICHIKAWA, E. MINAMITANI, Y. SHIGESATO, M. KASHIWAGI and T. SHIGA, “How Mass Disorder Affects Heat Conduction in Ternary Amorphous Alloys,” *AIP Adv.* **11(6)**, 65026 (7 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0051285

H. KOSHIDA, H. OKUYAMA, S. HATTA, T. ARUGA and E. MINAMITANI, “Effect of Local Geometry on Magnetic Property of Nitric Oxide on Au(110)-(1×2),” *Phys. Rev. B* **103(15)**, 155412 (8 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.155412

K. SHIMIZU, E. F. ARGUELLES, W. LI, Y. ANDO, E. MINAMITANI and S. WATANABE, “Phase Stability of Au-Li Binary Systems Studied Using Neural Network Potential,” *Phys. Rev. B* **103(9)**, 94112 (10 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.094112

A. SHITADE and Y. ARAKI, “Magnetization Energy Current in the Axial Magnetic Effect,” *Phys. Rev. B* **103(15)**, 155202 (8 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.155202

H. IMADA, M. IMAI-IMADA, K. MIWA, H. YAMANE, T. IWASA, Y. TANAKA, N. TORIUMI, K. KIMURA, N. YOKOSHI, A. MURANAKA, M. UCHIYAMA, T. TAKETSUGU, Y. K. KATO, H. ISHIHARA and Y. KIM, “Single-Molecule Laser Nanospectroscopy with Micro-Electron Volt Energy Resolution,” *Science* **373(6550)**, 95–98 (2021). DOI: 10.1126/science.abg8790

E. MINAMITANI, “Ab Initio Analysis for the Initial Process of Joule Heating in Semiconductor,” *Phys. Rev. B* **104**, 85202 (9 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.085202

B-3) 総説, 著書

南谷英美, 「電子フォノン相互作用の第一原理シミュレーション」, 「マイクロ・熱工学の進展」, 第1編第4章第2節(部分を執筆), (株) エヌ・ティー・エス (2021). ISBN: 978-4-86043-722-0 C3042

B-4) 招待講演

南谷英美, 「ナノスケール磁性およびフォノンの計算物質科学」, ISSP Women's week 2021, オンライン開催, 2021年8月.

南谷英美, 「電子フォノン相互作用と発熱の理論」, 表面界面スペクトロスコピー 2021, オンライン開催, 2021年12月.

E. MINAMITANI, “Atomic scale simulation of thermal transport and heat generation in semiconducting materials,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

E. MINAMITANI, “Ab-initio predictions of superconductivity in layered materials,” Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

南谷英美, 「ナノスケール磁性およびフォノンの計算物質科学研究」, 日本物理学会第77回年次大会, オンライン開催, 2022年3月. (米沢賞受賞記念講演)

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ー推進委員会委員 (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 Vacuum Congress, Program subcommittee in Surface Science division (2021).

B-10) 競争的資金

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). (* 補助事業期間延長承認申請書提出済)

科研費基盤研究(B),「データサイエンス技術を活用した二次元アモルファス材料における熱物性の理論研究」, 南谷英美 (2021年度–2024年度).

科研費若手研究,「単一分子接合系における光・電子・スピンの超高速ダイナミクスに関する理論的研究」, 三輪邦之 (2021年度–2024年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「構造トポロジー情報を応用した靱やかな機械学習力場の構築」, 南谷英美 (2021年度–2024年度).

科研費基盤研究(B),「層状物質とその局所構造におけるフォノン関連物性の理論解析」(代表: 渡邊 聡), 南谷英美 (研究分担者) (2019年度–2022年度).

C) 研究活動の課題と展望

トポロジカルデータ解析を用いた, 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ている。実際に, パーシステントホモロジーの情報が物理量と相関を持つことが見えてきており, 乱れた複雑な系での物理現象に取り組む有望なテクニックであるという手応えを感じている。これまでは熱物性を主な対象としてきたが, 剛性率といった力学特性に対しても応用を広げていきたい。さらに, 機械学習ポテンシャルなどにこの技術を応用するためには, 異なった構造におけるパーシステントホモロジーのあいだの距離をどのように定義するか, その距離を用いて損失関数をどう設計するかの部分に工夫が必要である。近年, 画像認識の分野ではこの課題に対して最適輸送理論や Wasserstein 距離を用いた事例が報告されている。先行している分野での進展をキャッチアップして物性科学に応用していきたい。

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）

三輪 邦之（助教）

藤橋 裕太（特任研究員）

坂本 想一（特任研究員）

JO, Ju-Yeon（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。

特に我々は，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。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，上記の理論で得られる分光信号の表式に現れる位相整合関数のスペクトル分布が信号解析の分野における sinc フィルタと同様の周波数フィルタとして機能することに着目し，高い時間分解能を維持しつつ周波数領域における高い選択性を得られることを明らかにした。

B-1) 学術論文

Y. FUJHASHI and A. ISHIZAKI, “Achieving Two-Dimensional Optical Spectroscopy with Temporal and Spectral Resolution Using Quantum Entangled Three Photons,” *J. Chem. Phys.* **155**(4), 44101 (13 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0056808

A. ISHIZAKI and G. R. FLEMING, “Insights into Photosynthetic Energy Transfer Gained from Free-Energy Structure: Coherent Transport, Incoherent Hopping, and Vibrational Assistance Revisited,” *J. Phys. Chem. B* **125**, 3286–3295 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c09847

B-4) 招待講演

A. ISHIZAKI, “Generation of pseudo-sunlight via quantum entangled photons and interaction with molecules,” #210 Quantum Coherence in Energy Transfer, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

A. ISHIZAKI, “Probing exciton dynamics with quantum entangled photons,” #201 Modeling exciton and charge dynamics in molecules and clusters toward optoelectronic applications, Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

石崎章仁, 「量子散逸系として見る光捕集系におけるダイナミクス」, 東京大学物性研究所短期研究会「分子性固体研究の拡がり：新物質と新現象」, 東京大学物性研究所, 柏, 2021年12月.

A. ISHIZAKI, “Probing excited-state dynamics with quantum entangled photons: Correspondence to coherent multidimensional spectroscopy,” 11th Asian Photochemistry Conference (APC2021), online, November 2021.

A. ISHIZAKI, “Investigating excited-state dynamics in molecules with quantum light,” Advanced Spectroscopy of Organic Materials for Electronic Applications (ASOMEA-X 2021), online, October 2021.

石崎章仁, 「量子科学で挑んだ光合成初期過程研究 2008年～2021年」, 量子生命科学会第3回大会受賞者特別講演, オンライン開催, 2021年9月.

A. ISHIZAKI, “Probing excited-state dynamics with quantum entangled photons: Correspondence to coherent multidimensional spectroscopy,” Telluride workshop, “Spatio-Temporal Dynamics of Excitons: Bridging the Gap Between Quantum Mechanics and Applications,” online, June 2021.

石崎章仁, 「量子科学の観点からみる複雑分子系におけるダイナミクス」, お茶の水女子大学2021年度第1回物理教室談話会, オンライン開催, 2021年5月.

石崎章仁, 「量子科学の観点からみる複雑分子系におけるダイナミクス」, 第8回分子性固体オンラインセミナー, オンライン開催, 2021年5月.

藤橋裕太, 「量子科学技術に基づく複雑分子系における動的過程の理論的研究」, 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

石崎章仁, 第1回量子生命科学会研究奨励賞 (2021).

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 (2019–2023).

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-10) 競争的資金

科研費基盤研究(B), 「量子分子計測と動力学解析の理論基盤」, 石崎章仁 (2021年–2025年).

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).

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・電荷ダイナミッ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）

羽鳥 敦也（大学院生）

杉本 縁（事務支援員（派遣））

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) 白金錯体の結晶状態における凝集誘起リン光発光とその熱耐性の起源
- b) 凝縮相銀ナノクラスターにおける近赤外リン光発光とその高い発光量子収率の起源
- c) CAu_6 クラスターの単座配位子による非対称性導入：キラル構造の安定性および円二色性の理論解析
- d) 強相関電子系の電子共鳴状態に関する理論解析
- e) グラフェンに担持した白金サブナノクラスターの構造および酸素還元反応活性に関する理論解析
- f) 酸化チタンによる NO の NH_3 -SCR 光触媒反応の表面依存性

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属錯体結晶の凝集誘起発光（AIE）の起源を明らかにすることは、様々な光機能性材料を開発する上で重要な課題である。これまで数十年にわたり、AIE の発光機構および消光機構が研究されてきたが、未だ完全には解明されていない。本研究では、AIE 活性である白金錯体の結晶状態におけるリン光発光と消光の電子過程を、理論と実験に基づいて研究した。これらの錯体は、結晶状態で金属-リガンド間の電荷移動励起状態からのリン光発光を示すが、構造によって発光の熱耐性が異なる。結晶構造による構造緩和の制限から AIE 発現の機構を解明した。また熱耐性の特性が、 S_0 状態と T_1 状態の最小エネルギー交差点（MECP）の位置と極めて良く相関することを示した。さらに、2つの理論モデルの結果を比較することで、AIE における Pt-Pt 相互作用の役割を明らかにした。
- b) 銀ナノクラスターのピリジン溶液を照射することにより、近赤外領域（770 nm）に強いリン光発光を示すことが実験で見出された。この近赤外領域の発光量子収率は 33% であり、金をドーブした合金ナノクラスターでは 800 nm に発光がシフトし、その発光量子収率は 45% 以上を示す。これは金属ナノクラスターでは極めて大きな発光量子収率と言える。理論計算によって、銀ナノクラスターとピリジンの配位構造および電子状態を解析し、この発光には励起三重項状態が関与すること、照射によってナノクラスターの電荷局在状態が誘起され、近赤外発光サイトが形成されることを明らかにした。
- c) 配位子による金属クラスターの非対称性導入は、キラル転写の機構や構造安定性の観点で興味深い。 CAu_6 クラスターは、炭素中心を金原子が囲む 8 面体の構造を有するが、本研究では、*N*-ヘテロカルベン単座配位子によって、捻じれた構造のクラスターを生成し、キラル転写に初めて成功した。さらに、キラル分割を行い、溶液中でも安定であることを示し、X線構造解析を行った。理論解析では、キラル構造の安定性や、非対称な C-Au 結合および Au-Au 結合に関して詳細な解析を実施した。さらに、吸収スペクトルや円二色性スペクトルの解析を行い、高エネルギー

領域まで定量的な帰属を行った。

- d) 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、強相関電子系である Be_3^- および Mg_3^- の過渡的アニオン状態を、CCSD(T), SAC-CI, NEVPT2 法に基づく解析接続結合理論、および射影型 CAP/XMS-CASPT2 法によって解析した。これら2種類のクラスターの4つの電子共鳴状態を解析し、 $p-\sigma$ および $p-\pi$ 状態であることを示した。共鳴幅は 1.0–1.5 eV と狭く、電子共鳴状態として十分観測できることを示した。さらに水分子との相互作用で過渡的アニオン状態の寿命が2オーダー長寿命になることを示した。
- e) 燃料電池の負極には白金電極が用いられているが、酸素還元反応は Pt をナノ粒子化することにより活性化される。しかし、サイズ依存性や活性サイトに関する分子論的理解は十分ではない。本研究では、ガラス状炭素に担持した Pt サブナノクラスター (Pt_n , $n = 3-9$) が、汎用の Pt/C 電極よりも質量比活性が極めて高いことを見出し、理論解析を実施した。理論解析では、グラフェン上の Pt クラスタ (Pt_n , $n = 4-8$) の安定構造を数種類提示し、XAFS スペクトルと比較することによって、Pt クラスタの吸着安定構造を決定した。さらに反応の活性点を部分状態密度から理論的に特定し、酸素還元反応のエネルギー・プロファイルを計算することによって、過電圧 (overpotential) を理論的に明らかにした。
- f) 最近、酸化チタンにおける NO の NH_3 -SCR では、触媒性能に表面依存性があることが見出された。本研究では、酸化チタン (001) および (101) 表面における NO の NH_3 -SCR 反応を、(001) 表面の高い性能の要因に焦点を当て、スラブモデル密度汎関数理論を用いて系統的に調査した。その結果、(001) 面では表面酸素の活性サイトが反応で重要な役割を果たすことが示され、表面酸素が利用される Mars van Krevelen 機構が支持された。最も有利な経路では、(001) 面ではエネルギーバリアが 61 kJ/mol と低く、 NH_3 の解離が律速段階となるが、(101) 面ではバリアは 156 kJ/mol と高く、 NH_2NO の分解が律速となる。本結果は、(001) 面を持つ TiO_2 ナノシートが、(101) 面を持つ TiO_2 ナノ粒子よりも優れた触媒性能を示す実験結果に対応しており、その要因を明らかにした。

B-1) 学術論文

X.-L. PEI, P. ZHAO, H. UBE, Z. LEI, K. NAGATA, M. EHARA and M. SHIONOYA, “Asymmetric Twisting of C-Centered Octahedral Gold(I) Clusters by Chiral N-Heterocyclic Carbene Ligation,” *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 2156–2163 (2022). DOI: 10.1021/jacs.1c10450

A. OHNUMA, K. TAKAHASHI, H. TSUNOYAMA, T. INOUE, P. ZHAO, A. VELLOTH, M. EHARA, N. ICHIKUNI, M. TABUCHI and A. NAKAJIMA, “Enhanced Oxygen Reduction Activity of Size-Selected Platinum Subnanocluster Catalysts: Pt_n ($n = 3-9$),” *Catal. Sci. Technol.* **12**, 1400–1407 (2022). (Back Cover). DOI: 10.1039/D1CY00573A

Y.-L. SHEN, P. ZHAO, J. JIN, J. HAN, C. LIU, Z. LIU, M. EHARA, Y.-P. XIE and X. LU, “A Comparative Study of $[\text{Ag}_{11}(\text{iPrS})_9(\text{dppb})_3]^{2+}$ and $[\text{Ag}_{15}\text{S}(\text{sBuS})_{12}(\text{dppb})_3]^+$: Templating Effect on Structure and Photoluminescence,” *Dalton Trans.* **50**, 10561–10566 (2021).

P. ZHAO, M. EHARA, A. SATSUMA and S. SAKAKI, “Theoretical Study of the Propene Combustion Catalysis of Chromite Spinel: Reaction Mechanism and Relation between the Activity and Electronic Structure of Spinel,” *J. Phys. Chem. C* **125**, 25983–26002 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c06760

R. INOUE, T. NAOTA and M. EHARA, “Origin of the Aggregation-Induced Phosphorescence of Platinum(II) Complexes: The Role of the Metal–Metal Interactions on Emission Decay in the Crystalline State,” *Chem. –Asian J.* **16**, 3129–3140 (2021). (Front Cover) DOI: 10.1002/asia.202100887

- M. LI, Y. ZHAO, K. YUAN, Y. HAN, J. ZHANG, Y. WU, M. EHARA, S. NAGASE and X. ZHAO**, “Lithium-Bromine Exchange Reaction on C₆₀: First Theoretical Proposal of Stable Singlet Fullerene Carbene without Heteroatom,” *Org. Chem. Front.* **8**, 1551–1562 (2021). DOI: 10.1039/D0QO01589J
- J. U. DAVIS, JR., Q. M. PHUNG, T. YANAI, M. EHARA and T. SOMMERFELD**, “Lifetimes of Be₃²⁻ and Mg₃²⁻ Cluster Dianions,” *J. Phys. Chem. A* **125**, 3579–3588 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c00770
- J. KODCHASEE, C. CHANLOI, P. KHEMTHONG, B. UAPIPATANAKUL, M. EHARA and K. BOBUATONG**, “Catalytic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde on Au₈ and Au₆Pd₂ Clusters: A DFT Study on the Reaction Mechanism,” *Catalysts* **11**, 720 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/catal11060720
- W. ISHII, S. KATAO, Y. NISHIKAWA, Y. OKAJIMA, A. HATORI, M. EHARA, T. KAWAI and T. NAKASHIMA**, “The Emergence of Intense Near-Infrared Photoluminescence by Photoactivation of Silver Nanoclusters,” *Chem. Commun.* **57**, 6483–6486 (2021). DOI: 10.1039/D1CC02119B
- Y. MORISAWA, E. TANIMURA, M. EHARA and H. SATO**, “Attenuated Total Reflection-Far-Ultraviolet Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations of the Electronic Structure of the Top Surface and Bulk of Polyethylenes with Different Crystallinities,” *Appl. Spectrosc.* **75**, 971–979 (2021). DOI: 10.1177/00037028211013425
- A. JUNKAEW, M. EHARA, L. HUANG and S. NAMUANGRUK**, “Facet-Dependent Catalytic Activity of Anatase TiO₂ for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH₃: A Dispersion-Corrected Density Functional Theory Study,” *Appl. Catal., A* **623**, 118250 (2021). DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118250

B-3) 総説, 著書

江原正博, 「分光学的性質 (17.4.2)」, 化学便覧基礎編改訂 6 版, 第 17 章 理論化学, 計算化学, 情報化学 (2021).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” The 2nd IMS-SKKU-UJN symposium on Molecular Science, Okazaki (Japan) (online), October 2021.
- M. EHARA**, “Theoretical Studies on Heterogeneous and Nanocluster Catalysts: Collaborations with Experiment,” The 8th International Symposium of Institute for Catalysis: Novel Approaches for Next Generation Catalysis, Sapporo (Japan) (online), August 2021.* (Keynote Talk)
- M. EHARA**, “Theoretical Chemistry for Complex Systems: Pd-Au Nanocluster and Heterogeneous Catalysts,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Symposium (#393) Triangle of Heterogeneous Catalysis, Surface Science, and Theory, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

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–).

理論化学会副会長(広報・会誌・懸賞担当)(2021–2023), 理論化学会幹事(2019–2023), 幹事選出委員会委員長(2019–2021), 選挙管理委員会委員(2021), 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), Norway-Japan symposium on theoretical and experimental chemistry of complex systems, Hylleraas Centre for Quantum Molecular Sciences (Online), Organization Committee (2021–2022).

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(2016–2021).

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–), 2021年度担当委員(2021).

計算物質科学連絡会議委員(2019–).

計算物質科学協議会運営委員会委員(2020–), 副代表(2021).

東京大学物性科学研究所CCMS運営委員会委員(2020–).

東北大学金属材料研究所計算材料科学センター共同利用委員会委員(2021–).

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(2016–2021).

総合研究大学院大学物質機能の解明・開拓先端研究統合教育プログラムWG委員(2016–2021).

総合研究大学院大学特別教育プログラム等WG委員(2021–2022).

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I」, 2021年6月29日–30日.

大阪大学大学院工学研究科, 非常勤講師, 2008年–2021年, 集中講義「計算機化学」, 2021年4月22日–23日.

京都大学実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット, 拠点教授, 2012年9月–2022年3月.

北海道大学触媒研究所, 招聘教員, 2021年4月–2022年3月.

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).

B-11) 産学連携

JSR(株), 「SAC-CI法を用いた色素の計算」, 江原正博 (2021年4月–2022年3月).

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は令和3年度で最終年度となった。自動車排ガス浄化触媒の学理構築および材料開発について総括し、京都大学・触媒・電池ユニット拠点における不均一系触媒の研究を発展させる。

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））

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の解明
- b) レプリカ置換ソルトテンパリング法の開発とアミロイド β フラグメントへの応用
- c) 新型コロナウイルスの RNA 依存性 RNA ポリメラーゼに対する薬剤の作用機構
- d) 新型コロナウイルスと重症急性呼吸器症候群ウイルスの RNA 依存性 RNA ポリメラーゼの活性差を引き起こす機構
- e) クマムシの乾眠に関わるタンパク質の動的性質の解明

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。我々は赤外線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い、水分子がアミロイド線維を破壊する新たな機構を発見した。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後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、そこが欠陥となり、分子間 β シートの全ての水素結合が切断されるのである。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) 生体分子など複雑な自由エネルギー地形を持つ系の構造サンプリングを効率的に行うため、レプリカ交換法などの拡張アンサンブル分子動力学法がよく用いられている。我々はレプリカ交換法よりも効率の良い手法であるレプリカ置換法を最近開発した。この方法では複数の系のコピー（レプリカ）を用意し、それぞれのレプリカに異なる温度を割り当て、シミュレーション途中に3つ以上のレプリカの間で温度を置換する。こうすることで各レプリカの温度を上下させ、自由エネルギー極小状態から各系を脱出させる。この方法は2つのレプリカの間で温度を交換するレプリカ交換法よりも強力な方法である。一方、最近注目されている拡張アンサンブル法の一つにレプリカ交換ソルトテンパリング法がある。この方法では溶質に関わるポテンシャルエネルギーにパラメータを導入し、そのパラメータをレプリカ間で交換する。実質的に溶質のみの温度を交換することになるため、計算コストを大幅に減らすことができる。そこで我々はレプリカ置換法とレプリカ交換ソルトテンパリング法を基に計算コストを大幅に減らすことのできるレプリカ置換ソルトテンパリング法を開発した。さらにこの手法を用いてアミロイド β フラグメントの凝集に伴う構造変化を明らかにした。
- c) 新型コロナウイルス感染症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。これらは新型コロナウイルスの RNA 依存性 RNA ポリメラーゼに対する RNA 複製阻害剤として機能する

と期待されている。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 の複製を阻害すると考えられている。我々は分子動力学シミュレーションを実行し、これらの薬剤や ATP の持つ三リン酸の負電荷が RNA ポリメラーゼの結合サイトにある Mg^{2+} イオンに静電相互作用により引き寄せられて結合することを解明した。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一列に並んでおり、このリジンの正電荷が「バケツリレー」のように薬剤や ATP を結合サイトに輸送して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 や各種インターネットニュースで報道された。特にマイナビニュースでは医療・バイオ分野の週間ニュースランキングで2位になった (2021 年8月)。

- d) 新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) の RNA ポリメラーゼと重症急性呼吸器症候群ウイルス (SARS-CoV) の RNA ポリメラーゼのアミノ酸配列および立体構造はほぼ同じである。しかし、SARS-CoV の RNA ポリメラーゼは SARS-CoV-2 の RNA ポリメラーゼよりも RNA 合成活性の高いことが知られている。我々は分子動力学シミュレーションを行い、両者の動的特性に違いがあることを発見した。具体的には SARS-CoV の RNA ポリメラーゼでは活性部位を形成するモチーフ A-G が最大 63% 接近していること、また SARS-CoV の RNA ポリメラーゼではドメイン間の協調的な動きを示すことを発見した。このような動的な性質の違いが2つの RNA ポリメラーゼの活性差の原因と考えられる。
- e) SAHS タンパク質は、クマムシ特有の熱可溶性タンパク質であり、クマムシの乾眠に必須の役割を果たしていると考えられている。SAHS タンパク質の分子動力学 MD シミュレーションを行い、その動的特性を明らかにした。具体的には① SAHS タンパク質の入口領域はヒトの L 型脂肪酸結合タンパク質に比べて柔軟性があること、② N 末側の天然変性領域は大きく変動し、両親媒性の α ヘリックス構造を形成することがあること、③脱水に伴って入口領域のサイズは小さくなるものの、 β バレル構造は維持されることを明らかにした。本研究はクマムシの乾眠機構に関わるタンパク質のダイナミクスを初めて明らかにしたものであり、今後、乾眠機構の解明に貢献すると考えられる。

B-1) 学術論文

K. MIYAZAWA, S. G. ITOH, H. WATANABE, T. UCHIHASHI, S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, K. ARAKAWA and H. OKUMURA, “Tardigrade Secretory-Abundant Heat-Soluble Protein Has a Flexible β -Barrel Structure in Solution and Keeps This Structure in Dehydration,” *J. Phys. Chem. B* **125**(32), 9145–9154 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04850

S. G. ITOH, S. TANIMOTO and H. OKUMURA, “Dynamic Properties of SARS-CoV and SARS-CoV-2 RNA-Dependent RNA Polymerases Studied by Molecular Dynamics Simulations,” *Chem. Phys. Lett.* **778**, 1388819 (8 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138819

H. OKUMURA, S. G. ITOH, K. NAKAMURA and T. KAWASAKI, “Role of Water Molecules in the Laser-Induced Disruption of Amyloid Fibrils Observed by Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulations,” *J. Phys. Chem. B* **125**(19), 4964–4976 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c11491

S. TANIMOTO, S. G. ITOH and H. OKUMURA, “‘Bucket Brigade’ Using Lysine Residues in RNA-Dependent RNA Polymerase of SARS-CoV-2,” *Biophys. J.* **120**(17), 3615–3627 (2021). DOI: 10.1016/j.bpj.2021.07.026

D. FUKUHARA, S.G. ITOH and H. OKUMURA, “Replica Permutation with Solute Tempering for Molecular Dynamics Simulation and Its Application to the Dimerization of Amyloid- β Fragments,” *J. Chem. Phys.* **156**(8), 84109 (12 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0081686

K. MIYAZAWA, S. G. ITOH, Y. YOSHIDA, K. ARAKAWA and H. OKUMURA, “Tardigrade Secretory-Abundant Heat-Soluble Protein Varies Entrance Propensity Depending on the Amino-Acid Sequence,” *J. Phys. Chem. B* **126**(12), 2361–2368 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10788

M. YAMAUCHI, G. LA PENNA, S. G. ITOH and H. OKUMURA, “Implementations of Replica-Permutation and Replica Sub-Permutation Methods into LAMMPS,” *Comput. Phys. Commun.* **276**, 108362 (12 pages) (2022). DOI: 10.1016/j.cpc.2022.108362

B-3) 総説, 著書

多知裕平, 奥村久士, 「糖鎖クラスターとの結合によるアミロイド β の構造変化」, *生物物理*, **61**, 186–188 (2021). DOI: 10.2142/biophys.61.186

S. G. ITOH and H. OKUMURA, “All-Atom Molecular Dynamics Simulation Methods for the Aggregation of Protein and Peptides: Replica Exchange/Permutation and Nonequilibrium Simulations,” in *Computer Simulations of Aggregation of Proteins and Peptides*, M. S. Li, A. Kloczkowski, M. Cieplak and M. Kouza, Eds., Humana; New York, NY, Chap. 10, pp. 197–220 (2022). DOI: 10.1007/978-1-0716-1546-1_10

B-4) 招待講演

H. OKUMURA, “Molecular dynamics simulation of disease-related biomolecules,” 2nd International Conference on Materials Research and Innovation, online, December 2021.

H. OKUMURA, “Role of water molecules and helix-structure stabilization in the laser-induced disruption of amyloid fibrils observed by nonequilibrium molecular dynamics simulations,” Skype seminar, online, May 2021.

奥村久士, 「病気に関係する生体分子の分子動力学シミュレーション」, 生理学研究所ネットワーク型研究加速事業報告会, オンライン開催, 2022年3月.

奥村久士, 「新型コロナウイルスの増殖とアルツハイマー病の発症に関するタンパク質の分子動力学シミュレーション」, スーパーコンピュータワークショップ 2021, オンライン開催, 2022年1月.

奥村久士, 「分子動力学シミュレーションで見る赤外自由電子レーザーによるアミロイド線維の破壊」, 第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム企画講演: 赤外自由電子レーザーによる物質研究の現状と未来展望, オンライン開催, 2022年1月.

奥村久士, 「病気に関連するタンパク質に計算物理学で迫る」, 日本物理学会名古屋支部公開講演会「計算物理学への誘い」, オンライン開催, 2021年11月.

奥村久士, 「Molecular Dynamics Simulations for Aggregation and Disaggregation of Amyloid- β Peptides / アミロイド β ペプチドの凝集と解離の分子動力学シミュレーション」, 第59回日本生物物理学会年会シンポジウム「Peptide-Membrane Biophysics: Current Biophysical Studies of Membrane-bound Antimicrobial Peptides and Amyloid Peptides / ペプチド-膜生物物理学: 膜結合抗菌ペプチドおよびアミロイドペプチドの最新生物物理研究」, オンライン開催, 2021年11月.

奥村久士, 「各種統計アンサンブルの生成法」, 第15回分子シミュレーションスクール, オンライン開催, 2021年9月.

奥村久士,「新型コロナウイルス感染症に対する治療薬および赤外自由電子レーザーによるアミロイド線維破壊の分子動力学シミュレーション」,分子科学研究所平等グループセミナー,岡崎,2021年8月.

伊藤 暁,「Oligomer formation of proteins studied by generalized-ensemble algorithms」,第59回日本生物物理学会年会シンポジウム「蛋白質系の分子シミュレーションのサンプリング手法の発展／Advances in enhanced sampling methods for molecular simulations of protein systems」,オンライン開催,2021年11月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本物理学会名古屋支部役員 (2017-).

学会の組織委員等

日本蛋白質科学会年会若手奨励賞審査委員 (2016-).

日本生物物理学会第59回年会シンポジウムオーガナイザー (2021).

XXXIV IUPAP Conference on Computational Physics (CCP2023), Steering Committee member (実行委員) (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」,2021年12月.

名古屋市立大学大学院薬学研究科,創薬生命科学特別講義「分子動力学シミュレーションで見る病気関連生体分子」,2021年5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

宮澤和久,「クマムシ特有の分泌型熱安定性タンパク質の分子動力学シミュレーション」,2022年3月,博士(理学).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(C),「レーザー照射によるアミロイド線維の破壊機構を分子動力学シミュレーションで解明する」,奥村久士 (2021年-2024年).

科研費基盤研究(C),「計算機シミュレーションによる脂質膜上でのアミロイドペプタペプチドの凝集過程の解明」,伊藤 暁 (2021年-2024年).

科研費基盤研究(C),「アルギニンによるポリグルタミンタンパク質の凝集阻害過程の理論研究」,谷本勝一 (2021年-2024年).

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線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) 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る。そこでポリフェノールと複数本のA β (16-22) ペプチドのシミュレーションを行い, 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。我々が最近開発したレプリカ置換ソルトテンパリング法を用いて効率的にこれを実行する。
- 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→二量体→三量体→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 (准教授) (2020 年 12 月 1 日着任)

大貫 隼 (助教)

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方向性運動メカニズムの解明
- b) トランスポーターの輸送メカニズムの解明
- c) タンパク質が引き起こす細胞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、1分子観察データから、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。さらに、微小管上のキネシンの1方向性運動への応用を目指している。
- b) シュウ酸は多量に摂取すると、体内で尿管結石等の症状を引き起こす。このシュウ酸は腸内細菌により分解され制御されているが、その際にシュウ酸を細菌内に輸送するのがシュウ酸トランスポーターである。このシュウ酸トランスポーターの原子レベル構造が岡山大・山下教授のグループで解かれた。我々は、山下教授のグループとの共同研究により、シュウ酸トランスポーターによる基質輸送の際の基質結合やトランスポーター構造ダイナミクスを量子化学・分子動力学計算を用いて取り組んだ。まず、基質結合サイトの量子化学計算により結合したシュウ酸がねじれた構造をしていることを明らかにした。次に、トランスポーターの全原子分子動力学シミュレーションにより、閉塞状態から外向き開状態へ構造遷移する際に基質結合に関わる特定のアミノ酸残基とゲートの役割をしているアミノ酸残基の動きが重要でスイッチになっていることを同定した。
- 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揺らぎが記述できない。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 Gō-MARTINI モデルの開発を行った。その結果、粗視化 Gō-MARTINI シミュレーションにより、詳細な全原子シミュレーションにおける構造揺らぎが再現できることを示した。

B-3) 総説, 著書

岡崎圭一, 「生体分子マシンにおける構造遷移ダイナミクスの解明と機能制御」, アンサンブル, **23(2)**, 127–132 (2021).

B-4) 招待講演

K. OKAZAKI, “Multiscale simulations of conformational dynamics of transporter and membrane-remodeling proteins in function,” Symposium on Computer Simulations and Cryo-ET/EM of Complex Biomolecular Systems, Online, 2021年11月.

岡崎圭一, 「分子モーターの化学力学共役モデルのベイズ推定」, 第59回日本生物物理学会年会, オンライン開催, 2021年11月.

K. OKAZAKI, “Mechanism of the sodium/proton antiporter PaNhaP from transition-path simulations,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), 2021年12月.

K. OKAZAKI, “Molecular Simulation and Statistical Inference of Functional Motions of Biomolecular Machines,” The 5th China-Japan-Korea Workshop on Theoretical and Computational Chemistry, Online, 2022年1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 (2016–2021).

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-8) 大学での講義, 客員

九州大学先導物質化学研究所, 非常勤講師, 「分子シミュレーションによる生体分子マシンの機能発現ダイナミクス解明」, オンライン, 2022年2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, 「分子シミュレーションを用いた生理機能センサーの合理設計法の開発及び酸性オルガネラ内の機能イメージングへの応用」(代表: 永井健治, 岡崎圭一(研究分担者)) (2021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索する研究を進めている。分子モーターの1方向性運動モデル推定手法を確立させたので, 様々な分子モーターへの応用や分子シミュレーションとの連携などさらなる展開を目指す。シュウ酸トランスポーターについては, 全輸送サイクルを解明するためには未知の内向き開構造を明らかにする必要があるが, 分子シミュレーションによる予測を目指したい。細胞膜変形については, タンパク質・細胞膜系のGō-MARTINI粗視化モデルを改良することができたので, 細胞膜切断に関わるダイナミンなどへの展開を考えている。その他, 分子シミュレーションを用いたバイオセンサーの合理設計を目指している。

石 田 干 城（助教）（2004 年 11 月 1 日着任）

神谷 美穂（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シミュレーション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) 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。分子動力学シミュレーションを用いて，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，具体的には，400 K でのセルロースの溶解・分解過程を解析した。結果から，陰イオンは分子内水素結合を分断することで高分子セルロース中へと侵入し，一方，陽イオンは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が明らかになった。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，熱的に安定で 373 K（100 °C）以下でも高分子セルロースの溶解・分解を促進するイオン液体に注目した研究を進めている。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（リン酸アニオン含有イオン液体）を選定し，量子化学計算を用いてイオン液体の力場パラメーターの決定をした。続けて，新たに決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，373 K ではセルロースファイバーの溶解・分解に用いるイオン液体として，リン酸アニオン含有イオン液体は，熱的に不安定なアセテートイオン液体の代替になることが示された。またアセテートイオン液体と比べて，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。この違いは主にリン酸アニオンの酸素サイト上の電荷がアセテートアニオンに比べて大きいことに起因していることが明らかになった。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。現在，この研究に関する結果を学術論文としてまと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-2) 国際会議のプロシーディングス

M. ANDO, K. OHTA, T. ISHIDA, K. TOMINAGA and H. SHIROTA, “Low-Frequency Spectra of Posphonium-Based Ionic Liquids Having Pentyl, Ethoxyethyl, Or 2-(Ethylthio)Ethyl Group,” *Proceedings of Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry 2022 (TSRP-2022)*, 12-15 January (2022).

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））

BHARTI, Vineet（特任研究員）

國見 昌哉（特任研究員）

CHEW, Yeelai（大学院生）

TIRUMALASETTY PANDURANGA, Mahesh（大学院生）

VILLELA ESCALANTE, Rene Alejandro（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) 分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ミクロン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（ 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

素川靖司, 富田隆文, Sylvain de LÉSELEUC, 安藤太郎, 武井宣幸, 大森賢治, 「アト秒精度の極低温・超高速量子シミュレータ」, *固体物理*, **56**, 243–256 (2021). (招待論文・表紙)

Y. OHTSUKI, T. NAMBA, H. KATSUKI and K. OHMORI, “Optimal Control for Suppressing Wave Packet Spreading with Strong Non-Resonant Laser Pulses,” *Phys. Rev. A* **104**, 033107 (12 pages) (2021).

H. KATSUKI, Y. OHTSUKI, T. AJIKI, H. GOTO and K. OHMORI, “Engineering Quantum Wave-Packet Dispersion with a Strong Non-Resonant Femtosecond Laser Pulse,” *Phys. Rev. Res.* **3**, 043021 (9 pages) (2021).

Y. CHEW, T. TOMITA, T. P. MAHESH, S. SUGAWA, S. de LÉSELEUC and K. OHMORI, “Ultrafast Energy Exchange between Two Single Rydberg Atoms on the Nanosecond Timescale,” *arXiv:2111.12314* (2021).

V. BHARTI, S. SUGAWA, M. MIZOGUCHI, M. KUNIMI, Y. ZHANG, S. de LÉSELEUC, T. TOMITA, T. FRANZ, M. WEIDEMÜLLER and K. OHMORI, “Ultrafast Many-Body Dynamics in an Ultracold Rydberg-Excited Atomic Mott Insulator,” *arXiv:2201.09590* (2021).

A. R. PERRY, S. SUGAWA, F. SALCES-CARCOBA, Y. YUE and I. B. SPIELMAN, “Multiple-Camera Defocus Imaging of Ultracold Atomic Gases,” *Opt. Express* **29**, 17029–17041 (2021).

S. SUGAWA, F. SALCES-CARCOBA, Y. YUE, A. PUTRA and I. B. SPIELMAN, “Wilson Loop and Wilczek-Zee Phase from a Non-Abelian Gauge Field,” *npj Quantum Inf.* **7**, 144 (9 pages) (2021).

M. KUNIMI and I. DANSHITA, “Nonergodic Dynamics of the One-Dimensional Bose-Hubbard Model with a Trapping Potential,” *Phys. Rev. A* **104**, 043322 (9 pages) (2021).

M. KUNIMI, K. NAGAO, S. GOTO and I. DANSHITA, “Performance Evaluation of the Discrete Truncated Wigner Approximation for Quench Dynamics of Quantum Spin Systems with Long-Range Interactions,” *Phys. Rev. Res.* **3**, 013060 (15 pages) (2021).

B-4) 招待講演

大森賢治, 「アト秒精度の超高速・極低温量子シミュレータ・量子コンピュータ」, (一社)日本光学会 光エレクトロニクス産学連携専門委員会 第328回研究会「光の日」公開シンポジウム, オンライン開催, 2022年3月.

大森賢治, 紫綬褒章受章記念講演(文部科学省主催)「アト秒精度の極限コヒーレント制御——量子制御から量子情報処理へ——」, 光・量子飛躍フラッグシッププログラム(Q-LEAP)第4回シンポジウム, 文部科学省, オンライン開催, 2022年2月.

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」, ソニーグループ(株)社内セミナー, ソニーグループ(株), オンライン開催, 2022年1月.

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” Quantum Simulations and Computations with Cold Atoms-2022 (QSCCA 2021), TCG CREST/IISER PUNE, India (Online), January 2022.

K. OHMORI, “Japan’s quantum-technology testbeds,” The International Symposium on Quantum Science, US DOE Office of Science (SC) Workshop on the International Quantum Computing Testbeds, Quantum Computing Testbeds Stakeholder Workshop, US DOE Office of Science (SC), USA (Online), December 2021. (Invited Talk/Panel Discussion)

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” The International Symposium on Quantum Science, Technology and Innovation (QUANTUM INNOVATION 2021), RIKEN, Japan (Online), December 2021.

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator with attosecond precision,” 5th International Workshop on Rydberg Atoms and Molecules, Wuhan University, China (Online), October 2021.

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator with attosecond precision,” IAS Center for Quantum Technologies Inaugural Workshop, The Hongkong University of Science and Technology (HKUST), China (Online), August 2021.

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator/computer with attosecond precision,” U.S.-Japan Quantum Cooperation Workshop, 米国・Hudson Institute／日本・内閣府, Online, July 2021. (Invited Talk/Panel Discussion)

K. OHMORI, “Ultrafast and ultracold quantum simulator with attosecond precision,” DAMOP 2021 (52nd Annual Meeting of the American Physical Society’s Division of Atomic, Molecular and Optical Physics), Online, June 2021.

大森賢治 (コメンテータ), 第13回理研・未来戦略フォーラム「生命科学の未来」, 理研, オンライン開催, 2021年5月.

素川靖司, 「光格子を用いたアト秒精度の極低温・超高速多体量子シミュレータの開発」, 第1回Q-LEAP次世代レーザー領域シンポジウム, オンライン開催, 2021年8月.

S. de LÉSÉLEUC, “Ultrafast energy exchange between two single Rydberg atoms on the nanosecond timescale,” GiRyd 2022 workshop, Mainz (Germany), March 2022.

B-5) 特許出願

特許取得第 6875680 号, 「量子シミュレーターおよび量子シミュレーション方法」, 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 2021 年 4 月 27 日).

B-6) 受賞, 表彰

大森賢治, 令和 3 年秋紫綬褒章 (量子物理学研究功績) (2021).

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

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

iSAP HAMAMATSU (International Symposium on Advanced Photonics) 組織委員 (2016–).

ゴードン研究会議 (Gordon Research Conference: GRC) “Quantum Control of Light and Matter,” 2021 議長 (Covid-19 パンデミックのため 2023 年に延期), 2019 副議長 (2017–).

ゴードン会議 (Gordon Research Conference: GRC) 評議会メンバー (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 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, UK, Editorial Board (2018–2021), Executive Editorial Board (2021–) and Section Editor for Quantum Technologies (2019–).

その他

米国エネルギー省 (DOE) および EU からの招待を受け, DOE が主催する量子コンピューティングに関する米欧政府間会議 (Quantum Computing Testbeds Stakeholder Workshop, 2021 年 12 月 17 日) に主要メンバーかつ唯一の米欧以外からの講演者・パネリストとして出席し, 日本政府代表として大森自身の量子コンピュータ開発と日本の量子技術開発の現状に関する招待講演を行うとともに, 今後の日米欧協力と量子コンピュータ開発の今後の展望に関する議論を先導することによって, 日米欧の政府および科学技術コミュニティに対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献.

内閣府からの依頼で、内閣府とHudson研究所(米国の政府系シンクタンク)が主催する量子技術に関する日米政府間会議(2021年7月1日)で招待講演およびパネルディスカッションを行うことで日米政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

文部科学省からの依頼で、文部科学省と欧州共同体(EC)が主催する量子技術に関する日欧政府間会議(2021年7月6日, 2021年9月13日; 文科省・内閣府・経産省・総務省・JSTが出席)に主要メンバーかつ唯一の研究者(他は政府官僚が主体)として出席し、日欧協力政策に関する議論を先導することによって、日欧政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

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(2015-)として、量子テクノロジー開発および分子研UVSORを含む量子ビーム(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大きく貢献。

世界最高レベルの学術会議である米国ゴードン研究会議(Gordon Research Conference: GRC)の評議会メンバー(2019-)としてGRCの運営に貢献することによって、科学技術分野全般における分子研の国際的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

量子科学技術分野における世界最高レベルの学術会議であるゴードン研究会議(Gordon Research Conference: GRC)“Quantum Control of Light and Matter”の2021年会議 議長(Covid-19 パンデミックのため2023年に延期)、および2019年会議 副議長として2017年から2023年の長期に渡り、GRCの運営に貢献することによって、量子科学技術分野における分子研の国際的なプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

日本を代表するベンダー企業に向けた社内セミナーで、分子研・大森グループ・量子シミュレータ/量子コンピュータラボの研究開発状況をレクチャーし、日本の産業界における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

ソニーグループ(株)社内セミナー(2022年1月25日)で、分子研・大森グループ・量子シミュレータ/量子コンピュータラボの研究開発状況をレクチャーし、日本の産業界における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

米国を代表する量子テクノロジー企業と研究交流を進めることによって米国の産業界における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

日本を代表する商社からの要望で、量子テクノロジーに関するレクチャーを行うことによって、日本の投資業界における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

ごく最近(2022年3月-)、民間金融機関から、戦略的提携関係にある米国ベンチャーキャピタルの活用に関して、分子研 戦略室の産学連携担当を通じて、分子研・大森グループ・量子シミュレータ/量子コンピュータラボへの引き合いがあり、協議を進めている。これによって、日米における分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

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・量子コンピュータラボの研究開発状況をレクチャー(2021年8月24日)することによって日本政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

文部科学省 文部科学戦略官(兼)科学技術・学術政策局 研究開発戦略課 戦略研究推進室のメンバーに対して、大森グループの超高速量子シミュレータ・量子コンピュータラボの研究開発状況に関するレクチャーおよびラボツアー(2021年11月26日)を行うことによって、日本政府に対する分子研のプレゼンス向上と研究力アピールに大きく貢献。

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「量子動力学」, 2021年2月3日, 5日, 8日, 10日.

Heidelberg University, 客員教授(フンボルト賞受賞者), 2012年-.(2020年度後期および2021年度はcovid-19パンデミックに起因する渡航規制のため, Heidelberg大学物理学科の教員および大学院生とオンライン(Zoom)で議論・指導を進めた)

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), 内閣府官民研究開発投資拡大プログラム(PRSIM), 「超高速・高機能な冷却原子型量子シミュレータ・コンピュータの高度化」, 大森賢治(2021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).

科研費基盤研究(B), 「強相関リユードベリ原子を用いた非平衡量子開放系の量子シミュレーション」, 素川靖司(2021年-2025年).

科研費研究活動スタート支援, 「Rydberg atoms at sub-micron distance with overlapping electronic clouds」, Sylvain de LÉSÉLEUC(2019年-2022年).

科研費研究活動スタート支援, 「冷却原子の個別観測と事後選択的統計処理に基づく開放量子多体系の研究」, 富田隆文(2019年-2022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-). (上記B-10) 競争的資金に記載した「科研費・特別推進研究」の共同研究機関, 「Q-LEAP」および「PRISM」の協力研究機関として参画)

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5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・分子ペ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ミクロン

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ミクロン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）

福谷 圭祐（助教）

金沢 真伍（特別共同利用研究員）

宮田 健史（特別共同利用研究員）

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
- h) 低次元電子相関物質の物性機構解明

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する二光子光電子分光装置を構築し，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角度分解光電子分光（ARPES）による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（PMM）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 PMM 装置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。極めて高効率に光電子を捕捉し評価可能な高感度紫外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捉えた。また低エネルギー逆光電子分光装置の導入により、伝導帯構造を合わせて評価することが可能となり、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。
- 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 (SPALED)，準安定励起原子電子分光 (MAES)、X 線定在波法 (XSW)、軟 X 線吸収分光 (NEXAFS) 等を用い、基板界面における単分子膜成長から結晶膜成長までの多様な集合状態について構造（分子配向）と成長を観察している。
- h) 電子が物質中の様々な準粒子と相互作用することにより発現する特異物性はその複雑性・多様性から根本起源が未解明であるものが多い。二次元 ARPES や PMM 法などの電子と準粒子の直接観測を可能とする分光法を用いて、主に励起子絶縁体や電荷密度波物質の電子物性の解明・制御を目指した研究プロジェクトの立ち上げを行なっている。

B-1) 学術論文

J. YANG, H. SATO, H. ORIO, X. LIU, M. FAHLMAN, N. UENO, H. YOSHIDA, T. YAMADA and S. KERA, “Accessing the Conduction Band Dispersion in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Single Crystals,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(15), 3773–3778 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00530

S. MAKITA, H. MATSUDA, Y. OKANO, T. YANO, E. NAKAMURA, Y. HASEGAWA, S. KERA, S. SUGA and F. MATSUI, “Contrast Inversion of Photoelectron Spectro-Microscopy Image,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **19**, 42–47 (2021). DOI: 10.1380/ejssnt.2021.42

S. PARK, H. WANG, T. SCHULTZ, D. SHIN, R. OVSYANNIKOV, M. ZACHARIAS, D. MAKSIMOV, M. MEISSNER, Y. HASEGAWA, T. YAMAGUCHI, S. KERA, A. ALJARIB, A. HAN, L.-J. LI, V. C. TUNG, P. AMSALEM, M. ROSSI and N. KOCH, “Temperature-Dependent Ground State Charge Transfer in van der Waals Heterostructures,” *Adv. Mater.* **33**(29), 2008677 (9 pages) (2021). DOI: 10.1002/adma.202008677

M. NOZAKI, M. HANIUDA, K. NIKI, T. FUJIKAWA and S. KERA, “Many-Body Photoemission Theory for Organic Molecular Crystals,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **249**, 147071 (9 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.elspec.2021.147071

R. NEMOTO, P. KRUEGER, T. HOSOKAI, M. HORIE, S. KERA and T. YAMADA, “Room-Temperature Deposition of Cobalt Monolayer on (7×4) Crown-Ether Ring Molecular Array: Ultra-High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy Study,” *Vac. Surf. Sci.* **63(9)**, 465–469 (2020). DOI: 10.1380/vss.63.465 (in Japanese)

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, E. NAKAMURA, Y. OKANO, T. YANO, S. KERA and S. SUGA, “Valence Band Dispersion Embedded in Resonant Auger Electrons,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90(12)**, 124710 (9 pages) (2021). DOI: 10.7566/JPSJ.90.124710

J.-P. YANG, M.-F. YANG, G.-B. TANG and S. KERA, “Density of Gap States in CH₃NH₃PbI₃ Single Crystals Probed with Ultrahigh-Sensitivity Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy,” *J. Phys. Condens. Matter* **33(47)**, 475001 (5 pages) (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/ac22da

J. HAGENLOCHER, N. SCHEFFCZYK, K. BROCH, G. DUVA, N. RUßEGGER, L. EGENBERGER, R. BANERJEE, S. KERA, F. SCHREIBER and A. HINDERHOFER, “On the Origin of Gap States in Molecular Semiconductors—A Combined UPS, AFM, and X-Ray Diffraction Study,” *J. Phys. Chem. C* **125(32)**, 17929–17938 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c03096

J. HAGENLOCHER, K. BROCH, M. ZWADLO, D. LEPPLE, J. RAWLE, F. CARLA, S. KERA, F. SCHREIBER and A. HINDERHOFER, “Thickness-Dependent Energy-Level Alignment at the Organic–Organic Interface Induced by Templated Gap States,” *Adv. Mater. Interfaces* **9(3)**, 2101382 (7 pages) (2021). DOI: 10.1002/admi.202101382

Y. NAKAYAMA, K. SUDO, N. OHASHI, S. KERA and Y. WATANABE, “Interface Electronic Structure and Valence Band Dispersion of Bis(1,2,5-thiadiazolo)-*p*-quinobis(1,3-dithiole) on Polycrystalline Au Electrodes,” *Electron. Struct.* **3(2)**, 24006 (2021). DOI: 10.1088/2516-1075/ac0124

K. FUKUTANI, R. STANIA, C. IL KWON, J. S. KIM, K. J. KONG, J. KIM and H. W. YEOM, “Detecting Photoelectrons from Spontaneously Formed Excitons,” *Nat. Phys.* **17(9)**, 1024–1030 (2021). DOI: 10.1038/s41567-021-01289-x

B-3) 総説, 著書

F. MATSUI, S. MAKITA, Y. OKANO, H. MATSUDA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope: Development at UVSOR Synchrotron Facility,” *Vac. Surf. Sci.*, **64(6)**, 262–268 (2021). DOI: 10.1380/vss.64.262 (in Japanese)

S. KERA, “Development of Photoelectron Momentum Microscope to Molecular Science,” *Vac. Surf. Sci.*, **64(6)**, 254–261 (2021). DOI: 10.1380/vss.64.254 (in Japanese)

B-4) 招待講演

K. FUKUTANI and S. KERA, “Anisotropic charge localization upon strong phonon and vibronic couplings,” 734th WE-Heraeus-Seminar, Photoemission Tomography: Applications and Future Developments, Germany (online/hybrid), October 2021.

S. KERA and F. MATSUI, “Present status of UVSOR photoelectron momentum microscope: A case study for molecular film,” 2022 Taiwan-AVS symposium: Exploring the emergent properties of advanced materials with synchrotron-based techniques, Taiwan (online), January 2022.

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–).

AOF (Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research) アジア・オセアニア放射光研究評議会庶務委員
(2021–).

日本放射光学会評議員 (2020–).

学会の組織委員等

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 組織委員会委員 (2021).

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

KEK 加速器・共通基盤研究施設運営会議委員 (2021–).

KEK 物質構造科学研究所運営会議委員 (2021–).

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–).

NINS-DAAD 国際研究者交流事業, Advanced Spectroscopy of Epitaxial Organic Films Grown on Modern 2D Material, 解良 聡 (2021年–).

科研費研究活動スタート支援, 「励起子絶縁体における自発的励起子生成メカニズムの解明」, 福谷圭祐 (2021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、様々な放射

光利用先端分光法や独自に開発した分光装置群を駆使して多角的に研究を進めている。2021年度より助教が着任し、低次元物性と精密計測に関する研究力を強化した。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、PMM 装置を導入した。松井教授らと共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、2022年度冒頭にスピン検出機能追加による装置更新作業を予定しており、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。グループの寄与としては分子固体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、優位性を確実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 計画の具体化作業を開始した。国内外施設およびコミュニティの情報収集に邁進している。

長 坂 将 成 (助教) (2007 年 4 月 1 日着任)

萩原 久代 (事務支援員)

石川 裕子 (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溶液の局所構造解析
- b) 溶液の軟X線吸収分光法の低エネルギー領域への開拓
- c) 軟X線吸収分光法の生命科学への展開
- d) 超高速軟X線吸収分光法による金属錯体溶液の光励起過程の解明

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，軟X線吸収分光 (XAS) 法は溶液の局所構造を元素選択的に調べることができる有用な手法である。我々は液体層の精密厚さ制御法 (20 ~ 2000 nm) を独自に開発することで，溶液の 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，異なる元素ごとに溶液中の分子間相互作用を調べる手法を確立した。最近では，異なる濃度のエタノール水溶液の C-K 吸収端 XAS 測定から，中間の濃度領域でエタノール分子が疎水性相互作用によりクラスター形成することを見出した。
- 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，目的の一次回折光の透過率が極端に小さくて，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。軟X線透過率の計算から，液体セルを満たすアルゴンの光路長を 2.6 mm にすれば，XAS 測定が行えることが分かった。そこで，アルゴン光路長を 2.6 mm にする超薄型液体セルを開発した。
- c) XAS の生命科学への展開を目指して，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 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，PSII の Mn_4CaO_5 クラスターの O-K 吸収端 XAS スペクトルを得ることができた。今後は，PSII タンパク質の担持量を増やすことで，Mn-L, Ca-L 吸収端 XAS 測定の実現を目指しているところである。
- d) 金属錯体溶液の光励起過程を調べるために，70 ps の時間分解能の超高速 XAS 法の開発を行った。軟X線 XAS 法は，鉄錯体における中心金属 (Fe-L) と配位子 (C, N-K) の両方の電子状態を調べることができる特長があり，我々もヘミン水溶液において，Fe-L, N-K 吸収端 XAS 測定に成功している。現在，鉄フェナントロリン水溶液の超高速 XAS 測定を行っていて，N-K 吸収端から配位子の構造変化を示唆するスペクトル変化を得た。今後は，レーザーと軟X線のポンプ・プローブ測定を異なる遅延時間で行うことで，金属錯体溶液の光励起過程における中心金属 (Fe-L) と配位子 (N-K) の電子状態の時間変化を得ることを目指している。

B-1) 学術論文

S. TSURU, B. SHARMA, M. NAGASAKA and C. HÄTTIG, “Solvent Effects in the Ultraviolet and X-Ray Absorption Spectra of Pyridazine in Aqueous Solution,” *J. Phys. Chem. A* **125**(33), 7198–7206 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05183

D. AKAZAWA, T. SASAKI, M. NAGASAKA and M. SHIGA, “X-Ray Absorption Spectra of Aqueous Cellobiose: Experiment and Theory,” *J. Chem. Phys.* **156**, 044202 (7 pages) (2022). DOI: 10.1063/5.0078963

B-3) 総説, 著書

M. NAGASAKA and N. KOSUGI, “Soft X-Ray Absorption Spectroscopy for Observing Element-Specific Intermolecular Interaction in Solution Chemistry,” *Chem. Lett.* **50**(5), 956–964 (2021). DOI: 10.1246/cl.200938

B-4) 招待講演

長坂将成, 「軟X線吸収分光法による溶液反応のオペランド観測」, 日本学術振興会 69委員会第2分科会(新素材関連技術)第74回研究会「機能材料開発を支えるその場(In-situ)・動作環境下(Operando)計測技術の最近の進展」, オンライン開催, 2021年7月.

長坂将成, 「SX吸収散乱の現状と展開」, UVSOR 第4回次期施設建設検討会, オンライン開催, 2021年11月.

M. NAGASAKA, “Soft X-ray absorption spectroscopy of liquids for understanding chemical processes in solution,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) “Frontiers of Higher Energy UV Spectroscopy,” Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

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).

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濃度依存性の解明」, 長坂将成(2021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).

科研費基盤研究(B), 「励起キャリア移動の指向性制御による高効率光触媒表面の構築」(代表: 吉田真明), 長坂将成(研究分担者)(2021年–2023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）（クロスアポイントメント；名古屋大学シンクロトロン光研究センター）
稲垣 いつ子（事務支援員）
石原 麻由美（事務支援員）
加茂 恭子（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) 自由電子レーザーや関連技術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た。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。放射光の時間構造や干渉性の実験的検証を進め，全く新しい放射光利用法の開拓を進めている。

B-1) 学術論文

Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Reply to ‘Comment on “Coherent Control in the Extreme Ultraviolet and Attosecond Regime by Synchrotron Radiation”’,” *Nat. Commun.* **12(1)**, 3782 (3 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-24029-4

K. ALI, H. ZEN, H. OHGAKI, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, H. TOYOKAWA, M. FUJIMOTO, Y. TAIRA and M. KATOH, “Three-Dimensional Nondestructive Isotope-Selective Tomographic Imaging of ^{208}Pb Distribution via Nuclear Resonance Fluorescence,” *Appl. Sci. (Switzerland)* **11(8)**, 3415 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/app11083415

E. SALEHI and M. KATOH, “Spatial Structure and Angular Momentum of Electro-Magnetic Wave Radiated from a Relativistic Electron Moving on a Spiral Orbit,” *J. Adv. Simulat. Sci. Eng.* **8(1)**, 87–97 (2021). DOI: 10.15748/jasse.8.870

K. ALI*, H. ZEN, H. OHGAKI, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, M. KATOH, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO and H. TOYOKAWA, “Fusion Visualization Technique to Improve a Three-Dimensional Isotope-Selective CT Image Based on Nuclear Resonance Fluorescence with a Gamma-CT Image,” *Appl. Sci. (Switzerland)* **11(24)**, 11866 (17 pages) (2021). DOI: 10.3390/app112411866

B-4) 招待講演

M. KATOH, “Structured high energy photons radiated from relativistic electrons,” 3rd International Conference on Nuclear Photonics, Online, June 2021.

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, 2019–2021).

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教育研究評議会評議員 (2021–).

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–).

その他

あいちシンクロトロン光センター運営委員 (2013–).

B-8) 大学での講義, 客員

名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 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).

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tron 光源としては世界的にも最高レベルの性能に到達したが、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、回折限界を目指す全く新しい加速器の建設についても検討を進める。

高エネルギー自由電子を用いた光発生として、自由電子レーザーやレーザーコンプトン散乱ガンマ線、コヒーレントシンクロtron 放射の発生法の開発や高度化、それらの利用法の開拓に取り組んできた。最近では光子の時空間構造やその干渉性の実験的検証やその利用法の開拓に挑戦している。放射光による光渦の生成、さらに放射光光渦同士 of の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。また、二連アンジュレータから放射される光子の時空間構造を利用した量子状態制御について先駆的な成果が出ている。相対論的自由電子からの電磁放射の時空間構造の制御とその応用というこれまで全く着目されていなかった領域を切り拓きつつあり、今後はさらに基礎研究を進めるとともに幅広く応用展開の可能性を探っていきたい。

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）

杉田 健人（助教）

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）

田部 圭梧（特別共同利用研究員）

後藤 啓太（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）

加茂 恭子（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 の独自技術である超短パルスガンマ線を用いた陽電子消滅分光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。超短パルスガンマ線は、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発生し、そのパルス幅はサブピコ秒からピコ秒オーダーである。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、陽電子消滅分光法による材料中の欠陥分析をユーザーに提供している。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に厚さ数 cm のバルク材料の欠陥分析を行うことが可能である。2021 年度は、新しいレーザー導入チャンバーを電子蓄積リングに導入し、ガンマ線の強度が 40 倍になったことを確認した。陽電子の寿命測定に加えて、寿命運動量相関測定法の開発も開始しており、分析技術の拡充を目指す。また、パルスではない連続ガンマ線を用いたユーザー利用も行っており、ユーザー執筆の論文が発表された。陽電子消滅分光法とガンマ線の施設利用及び協力研究と有償利用（民間企業）の全申請件数は、2020 年度が 8 件、2021 年度 15 件と順調に伸びており、今後の成果発表が期待される。
- 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おり、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。また、UVSOR においても非線形逆トムソン

散乱実験を行うため、パルスエネルギー 50 mJ のレーザー装置の立ち上げを現在行っている。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. ALI, H. ZEN, H. OHGAKI, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, H. TOYOKAWA, M. FUJIMOTO, Y. TAIRA and M. KATOH, “Three-Dimensional Nondestructive Isotope-Selective Tomographic Imaging of ^{208}Pb Distribution via Nuclear Resonance Fluorescence,” *Appl. Sci. (Switzerland)* **11(8)**, 3415 (14 pages) (2021). DOI: 10.3390/app11083415

K. ALI, H. OHGAKI, H. ZEN, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, H. TOYOKAWA, Y. TAIRA, V. IANCU, G. TURTURICA, C. A. UR, M. FUJIMOTO and M. KATOH, “Selective Isotope CT Imaging Based on Nuclear Resonance Fluorescence Transmission Method,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **67(8)**, 1976–1984 (2020). DOI: 10.1109/TNS.2020.3004565

E. SALEHI and M. KATOH, “Spatial Structure and Angular Momentum of Electro-Magnetic Wave Radiated from a Relativistic Electron Moving on a Spiral Orbit,” *J. Adv. Simulat. Sci. Eng.* **8(1)**, 87–97 (2021). DOI: 10.15748/jasse.8.870

K. ALI, H. ZEN, H. OHGAKI, T. KII, T. HAYAKAWA, T. SHIZUMA, M. KATOH, Y. TAIRA, M. FUJIMOTO and H. TOYOKAWA, “Fusion Visualization Technique to Improve a Three-Dimensional Isotope-Selective CT Image Based on Nuclear Resonance Fluorescence with a Gamma-CT Image,” *Appl. Sci. (Switzerland)* **11(24)**, 11866 (17 pages) (2021). DOI: 10.3390/app112411866

B-4) 招待講演

平 義隆, 「高エネルギー電子ビームを用いた新規ガンマ線源開発と利用研究」, 電気学会調査専門委員会「放射線技術を利用した微量分析およびイメージング技術」, オンライン開催, 2021 年 12 月.

B-6) 受賞, 表彰

平 義隆, 第 64 回放射線化学討論会優秀賞 (一般) (2021).

山本涼平, 2021 年度ビーム物理研究会若手の会若手発表賞 (2021).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

ビーム物理研究会 若手の会 幹事 (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).

日本加速器学会第 19 回年会組織委員 (2021–2022).

日本加速器学会第 19 回年会プログラム委員 (2022).

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), 「超短パルスガンマ線を用いた陽電子寿命運動量相関測定法の開発と利用研究の推進」,
平 義隆 (2021年–2024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–2023年).

C) 研究活動の課題と展望

陽電子消滅分光法に関しては, 陽電子寿命測定法と寿命運動量相関測定法に加えて, 同時計数ドップラー拡がり法
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。計算上はパルス幅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, らせん波面を形成するガンマ線渦が発生していることを実験的に実証する。

大 東 琢 治 (助教) (2011 年 8 月 1 日～2022 年 1 月 31 日)*)
(准教授) (2022 年 2 月 1 日着任)
(クロスアポイントメント；KEK 物質構造科学研究所)

稲垣 いつ子 (事務支援員)
石原 麻由美 (事務支援員)
加茂 恭子 (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解能 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

H. SUGA, K. SUZUKI, T. USUI, A. YAMAGUCHI, O. SEKIZAWA, K. NITTA, Y. TAKEICHI, T. OHIGASHI and Y. TAKAHASHI, “A New Constraint on the Physicochemical Condition of Mars Surface during the Amazonian Epoch Based on Chemical Speciation for Secondary Minerals in Martian Nakhilites,” *Minerals* **11**(5), 514 (25 pages) (2021). DOI: 10.3390/min11050514

G. GERMER, T. OHIGASHI, H. YUZAWA, N. KOSUGI, R. FLESCHE, F. RANCAN, A. VOGT and E. RÜHL, “Improved Skin Permeability after Topical Treatment with Serine Protease: Probing the Penetration of Rapamycin by Scanning Transmission X-Ray Microscopy,” *ACS Omega* **6**(18), 12213–12222 (2021). DOI: 10.1021/acsomega.1c01058

N. SHIRAI, Y. KAROUJI, K. KUMAGAI, M. UESUGI, K. HIRAHARA, M. ITO, N. TOMIOKA, K. UESUGI, A. YAMAGUCHI, N. IMAE, T. OHIGASHI, T. YADA and M. ABE, “The Effects of Possible Contamination by Sample Holders on Samples to Be Returned by Hayabusa2,” *Meteorit. Planet. Sci.* **55**(79), 1665–1680 (2020). DOI: 10.1111/maps.13480

T. HARANO, Y. TAKEICHI, T. OHIGASHI, D. SHINDO, E. NEMOTO, D. WAKABAYASHI, S. YAMASHITA, R. MURAO and M. KIMURA, “Azimuthal-Rotation Sample Holder for Molecular Orientation Analysis,” *J. Synchrotron Radiat.* **27**, 1167–1171 (2020). DOI: 10.1107/S160057752000990X

- J.-J. V. VÉLEZ, Y.-Y. CHIN, M.-H. TSAI, O. J. BURTON, R. WANG, S. HOFMANN, W.-H. HSU, T. OHIGASHI, W.-F. PONG and C.-H. CHUANG, “Evidence of Synergistic Electrocatalysis at a Cobalt Oxide–Graphene Interface through Nanochemical Mapping of Scanning Transmission X-Ray Microscopy,” *Chin. J. Phys.* **76**, 135–144 (2022). DOI: 10.1016/j.cjph.2021.09.018
- Y.-A. CHEN, H.-W. SHIU, Y.-J. HSU, L. E. MUNDT, W.-T. HUNG, T. OHIGASHI, M.-H. LI and P. CHEN, “Effect of the Large-Size A-Site Cation on the Crystal Growth and Phase Distribution of 2D/3D Mixed Perovskite Films via a Low-Pressure Vapor-Assisted Solution Process,” *J. Phys. Chem. C* **125**(48), 26601–26612 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c07795
- J. S. D. RODRIGUEZ, T. OHIGASHI, C.-C. LEE, M.-H. TSAI, C.-C. YANG, C.-H. WANG, C. CHEN, W.-F. PONG, H.-C. CHIU and C.-H. CHUANG, “Modulating Chemical Composition and Work Function of Suspended Reduced Graphene Oxide Membranes through Electrochemical Reduction,” *Carbon* **185**, 410–418 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.09.015
- S. MITSUNOBU, Y. OHASHI, H. MAKITA, Y. SUZUKI, T. NOZAKI, T. OHIGASHI, T. INA and Y. TAKAKI, “One-Year In Situ Incubation of Pyrite at the Deep Seafloor and Its Microbiological and Biogeochemical Characterizations,” *Appl. Environ. Microbiol.* **87**(23), e0097721 (2021). DOI: 10.1128/AEM.00977-21
- H.-T. WANG, J.-W. CHIOU, K.-H. CHEN, A. R. SHELKE, C.-L. DONG, C.-H. LAI, P.-H. YEH, C.-H. DU, C.-Y. LAI, K. ASOKAN, S.-H. HSIEH, H.-W. SHIU, C.-W. PAO, H.-M. TSAI, J.-S. YANG, J.-J. WU, T. OHIGASHI and W.-F. PONG, “Role of Interfacial Defects in Photoelectrochemical Properties of BiVO₄ Coated on ZnO Nanodendrites: X-Ray Spectroscopic and Microscopic Investigation,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**(35), 41524–41536 (2021). DOI: 10.1021/acsami.1c08522
- M. ITO, Y. TAKANO, Y. KEBUKAWA, T. OHIGASHI, M. MATSUOKA, K. KIRYU, M. UESUGI, T. NAKAMURA, H. YUZAWA, K. YAMADA, H. NARAOKA, T. YADA, M. ABE, M. HAYAKAWA, T. SAIKI, S. TACHIBANA and HAYABUSA2 PROJECT TEAM, “Assessing the Debris Generated by the Small Carry-On Impactor Operated from the Hayabusa2 Mission,” *Geochem. J.* **5**(4), 223–239 (2021). DOI: 10.2343/geochemj.2.0632
- M. YOSHIDA, M. MIYAHARA, H. SUGA, A. YAMAGUCHI, N. TOMIOKA, T. SAKAI, H. OHFUJI, F. MAEDA, I. OHIRA, E. OHTANI, S. KAMADA, T. OHIGASHI, Y. INAGAKI, Y. KODAMA and N. HIRAO, “Elucidation of Impact Event Recorded in the Lherzolithic Shergottite NWA 7397,” *Meteorit. Planet. Sci.* **56**(9), 1729–1743 (2021). DOI: 10.1111/maps.13735
- Y. KEBUKAWA, M. E. ZOLENSKY, C. A. GOODRICH, M. ITO, N. O. OGAWA, Y. TAKANO, N. OHKOUCHI, K. KIRYU, M. IGISU, T. SHIBUYA, M. A. MARCUS, T. OHIGASHI, J. MARTINEZ, Y. KODAMA, M. H. SHADDAD and P. JENNISKENS, “Organic Matter in Carbonaceous Chondrite Lithologies of Almahata Sitta: Incorporation of Previously Unsourced Carbonaceous Chondrite Lithologies into Ureilite Regolith,” *Meteorit. Planet. Sci.* **56**(7), 1311–1327 (2021). DOI: 10.1111/maps.13713

B-4) 招待講演

大東琢治, 「はやぶさ2帰還試料の顕微有機物分析とアウトリーチ活動」, ビーム物理若手の会, online, 2021年5月.

大東琢治, 「走査型透過X線顕微鏡による分光イメージングの最前線」, SRセミナー, 立命館大学SRセンター, 草津, 2021年7月.

大東琢治,「はやぶさ2帰還試料の顕微有機物分析」, ILC 技術セミナー & 岩手大学加速器科学連続セミナー, online, 2021年8月.

大東琢治,「走査型透過X線顕微鏡による有機物分光イメージングの現状」, 高分子学会, online, 2021年9月.

大東琢治,「走査型透過X線顕微鏡による顕微分析の先端研究——はやぶさ2, ドラッグデリバリー, アポトーシス——」, 日本分析化学会, online, 2021年9月.

大東琢治,「走査型透過軟X線顕微鏡による高分解能化学状態解析」, 格子欠陥フォーラム, online, 2021年9月.

大東琢治,「宇宙の中のミクロ, ミクロの中の宇宙 はやぶさ2帰還試料のナノ有機物分析」, 分子科学研究所一般公開, online, 2021年10月.

大東琢治,「UVSOR におけるはやぶさ2帰還試料の有機物分析」, OPJ2021, online, 2021年10月.

大東琢治,「走査型透過X線顕微鏡による分光イメージングの最前線」, あいちSR講演会, あいちシンクロトロン光センター, 瀬戸, 2021年12月.

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

SpectroNanoscapy Workshop, Organizing Committee (2014-).

X線結像光学研究会幹事 (2015-).

第35回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム座長 (2022).

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 (2017-2021).

その他

とよた科学体験館「X線で見るととても小さな物質の宇宙～ドラッグデリバリーからはやぶさ2まで～」講演 (2021).

中日文化センター「はやぶさ2で帰還した石の有機物分析」講演 (2022).

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).

C) 研究活動の課題と展望

ナノバブルは直径 180 nm 程度の泡であり, 気圧より高いとされる内部圧力や, 表面電荷を有しているなど, 独特の物性を持つ。すでに半導体の洗浄などの応用利用がされてはいるものの, サイズが小さい上に, 内部が気体の泡であることによる測定の難しさから, それらの物性やメカニズムは未解明の部分が多い。そこで軟X線領域において, エネルギーに対する変化は吸収より屈折の方が大きいことに着目し, STXM を用いてX線微分位相差顕微光学系の構築を行う。これにより得られる情報は, 試料の2次元微分位相分布である。これをエネルギーを走引して測定を

行うことにより、スペクトロスコープに応用したDiffraction Anomalous Fine Structure (DAFS)測定を行う。DAFSはKramers-Kronigの関係より吸収スペクトルへと変換されるので、化学的解釈が可能である。特に軟X線領域においては、適切な測定手法がこれまでなかったことから、報告例は著者の知識の限りでは未だ存在しない。今後の主題として、X線位相微分相差顕微光学系の構築に伴う位相分布測定手法の確立を行う。またこの手法を応用して、ナノバブルの物性解明を行なっていく予定である。

＊) 2022 年 2 月 1 日高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所准教授

光物性測定器開発研究部門（極端紫外光研究施設）

松 井 文 彦（主任研究員）（2018 年 4 月 1 日～2021 年 11 月 15 日）
（教授）（2021 年 11 月 16 日昇任）

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）
加茂 恭子（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・多次元スピン分析器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・プレスリリースを通じて成果発信を続けている。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 $3 \text{ \AA}^{-1}$ 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。
- b) 物性評価に適した光波長帯の連続的なエネルギー可変性が UVSOR の最大の特徴である。BL6U は軟 X 線領域 ($45\text{--}700 \text{ eV}$) 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る。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た k_z 分散測定による全 Brillouin 域価電子帯分散マッピングや偏光特性を活かした原子軌道波動関数解析技術は BL6U での共同研究推進の基盤であるが，さらに精緻な測定を行い，表面特有の電子状態や現象の情報を引き出す研究展開を進めている。
- 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 TiSe_2 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 and H. MATSUDA, “Projection-Type Electron Spectroscopy Collimator Analyzer for Charged Particles and X-Ray Detections,” *Rev. Sci. Instrum.* **92(7)**, 73301 (7 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0051114

O. ENDO, F. MATSUI, W.-J. CHUN, M. NAKAMURA, K. AMEMIYA and H. OZAKI, “Nanographene Growth from Benzene on Pt(111),” *Surf. Sci.* **711**, 121874 (2021). DOI: 10.1016/j.susc.2021.121874

K. SAKAMOTO, H. ISHIKAWA, T. WAKE, C. ISHIMOTO, J. FUJII, H. BENTMANN, M. OHTAKA, K. KURODA, N. INOUE, T. HATTORI, T. MIYAMACHI, F. KOMORI, I. YAMAMOTO, C. FAN, P. KRÜGER, H. OTA, F. MATSUI, F. REINERT, J. AVILA and M. C. ASENSIO, “Spatial Control of Charge Doping in n-Type Topological Insulators,” *Nano Lett.* **21(10)**, 4415–4422 (2021). DOI: 10.1021/acs.nanolett.1c01100

S. MAKITA, H. MATSUDA, Y. OKANO, T. YANO, E. NAKAMURA, Y. HASEGAWA, S. KERA, S. SUGA and F. MATSUI, “Contrast Inversion of Photoelectron Spectro-Microscopy Imag,” *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **19**, 42–47 (2021). DOI: 10.1380/EJSSNT.2021.42

F. MATSUI, S. MAKITA, H. MATSUDA, E. NAKAMURA, Y. OKANO, T. YANO, S. KERA and S. SUGA, “Valence Band Dispersion Embedded in Resonant Auger Electrons,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90(12)**, 124710 (9 pages) (2021). DOI: s10.7566/JPSJ.90.124710

B-3) 総説, 著書

F. MATSUI, S. MAKITA, Y. OKANO, H. MATSUDA and S. KERA, “Photoelectron Momentum Microscope: Development at UVSOR Synchrotron Facility,” *Vac. Surf. Sci.*, **64(6)**, 262–268 (2021). DOI: 10.1380/vss.64.262 (in Japanese)

松井文彦 (編集者・分担著者), 「図説表面分析ハンドブック」, 朝倉書店 (2021). ISBN: 978-4-254-20170-3

B-4) 招待講演

松井文彦, 「顕微光電子分光の技術的な展開と課題～放射光と光電子運動量顕微鏡～」, R026先端計測技術の将来設計委員会第4回研究会, オンライン開催, 2021年4月.

F. MATSUI, “Soft X-ray Photoelectron Momentum Microscopy: Resonating valence band element-selectively,” FHI-IMS Joint Seminar, online, June 2021.

F. MATSUI, “Introduction to the contrarian usage of two-dimensional photoelectron spectroscopy,” HiSOR セミナー, 広島大学, オンライン開催, 2021年6月.

F. MATSUI, “Toward comprehensive analysis of electronic and spin structure by UVSOR Photoelectron Momentum Microscope,” Advanced Light Source Users meeting 2021, online, August 2021.

松井文彦, 「光電子運動量顕微鏡の拠点構築と展開」, 日本物理学会 2021 秋季大会, オンライン開催, 2021年9月.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

表面真空学会理事 (2021.5–).

日本放射光学会庶務幹事 (2021.9–).

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–).

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」岡崎市立甲山中学校 (2021).

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 (2022).

B-10) 競争的資金

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).

科研費挑戦的研究(開拓), 「ドーパントの価数ごとの立体原子配列を観測する小型測定装置の研究」(代表: 松下智裕), 松井文彦 (研究分担者) (2021 年–2025 年).

C) 研究活動の課題と展望

UVSOR 型 Momentum Microscope (MM) 利用研究を推進する。顕微角度分解光電子分光, 共鳴光電子分光, 3D 波数空間分解光電子分光法を協力研究に供するとともに自身の表面物性科学研究を進める。軟X線ビームラインと VUV ビームライン両方を同時に MM に導く two-beam MM 実験ステーションをデザインした。2020 年度は片方 (BL6U) での運用が始まった。2021 年度以降 2 本目のビームラインに接続, 2022 年度以降の MM の将来の拡張として 2 次元スピン検出器を用いたスピン分解光電子分光によるスピン物性研究の展開を計画しているが, その基礎研究として磁性薄膜・キラル分子膜の電子状態・原子構造研究を進める。

MM 開発の先駆者がいる Forschungszentrum Jülich (FZJ) の電子物性部門 (PGI-6) と学術協定を結び, 表面電子物性の共同研究を進めてきたおかげで, UVSOR でも MM が順調に立ち上がった。時間分解型の MM 開発を進めるドイツ・DESY の M. Hoesch らとも共同研究を密にし, こちらからスピン研究に関して相手から時間分解測定法に関して経験技術交流を進める。本装置を活かした実験を積極的に進めるユーザーコミュニティ構築のための第 1 回 (2019)・第 2 回 (2020.10) 国際ワークショップに続き, 東アジア圏での MM 開発グループの萌芽のネットワークづくりに取り掛かり, また FHI・HiSOR・ALS 各機関との合同セミナーで招待講演を行った。UVSOR の国内外からのビジビリティを高めるとともに, 他のビームラインにも先端拠点を目指す機運と風土の定着を活動指針として進めている。

田 中 清 尚（准教授）（2014 年 4 月 1 日着任）

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）

杉本 卓史（特別共同利用研究員）

保科 拓海（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）

加茂 恭子（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。
- 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することは困難であることが判明した。そこで，2021 年度は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，スピントーゲットの磁化操作を不要とすることに成功したが，スピンマニピュレータのパラメータ整備が必要となっている。2022 年度にパラメータの整備を完了してユーザー利用開始を目指す予定である。
- 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 用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

T. FUKASAWA, S. KUSAKA, K. SUMIDA, M. HASHIZUME, S. ICHINOKURA, Y. TAKEDA, S. IDETA, K. TANAKA, R. SHIMIZU, T. HITOSUGI and T. HIRAHARA, “Absence of Ferromagnetism in MnBi₂Te₄/Bi₂Te₃ down to 6 K,” *Phys. Rev. B* **103**(20), 205405 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.205405

- J. OKABAYASHI, S. LI, S. SAKAI, Y. KOBAYASHI, T. MITSUI, K. TANAKA, Y. MIURA and S. MITANI**, “Perpendicular Magnetic Anisotropy at the Fe/Au(111) Interface Studied by Mössbauer, X-Ray Absorption, and Photoemission Spectroscopies,” *Phys. Rev. B* **103**(10), 104435 (8 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.104435
- T. HIRAHARA, M. M. OTROKOV, T. T. SASAKI, K. SUMIDA, Y. TOMOHIRO, S. KUSAKA, Y. OKUYAMA, S. ICHINOKURA, M. KOBAYASHI, Y. TAKEDA, K. AMEMIYA, T. SHIRASAWA, S. IDETA, K. MIYAMOTO, K. TANAKA, S. KURODA, T. OKUDA, K. HONO, S. V. EREMEEV and E. V. CHULKOV**, “Fabrication of a Novel Magnetic Topological Heterostructure and Temperature Evolution of Its Massive Dirac Cone,” *Nat. Commun.* **11**(1), 4821 (8 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41467-020-18645-9
- I. SUZUKI, Z. LIN, S. KAWANISHI, K. TANAKA, Y. NOSE, T. OMATA and S. TANAKA**, “Direct Evaluation of Hole Effective Mass of SnS–SnSe Solid Solutions with ARPES Measurement,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**(2), 634–638 (2022). DOI: 10.1039/D1CP04553A
- K. HAGIWARA, M. ISHIKADO, M. HORIO, K. KOSHIISHI, S. NAKATA, S. IDETA, K. TANAKA, K. HORIBA, K. ONO, H. KUMIGASHIRA, T. YOSHIDA, S. ISHIDA, H. EISAKI, S. SHAMOTO and A. FUJIMORI**, “Superconducting Gap and Pseudogap in the Surface States of the Iron-Based Superconductor PrFeAsO_{1-y} Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Res.* **3**(4), 43151 (5 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.043151
- D. TAKANE, Y. KUBOTA, K. NAKAYAMA, T. KAWAKAMI, K. YAMAUCHI, S. SOUMA, T. KATO, K. SUGAWARA, S. IDETA, K. TANAKA, M. KITAMURA, K. HORIBA, H. KUMIGASHIRA, T. OGUCHI, T. TAKAHASHI, K. SEGAWA and T. SATO**, “Dirac Semimetal Phase and Switching of Band Inversion in XMg_2Bi_2 ($X = \text{Ba}$ and Sr),” *Sci. Rep.* **11**(1), 21937 (9 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-01333-z
- S. NAKATA, M. HORIO, K. KOSHIISHI, K. HAGIWARA, C. LIN, M. SUZUKI, S. IDETA, K. TANAKA, D. SONG, Y. YOSHIDA, H. EISAKI and A. FUJIMORI**, “Nematicity in a Cuprate Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy under Uniaxial Strain,” *npj Quantum Mater.* **6**(1), 86 (6 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41535-021-00390-x
- S. IDETA, S. JOHNSTON, T. YOSHIDA, K. TANAKA, M. MORI, H. ANZAI, A. INO, M. ARITA, H. NAMATAME, M. TANIGUCHI, S. ISHIDA, K. TAKASHIMA, K. M. KOJIMA, T. P. DEVEREAUX, S. UCHIDA and A. FUJIMORI**, “Hybridization of Bogoliubov Quasiparticles between Adjacent CuO_2 Layers in the Triple-Layer Cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ Studied by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy,” *Phys. Rev. Lett.* **127**(21), 217004 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.127.217004
- T. YAMAMOTO, D. HIRAGA, I. ARASHI, K. TAKASUGI, T. NAITO, M. URUICHI, F. TESHIMA, K. TANAKA, M. NOMURA and R. KATO**, “Coexistence of Interchanged and Normal Orbital Levels in a Molecular Conductor Consisting of a Metal-Dithiolene Complex,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**(11), 114704 (10 pages) (2021). DOI: 10.7566/JPSJ.90.114704
- 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/EJSSNT.2020.18

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, 2021).

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することは困難であることが判明した。そこで、2021年度は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、スピントーゲットの磁化操作を不要とすることに成功したが、スピンマニピュレータのパラメータ整備が必要となっている。2022年度にパラメータの整備を完了してユーザー利用開始を目指す予定である。新助教が10月に着任予定なので新しい体制で研究を推進する。

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）

加茂 恭子（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) 軟X線共鳴散乱法によるソフトマターのメゾスコピック構造解析
- 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) ソフトマターは分子が凝集し集団となることで特徴的な粘弾性や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。特にソフトマター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。また，元素選択性を有し，特定の官能基などの構造解析が可能である。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，液晶分子などのソフトマター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殻吸収端は光エネルギー 1 keV 以下の軟X線領域であるため，軟X線を用いる必要がある。本グループでは 2020 年度より軟X線共鳴散乱法を実現すべく，散乱観測のための装置開発を行っている。装置の立ち上げでは，液晶分野を専門とする共同研究者らと共にキラルスメクチック液晶を用いて，従来のX線小角散乱法では観測できなかった，強誘電体，反強誘電体およびその副次相による数 nm から 10 nm 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。また，さらなる装置開発により，測定範囲を数 nm から 10 nm 程度であったものを，最大 100 nm 程度まで測定可能にし，屈曲型液晶分子がおおよそ 60 nm の周期でらせん構造を有するナノヘリカルフィラメント構造であることを確認した。
- 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・プローブ法によるフェムト秒時間分解・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。また，高強度のポンプ光では，メンブレンが破損するため，メンブレンを用いないマイクロ流路を用いた

液厚 20 ~ 1000 nm の超薄膜フラットジェット法の開発を行った。現在、超薄膜フラットジェットの厚みを評価するための、干渉計を準備しており、2022 年度より稼働する予定である。今後、液体セル法またはフラットジェット法と同期光学レーザーと組み合わせることで、ポンプ・プローブ法によるフェムト秒時間分解軟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

T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Electron Wave Packet Interference in Atomic Inner-Shell Excitation,” *Phys. Rev. Lett.* **126(11)**, 113202 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.113202

J. KESKINEN, K. JANKALA, S. M. HUTTULA, T. KANEYASU, Y. HIKOSAKA, E. SHIGEMASA, H. IWAYAMA, K. SOEJIMA, K. ITO, L. ANDRIC, M. A. KHALAL, J. PALAUDOUX, F. PENENT and P. LABLANQUIE, “Auger Decay of the 3d Hole in the Isoelectronic Series of Br, Kr⁺, and Rb²⁺,” *Phys. Rev. A* **103(3)**, 032828 (8 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevA.103.032828

Y. HIKOSAKA, T. KANEYASU, M. FUJIMOTO, H. IWAYAMA and M. KATOH, “Reply to ‘Comment on “Coherent Control in the Extreme Ultraviolet and Attosecond Regime by Synchrotron Radiation”’,” *Nat. Commun.* **12(1)**, 3782 (3 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-24029-4

F. ALLUM, N. ANDERS, M. BROUARD, P. BUCKSBAUM, M. BURT, B. DOWNES-WARD, S. GRUNDMANN, J. HARRIES, Y. ISHIMURA, H. IWAYAMA, L. KAISER, E. KUKK, J. LEE, X. LIU, R. S. MINNS, K. NAGAYA, A. NIOZU, J. NISKANEN, J. O’NEAL, S. OWADA, J. PICKERING, D. ROLLES, A. RUDENKO, S. SAITO, K. UEDA, C. VALLANCE, N. WERBY, J. WOODHOUSE, D. YOU, F. ZIAEE, T. DRIVER and R. FORBES, “Multi-Channel Photodissociation and XUV-Induced Charge Transfer Dynamics in Strong-Field-Ionized Methyl Iodide Studied with Time-Resolved Recoil-Frame Covariance Imaging,” *Faraday Discuss.* **228**, 571–596 (2021). DOI: 10.1039/d0fd00115e

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

原子衝突学会学会誌編集員 (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）

小板谷 貴典（助教）

山本 航平（助教）

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不均一触媒その場観察への応用
- 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。2021 年前半には，PEFC Pt 合金電極の能劣化試験後の硫黄被毒状態に関する雰囲気制御型硬X線光電子分光法を論文として発表した。NEDO 事業が終了し，より一般的な不均一触媒等について対象を拡げて研究を遂行しているところである。
- b) 分子研シンクロトン放射光施設 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。また，磁性薄膜の原子層毎の磁性を解析するべく軟X線反射率測定技術開発を行っている。

B-1) 学術論文

A. KOIDE, Y. UEMURA, D. KIDO, Y. WAKISAKA, S. TAKAKUSAGI, B. OHTANI, Y. NIWA, S. NOZAWA, K. ICHIYANAGI, R. FUKAYA, S.-I. ADACHI, T. KATAYAMA, T. TOGASHI, S. OWADA, M. YABASHI, Y. YAMAMOTO, M. KATAYAMA, K. HATADA, T. YOKOYAMA and K. ASAKURA, “Photoinduced Anisotropic Distortion as the Electron Trapping Site of Tungsten Trioxide by Ultrafast W L1-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy with Full Potential Multiple Scattering Calculations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**(5), 2615–2621 (2020). DOI: 10.1039/c9cp01332f

Y. UEMURA, A. S. M. ISMAIL, S. H. PARK, S. KWON, M. KIM, Y. NIWA, H. WADATI, H. ELNAGGAR, F. FRATI, T. HAARMAN, N. HÖPPEL, N. HUSE, Y. HIRATA, Y. ZHANG, K. YAMAGAMI, S. YAMAMOTO, I. MATSUDA, T. KATAYAMA, T. TOGASHI, S. OWADA, M. YABASHI, U. HALISDEMIR, G. KOSTER, T. YOKOYAMA, B. M. WECKHUYSEN and F. M. F. DE GROOT, “Femtosecond Charge Density Modulations in Photoexcited CuWO₄,” *J. Phys. Chem. C* **125**(13), 7329–7336 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c10525

S. IKEMOTO, S. MURATSUGU, T. KOITAYA and M. TADA, “Chromium Oxides as Structural Modulators of Rhodium Dispersion on Ceria to Generate Active Sites for NO Reduction,” *ACS Catal.* **12**, 431–441 (2022). DOI: 10.1021/acscatal.1c03807

T. SUZUKI, Y. KUBOTA, A. NAKAMURA, T. SHIMOJIMA, K. TAKUBO, S. ITO, K. YAMAMOTO, S. MICHIMAE, H. SATO, H. HIRAMATSU, H. HOSONO, T. TOGASHI, M. YABASHI, H. WADATI, I. MATSUDA, S. SHIN and K. OKAZAKI, “Ultrafast Optical Stress on BaFe₂As₂,” *Phys. Rev. Res.* **3**, 033222 (12 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.3.033222.

K. TAKUBO, H. MAN, S. NAKATSUJI, K. YAMAMOTO, Y. ZHANG, Y. HIRATA, H. WADATI, A. YASUI, T. MIZOKAWA and D. I. KHOMSKII, “Spin-Orbital Liquid in Ba₃CuSb₂O₉ Stabilized by Oxygen Holes,” *Phys. Rev. Mater.* **5**, 075002 (7 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.5.075002

B-3) 総説, 著書

T. YOKOYAMA, “Thermal Expansion of FeNi Invar and Zinc-Blende CdTe from the View Point of Local Structure,” *Microstructures* **1(1)**, 2021003 (22 pages) (2021). DOI: 10.20517/microstructures.2021.001

B-4) 招待講演

横山利彦, 「分子・物質合成プラットフォーム 10年間の成果」, 第20回ナノテクノロジー総合シンポジウム, 東京ビッグサイト, 2022年1月.

T. YOKOYAMA, “Ambient Pressure Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy on Polymer Electrolyte Fuel Cells under Working Conditions,” MRM2021, Yokohama (Japan) (online), December 2021.

T. YOKOYAMA, “*Operando* observation of working polymer electrolyte fuel cell studied by ambient pressure hard X-ray photoelectron spectroscopy,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

T. YOKOYAMA, “Precise EXAFS approaches to invar alloys and negative thermal expansions,” Global XAS Journal Club Europe and Asia-Oceania, The International X-ray Absorption Society, online, June 2021.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本放射光学会会長 (2021.10–2023.9).

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 (1998–2021).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

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).

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「マテリアルの高度循環のための技術 スポーク機関」業務主任者 (2021–2030).

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ「運営機構横断領域 (物質・材料合成)」業務主任者 (2022–2030).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「液体を反応場とした動的オペランド硬X線光電子分光システムの開発」(代表: 横山利彦), 小坂谷貴典(研究分担者), 山本航平(研究分担者) (2021年–2023年).

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, 「共鳴X線磁気反射率測定による磁性体多層膜の内部構造の解明」, 山本航平 (2021年–2024年).

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–2021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, 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（特任研究員）
鶴岡 和幸（特任研究員）
市井 智章（特任研究員）
高橋 翔太（特任専門員）
佐藤 宏祐（大学院生）
林 仲秋（大学院生）
野口 直樹（大学院生）
望月 達人（特別共同利用研究員）
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，表面界面科学

A-2) 研究課題：

- a) 電子非共鳴・表面プラズモン非共鳴条件における分子吸着系の三次非線形振動分光
- b) 空間反転対称性の破れた埋没界面系の観測を拓く四次非線形振動分光への展開
- c) メタンカップリング光触媒反応における吸着水の触媒的作用
- d) 水素感度と高空間分解能を有する二次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

- a) 電子共鳴あるいはプラズモン共鳴を用いて信号増大させることができない表面吸着分子系についても汎用的に観測可能なラマン分光法の確立を目指し、二つの光の差周波の喰りで分子振動を共鳴励起（強制振動）させる三次のコヒーレント反ストークスラマン分光法（CARS）に着目し、表面分光測定装置の構築を行ってきた。現在、平坦な Pt(111) 基板表面に蒸着させた透明絶縁体の氷薄膜及び等核二原子分子の H₂, D₂ ガスに対して CARS 測定に成功した。さらに、昇温脱離法（TPD）と組み合わせた測定により、分子の吸着・脱離プロセスをその場観測することにも成功した。さらに、この TPD-CARS 法を用いることで、結晶氷薄膜の振動励起子の広がりサイズが 100 K から 150 K にかけて温度と共に急速に減少することを明らかにすると共に、アモルファス氷薄膜については結晶化相転移温度のサイズ効果を観測することに成功した。[論文準備中]
- b) 和周波発生振動分光法に代表される二次非線形分光法は空間反転対称性が破れたドメインに選択的な計測手法であり、表面界面観測に広く用いられている。しかし、振動励起のために赤外光を用いるため、赤外光が透過しない“物質に埋没した界面”の観測には適用できない。これを克服するため、物質中を透過する二つの光の差周波の喰りで分子振動を共鳴励起（強制振動）させ、それを第二高調波でコヒーレントにアップコンバージョンさせる四次非線形光学過程に基づく振動分光を展開し始めている。この手法を用いて、空間反転対称性が無い水晶薄膜の観測に透過配置と反射配置でそれぞれ成功し、その強度比から、その信号光が二次と三次のカスケード過程に由来するものでは無く、四次非線形光学過程に由来するものであることの確証を得た。[論文準備中]
- c) 天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンを光により活性化させ、化学的により付加価値が高い分子に変換させる

光触媒技術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。一般に、光触媒表面に水分子が吸着している場合には、メタンは完全酸化され二酸化炭素に変換されることが知られている ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$)。ところが、水蒸気圧力を制御して水分子の吸着量を第一層吸着から多層吸着 (10 層程度) まで系統的に変化させながら光触媒によるメタン転換反応を調べてみると、水分子吸着相が二層程度の時に、メタンの非酸化カップリング ($2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$) によるエタン生成効率が顕著に増大することを見出だした。この反応式には水分子が露わには関与しないため、この現象の分子起源を探るべく、水分子同位体 (D_2O) を用いたメタン転換光触媒過程のオペランド赤外分光測定を行った。その結果、吸着水分子は光触媒反応中に水酸基ラジカルとなり、それがメタンから水素をバリアレスに引き抜き ($\text{CH}_4 + \cdot\text{OD} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HDO}$) メチルラジカルを効率的に生成させ、そのメチルラジカル同士のカップリングによりエタン生成反応が誘起されている事が明らかになった ($2(\cdot\text{CH}_3) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$)。[論文投稿中]

- d) 走査トンネル顕微鏡と和波発生振動分光法を組み合わせ、水分子吸着系の水素結合ネットワークにおいて機能発現のカギを握る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)”を高い空間分解能で観測する二次非線形顕微分光法 (探針増強和波発生振動分光法) の開発に世界に先駆けて取り組んでいる。その要素技術である Au ナノ探針を再現性高く作成することに成功するとともに、その探針を用いて STM 発光スペクトルのマッピングや探針増強ラマン分光法に成功するに至っている。現在、MHz 高繰返しレーザー光源を用いた OPA システムの構築も概ね完了しており、ロックイン検出も併用して探針増強和波発生振動分光に現在取り組んでいる。水分子吸着系は吸着エネルギーがそれほど高くなく脆いため、本手法を本格展開させるために、先ずは表面に強固に吸着することが知られているアルカンチオール分子系の自己組織化膜を用いて原理実証実験に取り組んでいる。

B-1) 学術論文

F. AMANO, H. MUKOHARA, H. SATO, C. TATEISHI, H. SATO and T. SUGIMOTO, “Vapor-Fed Photoelectrolysis of Water at 0.3 V Using Gas-Diffusion Photoanodes of SrTiO_3 Layers,” *Sustainable Energy Fuels* **4**(3), 1443–1453 (2020). DOI: 10.1039/c9se01068h

B-3) 総説、著書

T. SUGIMOTO, “Ferroelectric Ice Films Grown on Metal Surfaces: Orientational Structure and Peculiar Physical Properties of Adsorbed Water Molecules Unveiled by Nonlinear Spectroscopy,” *Chemistry and Chemical Industry*, **74**(5), 354–356 (2021). (in Japanese)

T. SUGIMOTO, “New Development of Active Species Observation by Operand Spectroscopy,” *LPM Lett.*, **25**, 16–19 (2021). (in Japanese)

B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「水分解光触媒ナノ粒子の高活性化に向けた表面エンジニアリングの学理構築」, ナノ学会第 19 回大会, オンライン開催, 2021 年 5 月.

杉本敏樹, 「固体表面における水分子の特異な水素結合構造」, 第 15 回分子科学討論会 2021, オンライン開催, 2021 年 9 月.

杉本敏樹, 「分光計測の挑戦: ナノ粒子光触媒の高活性化表面エンジニアリングにむけて」, 2021 年度日本表面真空学会中部支部研究会, オンライン開催, 2021 年 11 月.

杉本敏樹,「固体表面における分子吸着種のコヒーレント非線形分光」, 第13回放射光学会若手研究会, オンライン開催, 2021年12月.

T. SUGIMOTO, “Nuclear-spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on cryogenic surface,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

杉本敏樹,「モデル星間氷のレーザー分子分光で拓く星間塵の新奇物性と機能」,「自然科学における階層と全体」シンポジウム, オンライン開催, 2022年1月.

杉本敏樹,「物質表面吸着水の水素配置・配向特性に迫る和周波発生(SFG)振動分光研究」, レーザー学会学術講演会第42回年次大会, オンライン開催, 2022年1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 2023, Conference vice Chair (2019–2023).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

広島大学 放射光科学研究センター協議会委員 (2020-).

文部科学省学術調査官 (2021–2023).

学会誌編集委員

e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, Guest editor (2021).

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-).

第8回森野ディスカッション／分子研研究会 分子科学研究所対応者 (2021.8).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「基礎光科学」, 2021年度.

理化学研究所 (SPring-8), 客員研究員, 2021年4月-.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「高感度非線形ラマン分光法による物理吸着水素分子の極低温量子ダイナミクス of 直接観察」, 杉本敏樹 (2021年度–2022年度).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「コヒーレントラマン分光法による星間ダストモデル表面上の水素の *in-situ* オルト／パラ状態計測とマクロシミュレーションが拓く星形成・物質進化ダイナミクス研究」, 杉本敏樹 (2021年度).

科学技術振興機構さがけ研究,「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).
自然科学研究機構分野融合共同研究,「水を不斉反応場とする精密アミノ酸合成法の開拓」(代表: 山内美穂), 杉本敏樹 (研究分担者) (2021年度).

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・マイクロフォニ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).

科研費特別推進研究,「星間塵表面における分子進化の解明: 素過程からのアプローチ」(代表: 渡部直樹), 杉本敏樹 (研究分担者) (2017年度-2021年度).

C) 研究活動の課題と展望

ヘテロダイ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）

宇都 祥子（研究員（派遣））

足立 和宏（研究員（派遣））

LEE, Jihyun（大学院生）

PALASSERY ITHIKKAL, Jaseela（大学院生）

中村 由佳（事務支援員（派遣））

小倉 康子（事務支援員（派遣））

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) ドナー／アクセプター接合を利用したフォトンアップコンバージョンと低電圧駆動有機 EL
- b) タンデム水平接合有機太陽電池

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フォトンアップコンバージョン（UC）は長波長の光を短波長に変換する技術で，低エネルギー光の有効利用や近赤外イメージングなどへの応用が期待されている。今回，有機半導体ドナー（D）／アクセプター（A）界面で有機太陽電池の電荷分離・再結合原理を応用した新原理の UC を実現した。発光体としては三重項消滅材料として知られるルブレン，感光体としては近赤外光を吸収するノンフラーレンアクセプタを用い，積層して D/A 界面をもつ 2 層膜を形成した。目に見えない近赤外 LED 光（太陽光強度の 1/10 程度）を，2% 程度の量子効率で，目視可能な黄色の高輝度発光に変換するフレキシブル薄膜を実現できた。原理は，まず吸収した近赤外光を D/A 界面で HOMO オフセットを利用し電荷分離して，スピンのランダムな自由電荷を生成する。それらが再結合する際に界面で電荷移動（CT）状態を経て，三重項励起子を生成する。その後，三重項消滅を経てルブレンからの S1 発光が観測される。本手法は，全固体であり，重原子効果による項間交差が必要ないため希少金属，有害元素が不必要，という利点を持つ。

さらに，このアップコンバージョン過程を有機 EL に応用し，その効率を向上させた結果，乾電池 1 本分の電圧でディスプレイ並みの明るさで発光できる，世界最小電圧で駆動する有機 EL の開発に成功した。

- b) 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「水平交互接合」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，1.8 cm という驚異的な水平接合距離で太陽電池動作できた。トラップが無輻射再結合を引き起こすことによって，可能な水平距離を決めていることが分かった。さらに，水平接合ではマルチタンデム化によって光電流が増大していくことを実証し，タンデム水平セルによって入射光全てを吸収利用できることを証明した。また，ドーピングによるセル特性の向上にも成功した。

B-1) 学術論文

- M. SERA, M. YAMAMOTO, K. TOMITA, Y. YABARA, S. IZAWA, M. HIRAMOTO, T. NAKANISHI, K. YOSHIDA and K. NISHIYAMA**, “Morphology Control and Synthesis of Afterglow Materials with an SrAl_2O_4 Framework Synthesized by Surfactant-Template and Hydrothermal Method,” *Chem. Phys. Lett.* **780**, 138916 (6 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138916
- J. PALASSERY ITHIKKAL, A. GIRAULT, M. KIKUCHI, Y. YABARA, S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Photovoltaic Behavior of Centimeter-Long Lateral Organic Junctions,” *Appl. Phys. Express* **14**, 094001 (6 pages) (2021). DOI: 10.35848/1882-0786/ac17d2
- S. IZAWA, K. UCHIDA, M. NAKAMURA, K. FUJIMOTO, J. ROUDIN, J. LEE, T. INUZUKA, K. SANADA, M. SAKAMOTO, Y. NAKAMURA, M. HIRAMOTO and M. TAKAHASHI**, “Influence of N-Substituents on Photovoltaic Properties of Singly Bay-Linked Dimeric Perylene Diimides,” *Chem. –Eur. J.* **27(56)**, 14081–14091 (2021). DOI: 10.1002/chem.202102318
- S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Efficient Solid-State Photon Upconversion by Spin Inversion at Organic Semiconductor Interface,” *Nat. Photonics* **15(12)**, 895–900 (2021). DOI: 10.1038/s41566-021-00904-w
- J. PALASSERY ITHIKKAL, Y. YABARA, S. UTO, S. IZAWA and M. HIRAMOTO**, “Lateral-Tandem Organic Photovoltaic Cells With Carrier Transport and Generation Layers,” *Appl. Phys. Express* **14(10)**, 101003 (4 pages) (2021). DOI: 10.35848/1882-0786/ac28e6
- S. IZAWA, M. MORIMOTO, S. NAKA and M. HIRAMOITO**, “Efficient Interfacial Upconversion Enabling Bright Emission with Extremely Low Driving Voltage in Organic Light-Emitting Diodes,” *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2101710 (8 pages) (2022). DOI: 10.1002/adom.202101710
- K. TAKAHASHI, S. IZAWA, N. OHTSUKA, A. IZUMISEKI, R. TSURUTA, R. TAKEUCHI, Y. GUNJO, Y. NAKANISHI, K. MASE, T. KOGANEZAWA, N. MOMIYAMA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAYAMA**, “Quasi-Homoepitaxial Junction of Organic Semiconductors: A Structurally Seamless but Electronically Abrupt Interface between Rubrene and Bis(trifluoromethyl)dimethylrubrene,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12(46)**, 11430–11437 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c03094
- J. LEE, M. HIRAMOTO and S. IZAWA**, “Simultaneous Measurement of Photocurrent and Recombination Emission in Organic Solar Cell,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, 011001 (7 pages) (2022). DOI: 10.35848/1347-4065/ac4051

B-3) 総説, 著書

平本昌宏, 「一人の科学者の研究人生」, *Molecular Electronics & Bioelectronics*, **32(4)**, 180–187 (2021). (M&BE 業績賞受賞記念寄稿)

B-4) 招待講演

平本昌宏, 「M&BE の仲間と出会った頃——30年前」, 第82回応用物理学会秋季学術講演会「有機分子・バイオエレクトロニクス分科会業績賞受賞記念講演」, オンライン開催, 2021年9月.

平本昌宏, 「KFMによるドーピングブレンド単結晶のフェルミレベル測定」, 分子研機器センター・ブルカージャパンナノ表面計測事業部共催AFM オンラインセミナー (第1回), オンライン開催, 2021年12月.

S. IZAWA, "Photon upconversion at organic semiconductor interface," The 38th International Conference of Photopolymer Science and Technology, Organic and Hybrid Solar Cells–Materials, Device Physics, and Processes, Online, June 2021.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面の光電変換機能の開拓～有機太陽電池からフォトンアップコンバージョンまで～」, “光” 機到来! Q コロキウム, オンライン開催, 2021年6月.

S. IZAWA, "Upconversion emission at organic semiconductor interface," Asian Conference on Organic Electronics 2021, Online, September 2021.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での新原理アップコンバージョン発光」, 高分子学会有機エレクトロニクス研究会「発光材料・デバイスの新展開」, オンライン開催, 2021年10月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での光エネルギー変換」, 応用物理学会新領域エネルギーハーベスティング研究グループ研究会「環境発電関連技術の最先端」, オンライン開催, 2021年11月.

伊澤誠一郎, 「動的エキシトンを利用した光アップコンバージョン」, 第7回動的エキシトン若手セミナー, オンライン開催, 2021年12月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面での光波長・エネルギー変換」, 表面真空学会九州支部セミナー「表面・界面での変換」, オンライン開催, 2022年2月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を利用した光アップコンバージョン」, 物性科学連携研究体研究会「エネルギー科学の最前線：階層横断的な理解に向けて」, オンライン開催, 2022年3月.

伊澤誠一郎, 「有機半導体界面を利用した光エネルギー変換」, 神戸大学開拓プロジェクトシンポジウム, オンライン開催, 2022年3月.

B-5) 特許出願

特願 2021-062767, 「有機EL素子」, 伊澤誠一郎, 平本昌宏, 森本勝大, 中 茂樹(自然科学研究機構, 富山大学), 2021年.

B-6) 受賞, 表彰

平本昌宏, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会業績賞 (2021).

伊澤誠一郎, 有機EL 討論会第31回例会講演奨励賞 (2021).

伊澤誠一郎, 2021年度エヌエフ基金研究開発奨励賞優秀賞 (2021).

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–).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

科研費学術変革領域研究(A) (公募研究) 専門委員会委員 (2021.6–9).

学会誌編集委員

応用物理学会若手チャプター幹事 (2018–). (伊澤誠一郎)

競争的資金等の領域長等

NEDO 先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム「高効率シースルー有機薄膜太陽電池を用いた革新的発電窓の研究開発」研究開発推進委員会委員長 (2021.4-).

NEDO グリーンイノベーション基金事業／次世代型太陽電池の開発, 採択審査委員会委員長 (2021.11-2022.1).

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, 講師 (非常勤), 2020 年 4 月 1 日-2022 年 2 月 24 日.

B-9) 学位授与

LEE, Ji-Hyun, 「有機太陽電池における電荷再結合の研究」, 2021 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

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-2021 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).

科研費学術変革領域研究 (A) (公募研究), 「動的エキシトンを利用した新原理フォトンアップコンバージョン」, 伊澤誠一郎 (2021 年-2023 年).

科学技術振興機構さきがけ研究, 「界面アップコンバージョンが可能とする革新的光変換」, 伊澤誠一郎 (2021 年-2025 年).

科研費基盤研究 (C) (一般), 「優れた n 型半導体特性を実現するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発」 (代表: 高橋雅樹), 平本昌宏 (研究分担者) (2021 年-2023 年).

科研費基盤研究 (C) (一般), 「優れた n 型半導体特性を実現するフレキシブルグラフェンナノリボンの開発」 (代表: 高橋雅樹), 伊澤誠一郎 (研究分担者) (2021 年-2023 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. (M2), 2019.10 入学) を指導し, 「有機単結晶エレクトロニクス」, 「水平接合有機太陽電池の開発」の研究を推進している。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と低電圧駆動有機 EL デバイスに関する研究」を推進し, 学生 1 名 (Ji-Hyun Lee (D3), 2018.10 入学) を指導し, 研究室の柱になっている。静岡大, 富山大, 東京理科大, 等と共同研究し, 多くの論文が掲載されている。多数の受賞, JST さきがけ研究者への選出, *Nature Photonics* への論文掲載など, 着実に独立した研究者への道を歩んでおり, 次のポジションを得るため, 公募への応

募を積極的に行っている。

2021年9月に、Ji-Hyun Leeは博士(理学)学位を、Jaseela, P. I.は修士(理学)学位を取得した。その際、Ji-Hyun Lee博士は、SOKENDAI賞を授与された。なお、Jaseela, P. I.は、2022年4月より解良グループ(構造分子科学専攻)に転専攻する。

パンデミックにより、外国人研究者、学生の来日がストップし、これまでに5名の来日を断念した。来年度は、少数精鋭で成果、論文を出し続ける努力が必要不可欠である。なお、平本は、来年度末で定年となるので、研究室の装置類の譲渡、廃棄をすでに行っており、研究室終了の準備の目処がつつつつある。

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) 安定同位体非標識脂質分子の ^{13}C 信号帰属に資する新規固体 NMR 測定法の開発
- b) 固体 NMR を用いたプリオンフラグメントと脂質膜の特異的相互作用の解析
- c) 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
- d) 独自固体 NMR プローブのための要素技術の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 脂質二重膜の構成脂質分子に関して天然存在比安定同位体 ^{13}C を観測して，高い分子運動性を示す液晶相でにおける脂質分子の ^{13}C 信号帰属に資する新規固体 NMR 測定法の開発を試みた。脂質分子と同様な運動性を有する有機低分子を参照試料として同測定法を適用し，有効性を確認した。
- b) ヒトプリオン病は，生体中に存在する正常型のプリオンタンパク質（PrP^C）の高次構造が β シートリッチな感染型（PrP^{Sc}）に変換され，不溶性アミロイド線維が形成され発症すると考えられている。本研究では同タンパク質の構造転移機構の解明を最終目的としている。全長ヒトプリオンと同様な脂質結合活性を有し，細胞毒性が報告されている 106 から 126 残基に相当する PrP(106-126) が，PrP の構造転移が示唆されている細胞膜表面のカベオラの主要脂質成分を単純化した GM1 含有リボソームに結合したプロテオリボソームに関して， ^{13}C 固体 NMR による解析を行った。上記の新規測定法を適用して，既報の信号帰属の検証を行うと共に GM1 分子の PrP(106-126) 特異的結合部位の特定を試みている。本研究は国立感染症研究所の谷生道一博士との共同研究である。
- c) 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，矢木宏和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。特定残基のみ ^{13}C ， ^{15}N 全安定同位体標識した SAHS，および CAHS タンパク質試料等を調製し局所構造解析を試みた。2 次元 ^{13}C 同種核間相関固体 NMR 測定法などを適用し，SAHS に関して 6 種の信号，CAHS に関して 3 種の信号を観測した。現在，改良された試料調製法により調製された SAHS 試料で再測定を行い，同タンパク質の構造均一性の検証を行うと共に，変異タンパク質を用いて信号帰属を試みている。
- 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。本プローブでは，試料管回転モジュール，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た。全ての部品を独自モジュールに置き換えるため，スピニングモジュール，および回転検出用の光電圧変換モジュールの開発を行っている。前者は昨年度から開発を始め，本年度同社市販品と同一の最高回転周波数を達成した。更なる性能向上を目指して改良を行っている。後者は今年度から，装置開発室の豊田氏の援助を受けて開発を行っている途中である。

B-3) 総説, 著書

K. NISHIMURA and M. TANIO, “Functional and Structural Characterization of Membrane Binding Proteins,” in *Annual Reports in NMR spectroscopy*, G. A. Webb, Ed., **105**, 47–131 (2022). DOI: 10.1016/bs.arnmr.2021.06.001

西村勝之, 「固体NMRによる膜タンパク質の構造解析」, 「創薬研究者がこれだけは知っておきたい最新のウイルス学」, 技術情報協会, 180–190 (2021). ISBN: 978-4-86104-855-5

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-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学統合生命科学教育プログラム, 「Introduction of solid state NMR and its application to structural characterization of biomolecules (機能生体分子化学)」, 2021年1月7日, 14日.

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).

C) 研究活動の課題と展望

独自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。昨年度から最難関のスピンングモジュールの開発を行っており, 年度末にようやく市販品と同じ最高回転周波数を達成した。2021年度前半は, 5月から9月までNMR室の複数の空調の寿命による入れ替え, 分光器温度コントローラーの故障などに見舞われ, 長期間NMR実験が進まなかった。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。

小 林 玄 器（准教授）（2018 年 4 月 1 日着任）

竹入 史隆（助教）

AYU, Nur Ika Puji（大学院生）

内村 祐（大学院生）

岡本 啓（大学院生）

泉 善貴（大学院生）

今井 弓子（技術支援員）

久保田 亜紀子（技術支援員）

鈴木 愛（事務支援員）

神谷 美穂（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⁻ 導電性化合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) H⁻ 導電体の物質探索では，これまで主な探索対象としていた酸水素化物から，酸素を含まない複合アニオン水素化物や金属水素化物へと探索対象を拡げた。新たに発見した水素化硫化物 LaAH_3S ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) は，400 °C で 1 mS/cm に達するイオン導電率を示すだけでなく，大気下での化学安定性を獲得した。蛍石構造をとる金属水素化物では，独自の合成指針によって電子伝導性の抑制に成功し，室温～100 °C において非常に高い導電率を達成した。また，電極への応用を見据えた水素・電子混合導電体の物質探索では，メカノケミカル法を用いた直接合成によって，遷移金属酸水素化物 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ を非加熱で合成することに成功し，その水素透過電極としての機能を初めて実証した。また，スパッタ法により，同物質の多結晶膜の直接成膜にも成功した。
- b) 当グループで発見した $\text{AE}_2\text{LiH}_3\text{O}$ ($\text{AE} = \text{Sr}, \text{Ba}$) は，相転移に伴って高温で H⁻ 超イオン導電性を示し，元素置換を施すことで 300 °C 以下で高温相を安定化できる。本系の重水素体を用いた高温中性子回折実験を実施し，核密度分布解析（MEM）によって水素の分布を調べたところ，想定していたアニオンサイトとは異なる格子間位置において優位な存在確率が示唆された。これは水素の拡散が単純なサイトホッピング機構とは異なることを意味しており，当該物質の超イオン導電性を支持する結果である。
- c) 300 °C 以上で超イオン導電性を示す $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ を固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発をおこなっている。これまで，その焼結密度の低さ（～70%）が課題のひとつであったが，新たに導入したホットプレスを用いることで，密度が 90% 超の焼結体の作成が可能となった。これによって，水素ガスリークが抑制できる。また，産学連携によって表面研磨技術を適用することで，ペレット表面の凹凸を大幅に低減することにも成功し，電解質・電極界面の制御へ向けた技術的課題を克服した。

B-1) 学術論文

- H. UBUKATA, F. TAKEIRI, K. SHITARA, C. TASSEL, T. SAITO, T. KAMIYAMA, T. BROUX, A. KUWABARA, G. KOBAYASHI and H. KAGEYAMA**, “Anion Ordering Enables Fast H^- Conduction at Low Temperatures,” *Sci. Adv.* **7**(23), eabf7883 (7 pages) (2021). DOI: 10.1126/sciadv.abf7883
- T. UCHIMURA, F. TAKEIRI, K. OKAMOTO, T. SAITO, T. KAMIYAMA and G. KOBAYASHI**, “Direct Synthesis of Barium Titanium Oxyhydride for Use as a Hydrogen Permeable Electrode,” *J. Mater. Chem. A* **9**(36), 20371–20374 (2021). DOI: 10.1039/D1TA05783A
- A. KUWABARA, F. TAKEIRI, H. NAWAZ and G. KOBAYASHI**, “First-Principles Calculations of Point Defect Formation and Anion Diffusion Mechanisms in the Oxyhydride Ba_2ScHO_3 ,” *ChemRxiv* 10.26434/chemrxiv.12121254.v2 (2020). DOI: 10.26434/chemrxiv.12121254.v2
- S. DEKURA, Y. SUNAIRI, K. OKAMOTO, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, Y. HORI, Y. SHIGETA and H. MORI**, “Effects of Mechanical Grinding on the Phase Behavior and Anhydrous Proton Conductivity of Imidazolium Hydrogen Succinate,” *Solid State Ionics* **372**, 115775 (2021). DOI: 10.1016/j.ssi.2021.115775
- F. TAKEIRI, A. WATANABE, K. OKAMOTO, D. BRESSER, S. LYONNARD, B. FRICK, A. ALI, Y. IMAI, M. NISHIKAWA, M. YONEMURA, T. SAITO, K. IKEDA, T. OTOMO, T. KAMIYAMA, R. KANNO and G. KOBAYASHI**, “Hydride-Ion-Conducting K_2NiF_4 -Type Ba–Li Oxyhydride Solid Electrolyte,” *Nat. Mater.* **21**, 325–330 (2022). DOI: 10.1038/s41563-021-01175-0

B-3) 総説, 著書

- 竹入史隆, 小林玄器, 「 H^- 導電性酸水素化物の合成法」, セラミックス, **56**, 536–539 (2021).
- 竹入史隆, 小林玄器, 「層状ペロブスカイト酸水素化物のサイト選択性と H^- 導電」, 結晶学会誌, **63**(2), 73–74 (2021).
- 小林玄器, 「 H^- 導電体: 物質開発の現状と応用可能性」, 水素エネルギーシステム (*J. Hydro. Energy Sys. Soc. Japan*), **46**(1), 12–17 (2021).
- K. MAEDA, F. TAKEIRI, G. KOBAYASHI, S. MATSUISHI, H. OGINO, S. IDA, T. MORI, Y. UCHIMOTO, S. TANABE, T. HASEGAWA, N. IMANAKA and H. KAGEYAMA**, “Recent Progress on Mixed-Anion Materials for Energy Applications,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**, 26–37 (2022).
- 竹入史隆, 陰山 洋, 「複合アニオン化合物の化学」, 「複合アニオン化合物の科学」, 丸善出版, pp. 1–20 (2021).
- 小林玄器, 飯村壮史, 細野秀雄, 「中温域高速ヒドリドイオン伝導体」, 「“水素” を使いこなすためのサイエンス ハイドロジェノミクス」, 共立出版, pp. 67–78 (2022).

B-4) 招待講演

- 小林玄器, 「 H^- 導電体の物質開拓」, ポリマーフロンティア 21 (高分子学会), オンライン開催, 2021年 6月.

B-6) 受賞, 表彰

- 小林玄器, 永井科学技術財団学術賞 (2022).
- 岡本 啓, 電気化学会第 88 会大会優秀学生講演賞 (2021).

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

AYU, Nur Ika Puji, 「Synthesis and Structural Studies on $(\text{Ba}, \text{Sr})_3\text{Ga}(\text{H}, \text{D})\text{O}_4$ and $\text{Ba}_2\text{LiD}_3\text{O}$ Oxyhydrides」, 2021 年 9 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構創発的研究支援事業, 「ヒドリドイオン導電性材料の開拓と新規イオニクスデバイスの創製」, 小林玄器 (2021 年–2028 年).

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).

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–2023 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

当グループが特に注力している H^- 超イオン導電体 $\text{Ba}_{1.75}\text{LiH}_{2.7}\text{O}_{0.9}$ (BLHO) に関する成果は, *Nature Materials* 誌に掲載され, 知財も特許登録に向けて審議が進んでいる。BLHO への元素置換による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結果については, 現在論文投稿中である。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に続き, 電気化学会第 88 回大会の優秀学生講演賞 (2021) の受賞や分子研 SRA 採択 (2021 年 10 月–) など, 高い評価を得ている。BLHO の構造相転移および超イオン導電相についての固体化学的探求は, 最大エントロピー法 (MEM 法) で示された格子間位置の水素によって新たな展開を迎えた。金属における侵入型固溶の例からも明らかのように, 水素は特異的に格子間位置を占めやすい元素であるが, それがアニオン種としての H^- 超イオン導電においても実現するとなれば画期的な知見となる。現在, 中性子全散乱を用いた局所構造解析 (PDF 解析) を計画しているほか, 共同研究による大規模な分子動力学 (MD) 計算など, 多角的なアプローチによってその現象解明を目指している。

BLHO を固体電解質として用いた電気化学デバイスの開発は、以前にも検討を実施していたが、ガスリーク問題や電極／電解質界面の不安定さなどの課題により、中断を余儀なくされていた。しかし、焼結密度の大幅向上 (70% 台 → 90% 台) を達成したほか、新たなデバイス試験セルを装置開発室と共同設計したことで (現在作成中)、ガスリークの問題には一定の目処がついた。界面についても、以前はBLHO とパラジウム電極との界面不安定性の問題があったが、 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ が安定な水素透過電極としてはたらくこと、および、その直接成膜が可能になったことで、デバイス開発に再度挑戦できる状況にある。電解質BLHO と電極 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ からなる対称セルを作成し、外部電場による H^- の反応場への安定供給、ひいては NH_3 合成や CO_2 還元といった水素化反応の促進を目指す。

酸水素化物以外の H^- 導電体の合成についても水素化ハロゲン化物、水素化硫化物、あるいは金属水素化物といった様々な方向性が見つかっている。また、導電率のみならず、化学安定性や電圧に対する安定性 (電位窓の広さ) などの点において、アニオン格子ごとに異なる特徴が引き出されることも明らかになってきた。引き続き物質探索を推し進めるとともに、高い導電率や安定性の起源を結合状態や電子状態から探ることで、将来的な材料設計指針につながる包括的な議論をおこなう必要がある。

H^- を含む化合物の探索は国際的にもイオン交換反応や高压合成などの特殊手法に依存していたが、簡便なメカノケミカル法による合成を実現できたことには大きな意義がある。 $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$ は既知物質だが、合成条件の最適化によってその水素固溶量が増加できる兆候を見出しているほか、他の遷移金属を含む新規酸水素化物も得られている。特に前期遷移金属を含む系との相性のよさが見られていることから、新たな電極材料の探索という位置付けでの検討を継続していく。

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）

NAM, Dayeon（特任研究員）

東田 怜（特任研究員）

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 生成反応の反応スキームを提案した。CO 生成反応ではまず, 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 錯体生成反応に関与するアクセサリタンパク質 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

M. NISHINAGA, H. SUGIMOTO, Y. NISHITANI, S. NAGAI, S. NAGATOISHI, N. MURAKI, T. TOSHA, K. TSUMOTO, S. AONO, Y. SHIRO and H. SAWAI, “Heme Controls the Structural Rearrangement of Its Sensor Protein Mediating the Hemolytic Bacterial Survival,” *Commun. Biol.* **4**(1), 467 (12 pages) (2021). DOI: 10.1038/s42003-021-01987-5

Y. IKENOUE, Y. O. TAHARA, M. MIYATA, T. NISHIOKA, S. AONO and H. NAKAJIMA, “Use of a Ferritin L134P Mutant for the Facile Conjugation of Prussian Blue in the Apoferritin Cavity,” *Inorg. Chem.* **60**(7), 4693–4704 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.0c03660

N. MURAKI, K. TAKEDA, D. NAM, M. MURAKI and S. AONO, “Structural Characterization of Y29F Mutant of Thermoglobin from a Hyperthermophilic Bacterium *Aquifex aeolicus*,” *Chem. Lett.* **50**(4), 603–606 (2021). DOI: 10.1246/CL.200879

B-4) 招待講演

S. AONO, “Crystal structure of HypX responsible for CO biosynthesis for the assembly of the active site in NiFe-hydrogenase,” The International Chemistry Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

N. MURAKI, “Structural basis for the heme transfer reaction in the novel bacterial heme uptake system,” Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

B-7) 学会および社会的活動

学会誌編集委員

Chemistry Letters, Section Editor (2013–2021).

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科副研究科長 (2020–2022).

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).
科研費研究活動スタート支援,「酸素ガスをシグナル分子とする走化性シグナル伝達系の構造基盤」, 東田 怜 (2021年–2023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).

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）

西 栄美子（研究員）

HIRANYAKORN, Methanee（大学院生）

関口 太一郎（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）

梅澤 美美子（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）

西村 誠司（特別共同利用研究員）

沈 佳娜（特別共同利用研究員）

磯野 裕貴子（特任専門員）

平峰 里菜（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) 生体分子，特に糖鎖や糖タンパク質の動的構造と相互作用を調べる手法を大きく進歩させた。糖鎖はさまざまな生物学的システムにおいて多様な役割を果たしているが，内部運動の自由度が非常に高いため，構造的な観点から特性を明らかにすることが難しい。糖鎖の動的構造を明らかにする目的で分子動力学シミュレーションが広く用いられているが，得られた糖鎖のコンフォメーションアンサンブルを包括的に評価する方法は，これまでほとんど存在しなかった。我々は，再生核ヒルベルト空間を介することで，自由エネルギー地形にコンフォーマーを割り当てる理論的アプローチを開発した。この方法は，糖鎖のコンフォメーション空間，さらには高い運動自由度を持つ分子のコンフォメーション空間探索の可能性を広げるものである。さらに，免疫系で機能する糖タンパク質である免疫グロブリン G（IgG）と補体第 1 成分を対象に高速原子間力顕微鏡を用いた相互作用解析を行い，分子の構造の柔軟性が相互作用に及ぼす効果を定量的に可視化することができた。また，逆コントラストマッチング法による中性子小角散乱計測とサイズ排除クロマトグラフィーを組み合わせることで，分子複合体中の IgG の構造を選択的に観測することに成功した。さらに，こうした方法と分子シミュレーションを統合して，時計タンパク質 KaiA-KaiB-KaiC 複合体の構造ダイナミクスの解析に応用した。
- b) 統合的なアプローチを用いて，さまざまな生体分子集合体の特性を明らかにした。低温大気圧プラズマ（CAP）は，バイオテクノロジーや医療の分野で注目されている。そこで我々は，アミロイド β （A β ）に CAP を照射したときの

影響を、NMR、質量分析、速度論解析により調べ、CAP 照射によって A β の 35 位のメチオニン残基が選択的に酸化され、アミロイド線維の形成が抑制されることを明らかにした。また、高速原子間力顕微鏡、電子顕微鏡、NMR といった様々な先端計測技術を駆使して、クマムシの細胞内に豊富に存在するタンパク質 CAHS1 (cytosolic-abundant heat-soluble protein 1) の性質を調べた。その結果、乾燥を模倣した条件下では、このタンパク質同士が自然に集まってファイバーをつくることが明らかとなった。細胞に脱水ストレスがかかるとこのタンパク質のファイバーがゲルのような集合体をつくり、ストレスがなくなるとタンパク質の集合体は消失して元に戻る様子を捉えることに成功した。一方、プロテアソームの $\alpha 7$ サブユニットが自己組織化して形成された七員環が 2 層になったホモ 14 量体の構造を低温電子顕微鏡で観察した。その結果、 $\alpha 7$ の二重リング構造は、これまでに報告されている結晶学的モデルとは大きく異なり、溶液中で大きく揺らいでいることが示された。さらに、球状の自己組織化錯体に酵素を内包して安定化することで有機溶媒中においても酵素活性を保持できることを見出し (東京大学／分子研 藤田 誠博士との共同研究)、配位結合を介して集合する人工脂質の膜表面における相分離挙動を捉える (九州大学 大谷 亮博士との共同研究) など、超分子化学と生命分子科学の融合研究を展開した。

B-1) 学術論文

S. YANAKA, Y. YAMAGUCHI, T. TAKIZAWA, Y. MIYANOIRI, R. YOGO, I. SHIMADA and K. KATO, “NMR Assignments of the N-Glycans of the Fc Fragment of Mouse Immunoglobulin G_{2b} Glycoprotein,” *Biomol. NMR Assignments* **15**(1), 187–192 (2021). DOI: 10.1007/s12104-020-10004-5

N. SATO, R. YOGO, S. YANAKA, A. MARTEL, L. PORCAR, K. MORISHIMA, R. INOUE, T. TOMINAGA, T. ARIMORI, J. TAKAGI, M. SUGIYAMA and K. KATO, “A Feasibility Study of Inverse Contrast-Matching Small-Angle Neutron Scattering Method Combined with Size Exclusion Chromatography Using Antibody Interactions as Model Systems,” *J. Biochem.* **169**(6), 701–708 (2021). DOI: 10.1093/jb/mvab012

R. OHTANI, Y. ANEGAWA, H. WATANABE, Y. TAJIMA, M. KINOSHITA, N. MATSUMORI, K. KAWANO, S. YANAKA, K. KATO, M. NAKAMURA, M. OHBA and S. HAYAMI, “Metal Complex Lipids for Fluid–Fluid Phase Separation in Coassembled Phospholipid Membranes,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**(24), 13603–13608 (2021). DOI: 10.1002/anie.202102774

C. SONG, T. SATOH, T. SEKIGUCHI, K. KATO and K. MURATA, “Structural Fluctuations of the Human Proteasome $\alpha 7$ Homo-Tetradecamer Double Ring Imply the Proteasomal α -Ring Assembly Mechanism,” *Int. J. Mol. Sci.* **22**(9), 4519 (9 pages) (2021). DOI: 10.3390/ijms22094519

T. WATANABE, H. YAGI, S. YANAKA, T. YAMAGUCHI and K. KATO, “Comprehensive Characterization of Oligosaccharide Conformational Ensembles with Conformer Classification by Free-Energy Landscape via Reproductive Kernel Hilbert Space,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**(16), 9753–9760 (2021). DOI: 10.1039/d0cp06448c

K. MIYAZAWA, S. G. ITOH, H. WATANABE, T. UCHIHASHI, S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, K. ARAKAWA and H. OKUMURA, “Tardigrade Secretory-Abundant Heat-Soluble Protein Has a Flexible β -Barrel Structure in Solution and Keeps This Structure in Dehydration,” *J. Phys. Chem. B* **125**(32), 9145–9154 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04850

- M. YAGI-UTSUMI, K. AOKI, H. WATANABE, C. SONG, S. NISHIMURA, T. SATOH, S. YANAKA, C. GANSER, S. TANAKA, V. SCHNAPKA, E. W. GOH, Y. FURUTANI, K. MURATA, T. UCHIHASHI, K. ARAKAWA and K. KATO**, “Desiccation-Induced Fibrous Condensation of CAHS Protein from an Anhydrobiotic Tardigrade,” *Sci. Rep.* **11**(1), 21328 (9 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-00724-6
- S. RATANABUNYONG, S. SEETAHA, S. HANNONGBUA, S. YANAKA, M. YAGI-UTSUMI, K. KATO, A. PAEMANEE and K. CHOOWONGKOMON**, “Biophysical Characterization of Novel DNA Aptamers against K103N/Y181C Double Mutant HIV-1 Reverse Transcriptase,” *Molecules* **27**(1), 285 (14 pages) (2022). DOI: 10.3390/molecules27010285
- S. YANAKA, H. YAGI, R. YOGO, M. ONITSUKA and K. KATO**, “Glutamine-Free Mammalian Expression of Recombinant Glycoproteins with Uniform Isotope Labeling: An Application for NMR Analysis of Pharmaceutically Relevant Fc Glycoforms of Human Immunoglobulin G1,” *J. Biomol. NMR* **76**, 17–22 (2022). DOI: 10.1007/s10858-021-00387-5
- Y. MURAI, M. YAGI-UTSUMI, M. FUJIWARA, S. TANAKA, M. TOMITA, K. KATO and K. ARAKAWA**, “Multiomics Study of a Heterotardigrade, *Echiniscus testudo*, Suggests the Possibility of Convergent Evolution of Abundant Heat-Soluble Proteins in Tardigrada,” *BMC Genomics* **22**(1), 813 (14 pages) (2021). DOI: 10.1186/s12864-021-08131-x
- F. YAMASAKI, F. UMEZAWA, T. SENSUI, M. ANZO, H. ABO, C.-W. KUO, K.-H. KHOO, K. KATO, H. YAGI and H. KAWASHIMA**, “Establishment of a Novel Monoclonal Antibody against Truncated Glycoforms of α -Dystroglycan Lacking Matriglycans,” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **579**, 8–14 (2021). DOI: 10.1016/j.bbrc.2021.09.043
- G. GEORGE, S. NINAGAWA, H. YAGI, J.-I. FURUKAWA, N. HASHII, A. ISHII-WATABE, Y. DENG, K. MATSUSHITA, T. ISHIKAWA, Y.P. MAMAHIT, Y. MAKI, Y. KAJIHARA, K. KATO, T. OKADA and K. MORI**, “Purified EDEM3 or EDEM1 alone Produces Determinant Oligosaccharide Structures from M8B in Mammalian Glycoprotein ERAD,” *eLife* **10**, 1–39 (2021). DOI: 10.7554/eLife.70357
- D. FUJITA, R. SUZUKI, Y. FUJII, M. YAMADA, T. NAKAMA, A. MATSUGAMI, F. HAYASHI, J.-K. WENG, M. YAGI-UTSUMI and M. FUJITA**, “Protein Stabilization and Refolding in a Gigantic Self-Assembled Cage,” *Chem* **7**, 2672–2683 (2021). DOI: 10.1016/j.chempr.2021.08.005
- S. YANAKA, S. NISHIGUCHI, R. YOGO, H. WATANABE, J. SHEN, H. YAGI, T. UCHIHASHI and K. KATO**, “Quantitative Visualization of the Interaction between Complement Component C1 and Immunoglobulin G: The Effect of C_H1 Domain Deletion,” *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 2090 (10 pages) (2022). DOI: 10.3390/ijms23042090
- Y. YUNOKI, A. MATSUMOTO, K. MORISHIMA, A. MARTEL, L. PORCAR, N. SATO, R. YOGO, T. TOMINAGA, R. INOUE, M. YAGI-UTSUMI, A. OKUDA, M. SHIMIZU, R. URADE, K. TERAUCHI, H. KONO, H. YAGI, K. KATO and M. SUGIYAMA**, “Overall Structure of Fully Assembled Cyanobacterial KaiABC Circadian Clock Complex by an Integrated Experimental-Computational Approach,” *Commun. Biol.* **5**, 184 (12 pages) (2022). DOI: 10.1038/s42003-022-03143-z

B-3) 総説, 著書

- H. YAGI, S. YANAKA and K. KATO**, “Structural and Functional Roles of the N-Glycans in Therapeutic Antibodies,” in *Comprehensive Glycoscience, 2nd edition*, J. BARCHI, Ed., Elsevier; Oxford, **vol. 5**, pp. 534–542 (2021). DOI: 10.1016/B978-0-12-819475-1.00044-4
- 矢木真穂, 加藤晃一, 「膜環境におけるアミロイドβの分子集合に関する構造的知見」, *膜*, **46**(1), 2–6 (2021). DOI: 10.5360/membrane.46.2

矢木宏和, 加藤晃一, 「糖タンパク質の小胞体からゴルジ体への輸送効率を高めるペプチド配列の発見と応用」, バイオサイエンスとバイオインダストリー, **79**, 472–476 (2021).

K. KATO, T. YAMAGUCHI and M. YAGI-UTSUMI, “Experimental and Computational Characterization of Dynamic Biomolecular Interaction Systems Involving Glycolipid Glycans,” *Glycoconj. J.* **39**, 219–228 (2022). DOI: 10.1007/s10719-022-10056-w

B-4) 招待講演

K. KATO, S. YANAKA, T. WATANABE, T. SUZUKI, R. YOGO, T. SATOH, T. YAMAGUCHI and H. YAGI, “Dynamic Views of Oligosaccharides and Glycoproteins Provided by Experimental and Computational Observations,” 3rd Australasian Glycoscience Symposium (3rd AGS), online, 2021年6月.

S. YANAKA, R. YOGO, H. YAGI and K. KATO, “Stable isotope-assisted NMR analysis of dynamics and interactions of the Fc region of immunoglobulin G as glycoprotein,” ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST 2021, online, 2021年8月.

K. KATO, T. SUZUKI, M. HIRANYAKORN, S. YANAKA, T. SATOH, T. YAMAGUCHI, H. YAGI and M. YAGI-UTSUMI, “NMR characterization of conformational dynamics of carbohydrate and ubiquitin chains as post-translational protein modifiers,” ISMAR-APNMR-NMRSJ-SEST 2021, online, 2021年8月.

谷中冴子, 「抗体の3次元構造ダイナミクスと相互作用のダイナミクスをみる」, PPF2020/2021 第18回次世代を担う若手のためのフィジカル・ファーマフォーラム, オンライン開催, 2021年9月.

谷中冴子, 「真核生物における安定同位体標識法」, 第21回若手NMR研究会, オンライン開催, 2021年9月.

M. YAGI-UTSUMI, “Cold atmospheric plasma modification of amyloid β ,” The 30th International Toki Conference on Plasma and Fusion Research, online, 2021年11月.

M. YAGI-UTSUMI, 「Molecular assembly of amyloid- β in membrane environments」, 第59回日本生物物理学会年会, オンライン開催, 2021年11月.

加藤晃一, 「糖鎖生合成アトラスの編纂に向けて: 生命創成探究センターにおける糖鎖研究の取り組み」, ヒューマングライコームプロジェクト特別シンポジウム 2021, 名古屋大学(名古屋), 2021年12月.

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 in solution,” The 3rd International Conference on Materials Research and Innovation (3rd ICMARI), online, 2021年12月.

M. YAGI-UTSUMI, M. HIRANYAKORN, S. YANAKA, T. SATOH and K. KATO, “Quantitative characterization of conformational interconversions of Lys48-linked ubiquitin chains in solution,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), 2021年12月.

K. KATO, “NMR characterization of conformational dynamics of oligosaccharides and glycoproteins for improving their functionality,” Pacifichem 2021, Honolulu (U. S. A.) (online), 2021年12月.

B-6) 受賞, 表彰

矢木真穂, 自然科学研究機構若手研究者賞 (2021).

山田梨乃, 令和3年度日本生化学会中部支部支部長賞 (2022).

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–), 副会長 (2021–).

日本生化学学会評議員 (2002–).

日本糖質学会評議員 (2003–), 理事 (2013–).

日本核磁気共鳴学会幹事 (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–).

Advisory Board of the Universal Scientific Education and Research Network (USERN) (2021–).

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–).

その他

出前授業「第3の生命鎖＝糖鎖の話」愛知県立岡崎北高等学校コスモサイエンスコース (2021).

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Ⅱ」, 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-9) 学位授与

HIRANYAKORN, Methanee, 「Characterization of Conformational Dynamics of Lys48-Linked Ubiquitin Chains as Design Frameworks for Creating Allosterically Controllable Multidomain Proteins」, 2021年9月, 博士(理学).

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連関機構の解明」, 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).
AMED 次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発事業, 「国際競争力のある次世代抗体医薬品製造技術開発／革新的な次世代抗体医薬品製造基盤技術の開発(分子中に秘められた新規相互作用部位の探査と変化を通じた次世代抗体創成の基盤構築)」, 谷中冴子 (2021年–2025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事業, 「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).

AMED 次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発事業, 「国際競争力のある次世代抗体医薬品製造技術開発／次世代抗体医薬品の実用化に向けた物性・品質評価及び管理手法に関する技術的研究(次世代抗体医薬品の実用化に向けた品質評価及び管理手法に関する技術的研究)」(代表: 石井明子), 加藤晃一(研究分担者) (2021年–2025年).

AMED 次世代治療・診断実現のための創薬基盤技術開発事業, 「国際競争力のある次世代抗体医薬品製造技術開発／革新的な次世代抗体医薬品製造基盤技術の開発(分子中に秘められた新規相互作用部位の探査と変化を通じた次世代抗体創成の基盤構築)」(代表: 谷中冴子), 加藤晃一(研究分担者) (2021年–2025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）

VISOOTSAT, Akasit（特任研究員）

KEYA, Jakia Jannat（特任研究員）

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) V-ATPase のエネルギーカップリング機構の高速高精度1分子計測
- b) 生体・人工ハイブリッドキネシンの創成と高速高精度1分子計測による特性解析
- c) PET 分解酵素の熱安定性および PET 分解活性の向上と機構解明

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) V-ATPase (V_0V_1) は、ATP の化学エネルギーを利用して細胞膜を介するイオンの能動輸送を行う分子ポンプであり、ATP 加水分解反応を触媒する V_1 とイオン輸送を担う V_0 の2つの回転分子モーターの複合体である。我々は、独自に開発した高速高精度1分子計測を用い、イオン輸送時の V_0V_1 複合体の回転運動の素過程を可視化することに初めて成功した。その結果、 V_0 は10回対称、 V_1 は3回対称という構造対称性の不一致 ($10/3 = 3.3$) を持つにも関わらず、両モーター間の結合は“硬く”、繋がった V_0V_1 の回転子や固定子サブユニットが大きく振じれることなく、スムーズに回転できることを明らかにした（論文投稿中）。
- b) 2本足で歩く分子モーターキネシン - 1 は、後足が前足を常に追い越すいわゆるハンドオーバーハンド機構で、レールである微小管上に直進運動する。微小管上にはキネシン結合部位が前後左右に多数存在するにも関わらず、後足が前足を追い越して常に前方に結合する機構は不明である。我々は、人工分子ポリエチレングリコール（PEG）でキネシンの2つの足を繋いだ生体-人工ハイブリッドキネシンを創成し、高速高精度1分子計測でその運動素過程を解析した。その結果、柔らかい PEG リンカーで繋いだ場合にも、天然型と同様のハンドオーバーハンド機構で正確に直進運動し、2つの足を繋ぐリンカーの剛直性は不要であることを明らかにした（論文準備中）。
- c) プラスチックの完全リサイクルやプラスチックによる環境汚染の解決策としてプラスチック分解酵素が注目されている。我々は、ポリエチレンテレフタレート（PET）分解酵素を改変することにより熱安定性および PET 分解活性を大幅に向上させ、X線結晶構造解析を用いて熱安定性向上の構造的基盤を明らかにするとともに、1分子蛍光イメージングを用いて PET 分解活性向上のメカニズムを明らかにした（ACS Catalysis 2021; 特願 2021-168388）。本成果に基づき、2022 年1月から自然科学研究機構、キリンホールディング、静岡大学の3者で共同研究契約を結び、PET 分解酵素を用いた PET リサイクルの実用化に向けた共同研究を推進している。

B-1) 学術論文

- J. ANDO, H. KAWAGOE, A. NAKAMURA, R. IINO and K. FUJITA**, “Label-Free Monitoring of Crystalline Chitin Hydrolysis by Chitinase Based on Raman Spectroscopy,” *Analyst* **146**(12), 4087–4094 (2021). DOI: 10.1039/d1an00581b
- A. NAKAMURA, N. KOBAYASHI, N. KOGA and R. IINO**, “Positive Charge Introduction on the Surface of Thermostabilized PET Hydrolase Facilitates PET Binding and Degradation,” *ACS Catal.* **11**(14), 8550–8564 (2021). DOI: 10.1021/acscatal.1c01204
- 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
- T. UMAKOSHI, S. FUKUDA, R. IINO, T. UCHIHASHI and T. ANDO**, “High-Speed Near-Field Fluorescence Microscopy Combined with High-Speed Atomic Force Microscopy for Biological Studies,” *Biochim. Biophys. Acta, Gen. Subj.* **1864**(2), 129325 (2020). DOI: 10.1016/j.bbagen.2019.03.011
- T. URUI, M. MIZUNO, A. OTOMO, H. KANDORI and Y. MIZUTANI**, “Resonance Raman Determination of Chromophore Structures of Heliorhodopsin Photointermediates,” *J. Phys. Chem. B* **125**(26), 7155–7162 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04010

B-3) 総説, 著書

- 飯野亮太, 「はたらく分子マシン 10 : 生体分子モーターの予想外の動きを観る」, *現代化学*, 7月号, 19–23 (2021).
- 金原 数, 飯野亮太, 竹内正之, 前多裕介, 「はたらく分子マシン: ナノの世界のエネルギー変換へ」, *現代化学*, 3月号, 46–50 (2022).
- J. J. KEYA, A. KUZUYA and A. KAKUGO**, “Molecular Swarm Robot Realized by the Intelligence of a Biomolecular Motor System and DNA,” *生物物理 (SEIBUTSU BUTSURI)*, **61**(5), 330–331 (2021).

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

- R. IINO**, “Watching dynamic motions of individual protein motors,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), “Molecular engines based on energy conversion: From design to autonomous functions,” Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.
- R. IINO**, “Engineering linear molecular motor kinesin-1,” 3rd Conference on Biomotors, Virus Assembly, and Nanobiotechnology Applications, Ohio (USA) (Online), December 2021.
- J. J. KEYA, A. VISOOTSAT, A. OTOMO, S. HAN, K. KINBARA and R. IINO**, “Engineering of hybrid kinesin-1 dimer with synthetic linker by tuning the neck linker length,” Japan-US symposium on cytoskeletal motor proteins and their associated proteins, the 59th annual meeting of the Biophysical Society of Japan, Sendai (Japan) (Online), November 2021.
- R. IINO**, “Visualization and Engineering of the Motions of Protein Molecular Motors,” Seminar at Mechanobiology Institute, National University of Singapore, Singapore (Online), July 2021.
- R. IINO**, “Watching dynamic motions of natural and engineered molecular motor proteins,” Workshop on single-molecule biophysics, the School of Pharmacy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan (China) (Online), September 2021.
- 飯野亮太, 「話題提供: 生命科学の立場から」, 公開シンポジウム: アト秒レーザー科学研究施設 (ALFA) 計画の現状と展望, 分子研, オンライン開催, 2022年3月.

飯野亮太,「マクロな機械とナノサイズの分子機械に共通な仕組みはあるか」, ソフトロボット×発動分子科学ジョイントシンポジウム, 東工大, オンライン開催, 2022年2月.

飯野亮太,「レーザー暗視野顕微鏡を用いた高速高精度生体1分子イメージング」, レーザー学会学術講演会第42回年次大会, 神戸(オンライン開催), 2022年1月.

飯野亮太,「タンパク質分子モーターを観る, 壊す, 創る」, 第5回分子ロボティクス年次大会, 仙台(オンライン開催), 2021年11月.*

大友章裕,「1分子計測法で明らかにする回転型V-ATPaseのイオン輸送と共役した回転機構」, 名古屋工業大学生命・応用化学専攻神取研究室外部招聘セミナー, 名古屋, 2021年5月.

飯野亮太,「生体分子モーターを観る, 壊す, 創る」, 新学術「生命金属科学」領域会議, ウィンクあいち, 名古屋, 2021年4月.

B-5) 特許出願

US10809257B2, “Method for detecting target molecule,” H. NOJI, R. IINO and S. ARAKI (NINS), United States (Granted on October 20, 2020).

特願 2021-168388,「蛋白質, ポリヌクレオチド, 組換えベクター, 形質転換体, ポリエチレンテレフタレート分解用組成物, 及びリサイクル品の製造方法」, 中村彰彦, 飯野亮太(自然科学研究機構), 2021年.

B-6) 受賞, 表彰

大友章裕, 日本生物物理学会中部支部令和2年度講演会最優秀発表賞 (2021).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本生物物理学会ウェブサイト編集委員長 (2021–2022).

日本生物物理学会理事 (2019.6–2023.5).

日本生物物理学会中部支部長 (2019.5–2021.4).

学会誌編集委員

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

その他

岡崎市小中学校理科作品展「未来の科学者賞」選考委員 (2021). (大友章裕)

B-10) 競争的資金

科研費若手研究,「一分子計測法で明らかにするV-ATPaseの機能と構造の相関」, 大友章裕 (2021年–2024年).

科研費基盤研究(B),「バクテリアべん毛モーター固定子複合体の「回転モデル」を1分子計測で実証する」, 飯野亮太 (2021年–2023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).

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,「ナトリウムイオン輸送型 EhV-ATPase の動的分子機構の解明」(代表: Song Chihong), 大友章裕(研究分担者)(2020年-2022年).

新分野創成センター先端光科学研究分野共同研究プロジェクト,「超高速・超広帯域近接場光顕微鏡による機能性材料および生体材料の先端的ナノスケール顕微分光」(代表: 西田 純), 大友章裕(研究分担者)(2021年-2022年).

自然科学研究機構分野融合型共同研究事業,「生体機能を凌駕するサイボーグ型分子機械の構築」(代表: 金原 数), 飯野亮太(研究分担者)(2020年-2021年).

B-11) 産学連携

共同研究, キリンホールディングス(株),「PET 分解酵素の開発」, 飯野亮太(2022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, ブラウン運動の克服や活用等, 全く異なる作動原理で働く。今後は, 天然の分子モーターを計測して機構を調べるだけでなく, 天然に存在しない分子モーターを積極的につくることで, その作動原理と設計原理をさらに深く理解する。例えば, これまでに作製した非天然型キネシンに, 我々が開発した高速高精度マルチカラー1分子計測を適用し, 2本の足の動きを同時に可視化してその歩行運動の仕組みをさらに深く理解する。また, 改変体の高速高精度1分子計測を進めることで, 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の理解を深める。さらに, 天然型の V-ATPase だけでなく, 異種のイオンを輸送する V-ATPase や, 1回転で2倍のイオンを輸送する V-ATPase をつくることで, そのエネルギー変換機構の設計原理を理解する。

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）

田澤 文（研究員（派遣））

新見 涼子（大学院生）

ZHANG, Kaili（大学院生）

高橋 輝気（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) 光触媒を利用した分子変換反応の開発
- 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がけて成功した。
- b) 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。
- c) 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。
- d) 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。
- e) 遷移金属錯体を用いた光触媒反応による新しいカルボニル化合物の活性化と，それに立脚した分子変換反応の開発を遂行しつつある。特に光触媒によるカルボニル基の極性転換に成果を上げつつある。

B-1) 学術論文

H. BAEK, T. SATO, Y. UOZUMI and Y. M. A. YAMADA, “Highly Reusable and Active Nanometal–Silicon–Nanowire Array Hybrid Catalysts for Hydrogenation,” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021(8)**, 708–712 (2021). DOI: 10.1002/ejic.202001006

S. KOSHINO, S. HATTORI, S. HASEGAWA, N. HARAGUCHI, T. YAMAMOTO, M. SUGINOME, Y. UOZUMI and Y. HAYASHI, “Amphiphilic Immobilized Diphenylprolinol Alkyl Ether Catalyst on PS-PEG Resin,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94(3)**, 790–797 (2021). DOI: 10.1246/BCSJ.20200355

T. SUZUKA, R. NIIMI and Y. UOZUMI, “Cyanide-Free Cyanation of Aryl Iodides with Nitromethane by Using an Amphiphilic Polymer-Supported Palladium Catalyst,” *Synlett* **33(1)**, 40–44 (2022). DOI: 10.1055/a-1675-0018

M. KAWASE, K. MATSUOKA, T. SHINAGAWA, G. HAMASAKA, Y. UOZUMI, O. SHIMOMURA and A. OHTAKA, “Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction with Potassium Aryltrifluoroborate in Pure Water Using Recyclable Nanoparticle Catalyst,” *Synlett* **33(1)**, 57–61 (2022). DOI: 10.1055/a-1661-3152

S. HIRATA, T. OSAKO and Y. UOZUMI, “Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation of Aryl Halides with *N,N*-Dialkylformamide Acetals,” *Helv. Chim. Acta* **104(11)**, e2100162 (6 pages) (2021). DOI: 10.1002/hlca.202100162

S. OKUMURA and Y. UOZUMI, “Photocatalytic Carbinol Cation/Anion Umpolung: Direct Addition of Aromatic Aldehydes and Ketones to Carbon Dioxide,” *Org. Lett.* **23(18)**, 7194–7198 (2021). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02592

B-4) 招待講演

Y. UOZUMI, “Polymer-supported transition metal catalysts: Design, preparation, and their use under aqueous conditions,” Symposium on Development of New Reactions and Technologies Adaptable to Process Chemistry, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

B-6) 受賞, 表彰

奥村慎太郎, 有機合成化学協会 富士フィルム研究企画賞 (2022).

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 (1998–2021).

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–).

B-9) 学位授与

新見涼子, 「両親媒性ポリマー担持銀, パラジウム触媒を用いた環境調和性の高い水中有機分子変換反応の開発: カルボニル選択的水素化反応, Cyanide-free シアノ化反応, ニトリルの水和反応」, 2022 年 3 月, 博士 (理学).

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究 (萌芽), 「カルボニル化合物を求核剤とした分子変換反応の開拓」, 魚住泰広 (2021 年–2023 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), 稀少元素の元素循環・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。なかでも最近は未開拓元素群の触媒反応性(とくにCu, Fe, Ag)の探索と確立, さらには分子の自己集積化に立脚した触媒機能の自発的獲得など目指した研究開発を推進しつつある。また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。また特に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を推進し, 従来にないカルビノール基の極性転換反応を開発・展開しつつある。本課題は今後の魚住グループの大きな潮流となる。

檜 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)
加藤 雅之 (大学院生)
小谷 駿輔 (大学院生)
西岡 雪奈 (技術支援員 (派遣))
牛田 妃菜乃 (事務支援員 (派遣))

A-1) 専門領域：有機合成化学

A-2) 研究課題：

- a) キラルなプロトンを開始剤とする触媒的不斉連鎖反応の開発
- b) ペルフルオロハロゲン化ベンゼンを基盤とする触媒機能の体系化
- 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
- f) 全データ駆動型反応開発システムの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 触媒量のキラルプレnstetド酸を開始剤として用い、触媒的不斉連鎖反応に成功した。エナンチオ選択性の発現機構を計算化学的に検証するため、鈴木敏泰チームリーダーと共同研究を実施した。その結果、本触媒反応におけるエナンチオ選択性が、キラルプレnstetド酸触媒の対アニオンと反応系中で発生したカチオン種との非共有結合性相互作用により制御されていることを見出した。本研究は、キラルな有機アニオンによる選択性制御機構の詳細に言及する世界初の例となる。さらに、得られた生成物を β -アミノ酸誘導体へと変換して、本触媒反応の有用性を示した。これらの研究成果を学術論文としてまとめ学術誌に投稿し、編集長から論文改訂依頼を受けた。追加実験および追加計算、論文改訂作業を概ね完了し、現在、改訂論文の投稿の段階に進んでいる。
- 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た。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、鈴木敏泰チームリーダー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示すことに成功した。現在、ペルフルオロハロゲン化ベンゼンを基盤とする触媒機能の体系化を試みている。次年度内の掲載決定に向け、追加実験をもとに論文改訂作業を進めている。
- c) ハロゲン結合供与部位を有する高分子と 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。共同研究の成果について、現在、論文を執筆中である。さらに、

反応操作を見直すことにより、本触媒反応システムは、ppm レベルの触媒反応へと展開することに成功した。岐阜医療科学大学の萬代准教授と共同研究において ppm レベルでの不斉触媒化に挑戦し、開発した不斉高分子触媒がエナンチオ選択性の発現に有効であることを明らかにした。

- 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ジドの合成と単結晶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、極め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。追加実験および追加計算、論文改訂作業が概ね完了し、現在、改訂論文の投稿直前の段階に進んでいる。
- e) 全フッ素ハロゲン化ベンゼンでは達成できない新規機能の探究を目的として、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の精密合成を実施した。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。本成果についても、論文を執筆予定である。
- f) 化学反応の開発は、新規有機分子の精密合成を実現するうえで重要な鍵となる。合成研究から機能創成研究への展開の迅速化を目的として、これまで取り組んできた新規有機分子の合成と機能開拓に、情報科学手法を活用する開発システムの構築に着手した。具体的には、静岡大武田准教授、山手機器センター鈴木敏泰チームリーダーと共同研究を実施し、全フッ素ハロゲン化ペリレン化合物の合成に、機械学習と量子化学計算の融合による反応開発を行った。その結果、定量的な解析にもとづく反応条件の最適化が可能になり、反応収率の飛躍的な向上に成功した。また、開発したハロニウム錯体触媒の適用範囲の拡充に向けて、マテリアルインフォマティクス企業との共同研究に着手した。構築したモデルにより Mayr の求核性パラメータ N 値を予測することが可能になった。現在、触媒化学空間の可視化にもとづき、求核剤の拡充を進めている。

B-1) 学術論文

N. MOMIYAMA, Y. HONDA, T. SUZUKI and C. JONGWOHAN, “Computational Studies on Reaction Mechanisms and Origin of Stereoselectivity in the [1,3]-Rearrangement of Ene-Aldimines,” *Asian J. Org. Chem.* **10**, 2205–2212 (2021). [Special Collection on the Topic of Organocatalysis, invitation only] DOI: 10.1002/ajoc.202100302

N. MOMIYAMA, A. IZUMISEKI, N. OHTSUKA and T. SUZUKI, “Correlations between Substituent Effects and Catalytic Activities: A Quantitative Approach for the Development of Halogen-Bonding-Driven Anion-Binding Catalysts,” *ChemPlusChem* **86**, 913–919 (2021). [Special Issue for ISXB-4, invitation only] DOI: 10.1002/cplu.202100147

K. TAKAHASHI, S. IZAWA, N. OHTSUKA, A. IZUMISEKI, R. TSURUTA, R. TAKEUCHI, Y. GUNJO, Y. NAKANISHI, K. MASE, T. KOGANEZAWA, N. MOMIYAMA, M. HIRAMOTO and Y. NAKAYAMA, “Quasi-Homoepitaxial Junction of Organic Semiconductors: A Structurally Seamless but Electronically Abrupt Interface between Rubrene and Bis(trifluoromethyl) dimethylrubrene,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(46), 11430–11437 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c03094

K. TANAKA, M. KISHIMOTO, Y. TANAKA, Y. KAMIYAMA, Y. ASADA, M. SUKEGAWA, N. OHTSUKA, T. SUZUKI, N. MOMIYAMA, K. HONDA and Y. HOSHINO, “Moderately Oxidizing Thioxanthylum Organophotoredox Catalysts for Radical-Cation Diels–Alder Reactions,” *J. Org. Chem.* **87**, 3319–3328 (2022). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02972

B-6) 受賞, 表彰

加藤雅之, 第 24 回ヨウ素学会シンポジウム優秀ポスター賞 (2021).

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本化学会東海支部常任幹事 (2021).

有機合成化学協会将来計画検討ワーキンググループ (2021).

学会の組織委員等

日本プロセス化学会東海地区フォーラム幹事 (2021).

学会誌編集委員

有機合成化学協会編集協力委員 (2020, 2021).

B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A) (計画研究), 「精密合成を迅速に実現する全データ駆動型反応開発システムの構築」, 榎山儀恵 (2021 年–2025 年).

科研費学術変革領域研究(A), 「デジタル化による高度精密有機合成の新展開」総括班 (代表: 大嶋孝志), 榎山儀恵 (研究支援) (2021 年–2025 年).

C) 研究活動の課題と展望

当グループでは, 精密合成化学を基盤として, 有機機能性分子の設計・合成・機能化を進めている。これまでに, 種々の新規ハロゲン分子の精密合成に取り組み, これらの分子が, 触媒分子として機能す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開発した触媒の機能発現に重要な役割を果たしていることを実証している。2020 年度後期から 2021 年度前期にかけて, 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 2 報が学術誌に掲載された。また, 2021 年度後期は, 所内外研究者との共同研究成果がまとまり, 学術誌 2 報に掲載された。引き続き, 修正および追加実験を依頼されている論文 4 報の改訂作業を行い, 2022 年度中の論文掲載を目指す。さらに, これら従来法による反応および触媒の開発に加え, インフォマティクスを活用した次世代精密有機合成システムの構築に尽力し, 有機ハロゲン分子の精密合成から機能創成への研究展開を加速する。

今後は、有機合成のデジタル化を推進しながら、新たな分子性触媒・分子変換反応を開発する。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、有機フッ素ハロゲン分子建築の学理を確立する。近い将来、本研究の成果が、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）
水野 麻人（特任研究員）
壬生 託人（特任専門員）
中貝 梢（技術支援員（派遣））
増田 道子（事務支援員）
川口 律子（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，閉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⇔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) 閉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

R. MATSUOKA, S. KIMURA and T. KUSAMOTO, “Solid-State Room-Temperature Near-Infrared Photoluminescence of a Stable Organic Radical,” *ChemPhotoChem* **5**(7), 669–673 (2021). DOI: 10.1002/cptc.202100023

Y. HATTORI, S. TSUBAKI, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO and H. NISHIHARA and K. UCHIDA, “Expansion of Photostable Luminescent Radicals by Meta-Substitution,” *Chem. –Asian J.* **16**(17), 2538–2544 (2021). DOI: 10.1002/asia.202100612

S. KIMURA, R. MATSUOKA, S. KIMURA, H. NISHIHARA and T. KUSAMOTO, “Radical-Based Coordination Polymers as a Platform for Magnetoluminescence,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**(15), 5610–5615 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c00661

S. MATTIELLO, F. CORSINI, S. MECCA, M. SASSI, R. RUFFO, G. MATTIOLI, Y. HATTORI, T. KUSAMOTO, G. GRIFFINI and L. BEVERINA, “First Demonstration of the Use of Open-Shell Derivatives as Organic Luminophores for Transparent Luminescent Solar Concentrators,” *Mater. Adv.* **2**(22), 7369–7378 (2021). DOI: 10.1039/d1ma00659b

R. MATSUOKA, T. YOSHIMOTO, Y. KITAGAWA and T. KUSAMOTO, “Structural and Magnetic Studies on Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes with Polychlorinated Diphenyl(4-pyridyl)methyl Radical Ligands,” *Molecules* **26**(18), 5596 (8 pages) (2021). DOI: 10.3390/molecules26185596

Y. HATTORI, R. KITAJIMA, R. MATSUOKA, T. KUSAMOTO, H. NISHIHARA and K. UCHIDA, “Amplification of Luminescence of Stable Radicals by Coordination to NHC–Gold(i) Complex,” *Chem. Commun.* **58**, 2560–2563 (2022). DOI: 10.1039/D1CC06555F

T. KUSAMOTO, C. OHDE, S. SUGIURA, S. YAMASHITA, R. MATSUOKA, T. TERASHIMA, Y. NAKAZAWA, H. NISHIHARA and S. UJI, “An Organic Quantum Spin Liquid with Triangular Lattice: Spinon Fermi Surface and Scaling Behavior,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95**(2), 306–313 (2022). DOI: 10.1246/bcsj.20210411

B-3) 総説、著書

T. KUSAMOTO and S. KIMURA, “Photostable Luminescent Triarylmethyl Radicals and Their Metal Complexes: Photofunctions Unique to Open-Shell Electronic States,” *Chem. Lett.* **50**(7), 1445–1459 (2021). DOI: 10.1246/cl.210201

B-4) 招待講演

草本哲郎, 「開殻電子系分子の開発を基とする発光・磁気機能創出」, 第6回分子性固体オンラインセミナー, オンライン開催, 2021年4月.

草本哲郎, 「発光性有機ラジカルに基づく磁気・光機能開拓」, 日本磁気科学会令和3年物理化学分科会「電子スピンの検出と応用——磁場効果現象における物理化学と学際的磁気科学」, オンライン開催, 2021年10月.

草本哲郎, 「有機ラジカルが示す発光特性の磁場効果」, 強磁場オンライン研究会 2021, オンライン開催, 2021年11月.

草本哲郎, 「有機ラジカルで挑むトポロジカル物質開拓と光機能創出」, さきがけ・CREST トポロジー合同第1回インフォーマルミーティング「高分子が拓くトポロジカル科学」, オンライン開催, 2021年12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長 (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 (2017–2019).

学会の組織委員等

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).

その他

錯体化学若手の会第 10 回ウェブ勉強会主催 (2021).

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」, 2021 年 9 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).

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, 通常の閉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・磁気相関物性を創製・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-発光相関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, 低温・磁場下における発光測定が可能な測定系を用いて, これまで開発してきた発光開殻分子の magnetoluminescence における普遍性と非普遍性, ならびに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, これまでにない光相関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)
長瀬 真依 (大学院生)
渡邊 幸佑 (特別共同利用研究員)
中野 さち子 (技術支援員 (派遣))
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 共役がつながった分子「シクロパラフェニレン」について、初の全置換体である「パーフルオロシクロパラフェニレン」の合成・構造・光物性研究についてのプレプリントを公開した (*ChemRxiv* 2021, DOI: 10.33774/chemrxiv-2021-7kd63)。また、負の曲率をもつ芳香族炭化水素「ワーブドナノグラフェン」について、1~3 電子還元体の単離および構造決定を行い、電荷と構造の関係を明らかにした。(学術論文リスト 1)
- b) メビウスの輪のトポロジーをもつ分子の合成と性質解明研究についてプレプリントを公開した (*ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2021-w09lc)。またベルト状に共役した含窒素芳香族分子の合成および酸化反応挙動を解明し、プレプリントを公開した (*ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-jqv2)。)
- c) [1] ベンゾチエノ [3,2-*b*][1] ベンゾチオフェン (BTBT) を 2 つの異なる置換基, すなわちフェニルエチニル (PE) とアルキルとで非対称化することに基づく独自の溶液処理可能な有機半導体を開発した。スメクチック液晶相に類似した特徴的な層状液晶相が置換基の長さがほぼ同じである $n = 6$ の PE-BTBT- C_n で得られた。BTBT 部分は、剛体の層状ヘリンボーン (LHB) パッキングを維持するが、分子の長軸は完全な配向の乱れを示した。その独特の形状は、微結晶電子回折 (MicroED) によって解析に成功し、分子間コア間相互作用は d-LHB パッキングを安定させ、約 $3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ の比較的高い電界効果移動度を可能にした。(学術論文リスト 2)

B-1) 学術論文

S. N. SPISAK, Z. ZHOU, S. LIU, Q. XU, Z. WEI, K. KATO, Y. SEGAWA, K. ITAMI, A. Y. ROGACHEV and M. A. PETRUKHINA, “Stepwise Generation of Mono-, Di-, and Triply-Reduced Warped Nanographenes: Charge-Dependent Aromaticity, Surface Nonequivalence, Swing Distortion, and Metal Binding Sites,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60(48)**, 25445–25453 (2021). DOI: 10.1002/anie.202110748

S. INOUE, K. NIKAI, T. HIGASHINO, S. ARAI, M. TANAKA, R. KUMAI, S. TSUZUKI, S. HORIUCHI, H. SUGIYAMA, Y. SEGAWA, K. TAKABA, S. MAKI-YONEKURA, K. YONEKURA and T. HASEGAWA, "Emerging Disordered Layered-Herringbone Phase in Organic Semiconductors Unveiled by Electron Crystallography," *Chem. Mater.* **34**(1), 72–83 (2021). DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02793

B-4) 招待講演

瀬川泰知, 「曲がった sp^2 炭素の有機合成化学」, 第 33 回万有札幌シンポジウム, オンライン開催, 2021 年 6 月.

瀬川泰知, 「曲がったパイの盛り合わせセットで」, 第 11 回 CSJ 化学フェスタ, オンライン開催, 2021 年 10 月.

瀬川泰知, 「湾曲した芳香族炭化水素にトポロジーを」, 令和 3 年度東北地区先端高分子セミナー, オンライン開催, 2022 年 3 月.

B-6) 受賞, 表彰

瀬川泰知, Thieme Chemistry Journals Award (2022).

瀬川泰知, Chemist Award BCA (2021).

B-10) 競争的資金

三菱財団自然科学研究助成, 「等方的キャリア輸送を実現するユニバーサル有機半導体材料の開発」, 瀬川泰知 (2021 年度–2022 年度).

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 (2021 年度–2022 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).

C) 研究活動の課題と展望

本年は 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研究を行った。パーフルオロシクロパラフェニレンの合成, 含窒素ベルト状芳香族化合物の合成, 特異なトポロジーをもつ芳香族炭化水素メビウスカーボンナノベルトの合成を発表した。また東京大学や理化学研究所らとの共同研究によって, 電子回折を利用した有機半導体薄膜の構造解析に成功した。これは電子回折結晶構造解析が有機機能性材料開発を今後強力に推進できる新技術であることを示している。今後は複雑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および機能開拓を行い, 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））

CHEN, Jiazhao（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）

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) 結晶スポンジ法の高度化とその応用

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 結晶スポンジ法とは，解析対象物そのものを単結晶化することなく結晶構造解析を行うことができる手法である。本手法は，我々が 2013 年に報告したものであるが，化合物の構造決定を必要とする全ての研究開発を大きく加速する可能性を秘めた技術であることから，本手法の高性能化に取り組んでいる。その結果，現在の結晶スポンジ法は，2013 年の発表当初よりも，より広範な化合物に対して適用可能な技術となった。また，結晶スポンジ法の応用にも取り組んでおり，特に，生物の二次代謝に関わる酵素の研究に結晶スポンジ法を応用している。二次代謝関連酵素はお互いに類似のアミノ酸配列を持ったもの同士であっても，大きく異なる構造を持った化合物を酵素産物として与えることがしばしばあり，この酵素産物の構造決定に従来，多くの労力が割かれていたが，結晶スポンジ法によって，このボトルネックを解消することができた。

B-1) 学術論文

H. SUNOHARA, K. KOYAMADA, H. TAKEZAWA and M. FUJITA, “An Ir₃L₂ Complex with Anion Binding Pockets: Photocatalytic E–Z Isomerization via Molecular Recognition,” *Chem. Commun.* **57(73)**, 9300–9302 (2021). DOI: 10.1039/d1cc03620c

Y. DOMOTO, M. ABE and M. FUJITA, “A Highly Entangled (M₃L₂)₈ Truncated Cube from the Anion-Controlled Oligomerization of a π -Coordinated M₃L₂ Subunit,” *J. Am. Chem. Soc.* **143(23)**, 8578–8582 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c03208

R. DUBEY, K. YAN, T. KIKUCHI, S. SAIRENJI, A. ROSSEN, S. S. GOH, B. L. FERGINGA and M. FUJITA, “Absolute Configuration Determination from Low ee Compounds by the Crystalline Sponge Method. Unusual Conglomerate Formation in a Pre-Determined Crystalline Lattice,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60(21)**, 11809–11813 (2021). DOI: 10.1002/anie.202102559

N. R. ARIEFT, M. AZIM, T. ABOSHI, T. KOSEKI, Y. TANIGUCHI, M. FUJITA and Y. SHIONO, “Colletofurans A-E, 1-Octyl-1,3-dihydroisobenzofuran Derivatives from Colletotrichum boninense AM-12-2,” *Org. Lett.* **22(8)**, 3161–3165 (2020). DOI: 10.1021/acs.orglett.0c00925

- T. SAWADA, W. IWASAKI, M. YAMAGAMI and M. FUJITA**, “Parallel and Antiparallel Peptide Double β -Helices Controlled by Metal-Induced Folding and Assembly,” *Nat. Sci.* **1**, e10008 (7 pages) (2021). DOI: 10.1002/ntls.10008
- J. CHEN, T. KIKUCHI, K. TAKAGI, H. KIYOTA, K. ADACHI, T. MITSUHASHI and M. FUJITA**, “Structure Analysis of Polyhalogenated Persistent Organic Pollutants by the Crystalline Sponge Method,” *Chem. Lett.* **51(1)**, 85–87 (2022). DOI: 10.1246/cl.210613
- N. WADA, K. KAGEYAMA, Y. JUNG, T. MITSUHASHI and M. FUJITA**, “Solvent Effects in the Crystalline Sponge Method: Importance of Co-Solvents for Ordering Absorbed Guests,” *Org. Lett.* **23(23)**, 9288–9291 (2021). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c03660
- Y. INOMATA, T. SAWADA and M. FUJITA**, “Metal-Peptide Nonafoil Knots and Decafoil Supercoils,” *J. Am. Chem. Soc.* **143(40)**, 16734–16739 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c08094
- Y. TANIGUCHI, T. KIKUCHI, S. SATO and M. FUJITA**, “Comprehensive Structural Analysis of the Bitter Components in Beer by the HPLC-Assisted Crystalline Sponge Method,” *Chem. –Eur. J.* **28(2)**, e202103339 (5 pages) (2022). DOI: 10.1002/chem.202103339
- D. FUJITA, R. SUZUKI, Y. FUJII, M. YAMADA, T. NAKAMA, A. MATSUGAMI, F. HAYASHI, J.-K. WENG, M. YAGI-UTSUMI and M. FUJITA**, “Protein Stabilization and Refolding in a Gigantic Self-Assembled Cage,” *Chem* **7**, 2672–2683 (2021). DOI: 10.1016/j.chempr.2021.08.005

B-3) 総説, 著書

- H. TAKEZAWA and M. FUJITA**, “Molecular Confinement Effects by Self-Assembled Coordination Cages,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94(10)**, 2351–2369 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20210273
- T. SAWADA and M. FUJITA**, “Orderly Entangled Nanostructures of Metalpeptide Strands,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94(10)**, 2342–2350 (2021). DOI: 10.1246/bcsj.20210218
- N. ZIGON, V. DUPLAN, N. WADA and M. FUJITA**, “Crystalline Sponge Method: X-Ray Structure Analysis of Small Molecules by Post-Orientation within Porous Crystals—Principle and Proof-of-Concept Studies,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60(48)**, 25204–25222 (2021). DOI: 10.1002/anie.202106265

B-4) 招待講演

- 藤田 誠, 「結晶スポンジ法: 天然物化学, 創薬研究への応用」, 日本結晶学会創立 70 周年記念シンポジウム, 札幌 (オンライン・ハイブリット開催), 2021 年 11 月.
- 藤田 誠, 「革新分子構造解析「結晶スポンジ法」: 基礎研究が羽ばたくまで」, 第 2 回 MIRC フォーラム, オンライン開催, 2021 年 11 月.
- 藤田 誠, 「結晶スポンジ法: 有機合成, 天然物化学, 創薬研究への応用」, 第 37 回有機合成化学セミナー, オンライン開催, 2021 年 9 月.
- M. FUJITA**, “Crystalline Sponge Method: Recent Updates and Applications,” 25th Congress of the International Union of Crystallography, Prague (Czech Republic) (online/hybrid), August 2021.

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

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

今後, 結晶スポンジ法による二次代謝関連酵素の解析をさらに発展させたい。特に, 従来の二次代謝酵素解析スキーム中の構造決定部分に対し単に結晶スポンジ法を用いることにとどまらない展開を志向している。すなわち, 結晶スポンジ法には, ごく微量の試料があれば構造解析を行うことができるという特徴があることから, 結晶スポンジ法の使用を前提とすることで, 二次代謝酵素の解析スキーム全体を小スケール化・迅速化できると考えており, これを実証したい。

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性が現れる固体・薄膜について，低温・高圧・高磁場下の赤外・テラヘルツ分光と高分解能三次元角度分解光電子分光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

S. KIMURA, T. KAWABATA, H. MATSUMOTO, Y. OHTA, A. YOSHIZUMI, Y. YOSHIDA, T. YAMASHITA, H. WATANABE, Y. OHTSUBO, N. YAMAMOTO and X. JIN, “Bulk-Sensitive Spin-Resolved Resonant Electron Energy-Loss Spectroscopy (SR-rEELS): Observation of Element- and Spin-Selective Bulk Plasmons,” *Rev. Sci. Instrum.* **92**, 093103 (8 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0055435

W. J. CHOI, Y. I. SEO, S. KIMURA and Y. S. KWON, “Optical Properties in the Hole-Doped $\text{Ca}_{8.5}\text{Na}_{1.5}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ Single Crystal,” *Results Phys.* **27**, 104468 (9 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.rinp.2021.104468

S. KIMURA, Y. S. KWON, C. KRELLNER and J. SICHELSCMIDT, “Optical Evidence of Local and Itinerant States in Ce- and Yb-Heavy-Fermion Compounds,” *Electron. Struct.* **3**, 024007 (8 pages) (2021). DOI: 10.1088/2516-1075/abffe2

S. KIMURA, J. SICHELSCMIDT and S. KHIM, “Optical Study of the Electronic Structure of Locally Noncentrosymmetric CeRh_2As_2 ,” *Phys. Rev. B* **104**, 245116 (7 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.245116

B-4) 招待講演

S. KIMURA, “Photo-Induced Valence Transition of SmS: Similarity to the Pressure-Induced Black-To-Golden Phase Transition,” 10th Asian Conference on High Pressure Research, Online, November 2021.

S. KIMURA, “Photo-Induced Valence Transition of SmS,” Global Summit on Condensed Matter Physics (CONMAT2021), Valencia (Spain) (online/hybrid), October 2021.

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, 2021.9–2023.9).

日本物理学会領域5副代表 (2021.4–2022.3).

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

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).

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–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, 2020.4–2024.3).

佐賀大学シンクロト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, 2020.4–2024.3).

SPring-8/SACLA 成果審査委員会「査読者」 (2016.4–2018.3, 2018.4–2020.3, 2020.4–2024.3).

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 (2019.4–2023.3).

B-8) 大学での講義, 客員

大阪大学理学部, 「光物理学」, 2021年4月9日–8月6日.

大阪大学大学院理学研究科, 「光物性物理学／Optical Properties of Matter」, 2021年4月9日–8月6日.

大阪大学大学院生命機能研究科, 「Introduction to Biophysical Dynamics III」, 2021年10月26日, 28日.

大阪大学大学院生命機能研究科, 「基礎物理学実習」, 2021年7月12日–16日.

大阪大学全学共通科目, 「力学詳論Ⅱ」, 2021年10月1日–2022年2月4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).

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。

大 西 洋（教授）（2021 年 11 月 1 日着任）
（クロスアポイントメント；神戸大学大学院理学研究科）

石川 あずさ（事務支援員）

A-1) 専門領域：界面分子科学，触媒科学

A-2) 研究課題：

- a) 有限厚さをもつ固液界面のオペランド計測：創／省エネルギーを支えるサイエンスの構築

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 創エネルギーと省エネルギーという社会ニーズに応えるために，高収率の半導体光触媒と低摩擦の潤滑油が最近 20 年のあいだに次々と開発されてきた。これら新材料をオペランド計測する手法に工夫をこらして有限の厚さ（1 μm –1 nm）をもつ液体–固体界面が機能を発現するしくみを理解する。分子論的な界面（液体分子と固体分子が接触する場所）でおきる現象と，分子論的な界面へ物質とエネルギーを入出力する場所でおきる現象を同時に計測し一体として理解することの重要性を光触媒（物質変換）と潤滑油（力学的エネルギー散逸）というケーススタディをとおして世界へ発信することを目的とする。①電子励起状態にある光触媒の軟エックス線分光と全反射光学分光の手法開発②潤滑油界面のナノ力学計測と単一分子蛍光追跡の手法開発が本年度の成果である。

B-4) 招待講演

大西 洋，「半導体光触媒による水の全分解反応：マイクロ電極による生成酸素の時間分解検出」，電気化学会第 89 回大会，オンライン開催，March 2022.

H. Onishi, “An ATR-IR Scheme for Operando Characterization of Semiconductor Photocatalysts,” International Iwasawa Conference 2022, online, March 2022.

大西 洋，「半導体光触媒のオペランド計測：赤外分光とマイクロ電気化学」，触媒学会西日本支部キャラクタリゼーション講習会，Kumamoto (Japan), January 2022.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会論文賞等選定委員 (2018–).

(社)応用物理学会薄膜・表面物理分科会幹事 (2006–).

学会の組織委員等

9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) 会場委員長兼プログラム委員 (2018–2021).

International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM), program committee chair (2019–).

The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22), program committee co-chair (2020–).

文部科学省，学術振興会，大学共同利用機関等の委員等

日本学術振興会ナノプローブテクノロジー第 167 委員会委員 (2016–).

北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究拠点課題等審査専門委員会委員長 (2016–).

学会誌編集委員

日本表面真空科学会電子ジャーナル委員 (2002-).

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A),「半導体光触媒による水の4電子酸化反応:高効率な逐次物質変換のメカニズム」,大西 洋 (2019年-2021年).

科研費国際共同研究加速基金(国際共同研究強化(B)),「人工光合成の学理:タンタル酸ナトリウム光触媒をプラットフォームとする多国間協働」,大西 洋 (2018年-2021年).

科研費挑戦的研究(萌芽),「固体に挟まれた潤滑油分子の並進運動計測:単一蛍光分子追跡」,大西 洋 (2021年-2023年).

大阪市立大学人工光合成共同研究拠点共同研究,「人工光合成をめざす半導体光触媒の水中での赤外吸収分光」,大西 洋 (2021年).

科研費基盤研究(A),「電子スピン分極の三次元映像化で解く多重励起子・電荷分離立体構造の分子運動効果」(代表:小堀康博),大西 洋(研究分担者) (2019年-2022年).

B-11) 産学連携

(株)島津製作所,「潤滑油界面のナノ力学計測」,大西 洋 (2021年).

C) 研究活動の課題と展望

【光触媒】水-光触媒界面ですすむ物質変換に焦点を絞った研究を展開していく。従来の光触媒ダイナミクス研究はフェムト秒からマイクロ秒で進む電子のうごき(電子励起と電荷分離)に注目してきた。有限厚の水-光触媒界面で物質輸送を含むミリ秒の反応化学の解明をめざす。

【潤滑油】潤滑油-固体界面におけるエネルギー散逸の鍵となる分子運動性を定量評価するために原子間力顕微鏡を駆使したナノ力学計測と,生体膜研究に常用される単一蛍光分子追跡を潤滑油界面計測に転用する研究を進めていく。

高 谷 光（准教授）（2019 年 12 月 1 日～2022 年 2 月 28 日）
（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、常磁性の触媒活性種や高活性で不安定な活性種の「その場観XAFS」の開発を目的とした研究を推進してきた。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不安定な反応活性種の溶液軟X線吸収分光法の開発に成功した。具体的には、鉄触媒クロスカップリング反応の触媒活性種であるアリール鉄錯体やGrignard反応剤の溶液XAFS測定を行うために、各種有機溶媒に高い耐性を有するピーク樹脂製フローセルを開発した。このセルでは、金蒸着されたSiN薄膜を窓材として用いており、金線で窓材をアースすることによって有機溶媒の送液によって発生・蓄積する静電気を除去できる。そのため、従来型フローセルで問題となっていた静電気によるノイズやベースラインのドリフトを抑え、長時間安定して溶液XAFS測定を行える。また、上記フローセルを用いるXAFS測定では、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できる。さらに、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、系中に生成する反応／触媒活性種の「その場観察」が可能であるという特徴を有する。2021年度では、不安定なFe/Ni触媒種のFe-L/Ni-L端および有機マグネシウム反応剤（Grignard試薬）のC-K/O-K端の溶液XAFS測定に成功した。2022年度では、有機化学における未解決の反応機構・活性種問題を解決するために、触媒種／反応種を拡張し、さらにフローリアクタを用いて反応過程のXAFS観察を行いたい。
- 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。2021年度は、UVSORの赤外／THzビームライン(BL1B)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、マイクロ波照射下でのテラヘルツ測定に成功した。2022年度では、マイクロ波効果のプローブ分子として知られるニトロベンゼン類を用い、テラヘルツ分光によるマイクロ波特異的効果の直接検出に取り組みたい。
- 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。2022 年度では、分子動力学計算および ITC によるリグニン認識機構の解明に取り組むとともに、マイクロ波／ボールミルによる木質バイオマスの高効率／高選択的な分解反応の開拓を行う。

B-1) 学術論文

- T. MATSUYAMA, S. KIKKAWA, Y. FUJIKI, M. TSUKADA, H. TAKAYA, N. YASUDA, K. NITTA, N. NAKATANI, Y. NEGISHI and S. YAMAZOE**, “Thermal Stability of Crown-Motif $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{3+}$ and $[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$ (M = Pd, Pt) Clusters: Effects of Gas Composition, Single-Atom Doping, and Counter Anions,” *J. Chem. Phys.* **155**(4), 044307 (8 pages) (2021). DOI: 10.1063/5.0059690
- L. ADAK, M. JIN, S. SAITO, T. KAWABATA, T. ITOH, S. ITO, A. K. SHARMA, N. J. GOWER, P. COGSWELL, J. GELDSETZER, H. TAKAYA, K. ISOZAKI and M. NAKAMURA**, “Iron-Catalysed Enantioselective Carbometalation of Azabicycloalkenes,” *Chem. Commun.* **57**, 6975–6978 (2021). DOI: 10.1039/d1cc02387j
- H. KOBAYASHI, K. OKADA, S. TOKUDA, E. KANAO, Y. MASUDA, T. NAITO, H. TAKAYA, M. YAN, T. KUBO and K. OTSUKA**, “Separation of Saccharides Using Fullerene-Bonded Silica Monolithic Columns via π Interactions in Liquid Chromatography,” *Sci. Rep.* **10**, 13850 (9 pages) (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-70904-3
- T. IWASAKI,* Y. HIROOKA, H. TAKAYA, T. HONMA and K. NOZAKI,*** “Lithium Hexaphenylrhodate(III) and -Iridate(III): Structure in the Solid State and in Solution,” *Organometallics* **40**(15), 2489–2495 (2021). DOI: 10.1021/acs.organomet.1c00248
- Y. YAMADA,* K. MORITA, T. SUGIURA, Y. TOYODA, N. MIHARA, M. NAGASAKA, H. TAKAYA, K. TANAKA, T. KOITAYA, N. NAKATANI, H. ARIGA-MIWA, S. TAKAKUSAGI, Y. HITOMI, T. KUDO, Y. TSUJI, K. YOSHIZAWA and K. TANAKA**, “Close-Stacking of Iron-Oxo-Based Double-Decker Complex on Graphite Surface Achieved High Catalytic CH_4 Oxidation Activity Comparable to that of Methane Monooxygenases,” *ChemRxiv* chemrxiv.14728860.v1 (2021). DOI: 10.26434/chemrxiv.14728860.v1
- R. TAKAHASHI, A. HU, P. GAO, Y. GAO, Y. PANG, T. SEO, J. JIANG, S. MAEDA, H. TAKAYA, K. KUBOTA and H. ITO**, “Mechanochemical Synthesis of Magnesium-Based Carbon Nucleophiles in Air and Their Use in Organic Synthesis,” *Nat. Commun.* **12**(1), 6691 (10 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-26962-w
- S. TAJIMA, A. MURANAKA, M. NAITO, N. TANIGUCHI, M. HARADA, S. MIYAGAWA, M. UEDA, H. TAKAYA, N. KOBAYASHI, M. UCHIYAMA and Y. TOKUNAGA**, “Synthesis of a Mechanically Planar Chiral and Axially Chiral [2]Rotaxane,” *Org. Lett.* **23**(22), 8678–8682 (2021). DOI: 10.1021/acs.orglett.1c02983
- K. ISOZAKI, R. UENO, K. ISHIBASHI, G. NAKANO, H. YIN, K. ISERI, M. SAKAMOTO, H. TAKAYA, T. TERANISHI and M. NAKAMURA**, “Gold Nanocluster Functionalized with Peptide Dendron Thiolates: Acceleration of the Photocatalytic Oxidation of an Amino Alcohol in a Supramolecular Reaction Field,” *ACS Catal.* **11**(21), 13180–13187 (2021). DOI: 10.1021/acscatal.1c03394

B. WATANABE, K. MAKINO, M. MIZUTANI and H. TAKAYA, “Synthesis and Structural Confirmation of Calibagenin and Saxosterol,” *Tetrahedron* **91**, 132194 (2021). DOI: 10.1016/j.tet.2021.132194

Y. MATSUKAWA, A. MURANAKA, T. MURAYAMA, M. UCHIYAMA, H. TAKAYA and Y. M. A. YAMADA, “Microwave-Assisted Photooxidation of Sulfoxides,” *Sci. Rep.* **11(1)**, 20505 (7 pages) (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-99322-9

M. UEDA, M. KIMURA, S. MIYAGAWA, M. NAITO, H. TAKAYA and Y. TOKUNAGA, “Two- and Four-Armed Hetero Porphyrin Dimers: Influence of the Number of Arms on the Stability and Specific Recognition Behaviour,” *Org. Biomol. Chem.* **20(2)**, 387–395 (2022). DOI: 10.1039/D1OB01694F

B-4) 招待講演

H. TAKAYA, “Microwave-Assisted Ni-Catalyzed Coupling Reactions,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

高谷 光, 「マイクロ波による有機合成反応制御」, 第 52 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, オンライン開催, 2021 年 10 月.

高谷 光, 「X線吸収分光による均一系触媒反応機構の解明」, 日本化学会第 11 回 CSJ 化学フェスタ「大型研究施設を用いた化学研究・材料開発」, オンライン開催, 2021 年 10 月.

高谷 光, 「X線吸収分光による均一系触媒反応機構の解明」, 第 128 回触媒討論会, 香川大学, オンライン開催, 2021 年 9 月.

B-5) 特許出願

特許第 6544595 号, 「フェノール誘導体の製造方法」, 渡辺 隆司, 中村正治, 高谷 光, 福田健治, 下平晴記 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2019 年 6 月 28 日).

特許第 6544596 号, 「フェノール誘導体の製造方法」, 渡辺隆司, 中村正治, 高谷 光 (20%), 福田健治, 勝山 勇 (京都大学, 太陽日酸 (株)) (登録日 2019 年 6 月 28 日).

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).

京都大学量子ビーム分析アライアンス講師, X線吸収分光担当 (2021).

学会の組織委員等

日本化学会春季年会 CIP 企画委員 (2015–2021).

第 5 回 SPring-8 先端放射光技術による化学イノベーション研究会／第 62 回 SPring-8 先端利用技術ワークショップ「先端放射光分析が拓く低炭素社会実現のための化学イノベーション」, TKP 京都四条烏丸カンファレンスセンター (2021.7.9).

日本化学会第 102 春季年会 ATP 企画 T1C 「インフォマティクスの基礎」幹事 (2022).

日本化学会第 102 春季年会特別企画「化学者のための放射光ことはじめ——XAFS の基礎と応用」代表幹事 (2022).

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).

高輝度放射光研究センター SPring-8 課題審査委員 (学術審査：回折・散乱) (2021–).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (2021).

科学技術振興機構 (JST) 創発的研究支援事業書類審査委員 (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 (2019–2022).

その他

国際化学オリンピック IChO 2021 (幹事国日本)「バーチャルツアー in SPring-8」企画製作責任者 (<https://www.icho2021.org/jp/icho2021/>) (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」，2022年1月．

京都大学工学部工業化学科，「有機分光学」，2021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」，2021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」，2021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)，
科研費基盤研究(C)，「植物バイオマス循環資源化のためのメタル化ペプチド人工酵素の創製」，高谷 光 (2021年–2023年)．

岩谷直治記念財団岩谷科学技術研究助成，「マイクロ波–光創発による木質バイオマスの循環資源化」，高谷 光 (2021年)．

日本ベーリンガーインゲルハイム『エクソソームの医療応用への挑戦：新たな治療薬を患者さんへ届けるために』研究助成，「Large-scale and convenient exosome production by high-purity microwave-induced cellular secretion」，高谷 光 (2021年)．

科学技術振興機構研究開発最適展開支援プログラム A-STEP 産学共同 (本格型)：with/post コロナにおける社会変革への寄与が期待される研究開発，第4分野 (アグリ・バイオ)，「糖鎖認識 PEG 誘導体を用いた糖たんぱく質の糖鎖に基づく精密分離技術の開発」 (代表：久保拓也)，高谷 光 (分担者) (2021年–2023年)．

科学技術振興機構 CREST 研究「新たな生産プロセス構築のための電子やイオン等の能動的制御による革新的反応技術の創出」領域，「レドックスメカノケミストリーによる固体有機合成化学」 (代表：伊藤 肇)，高谷 光 (共同研究者) (2021年–2023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 (2021年–2022年)．

共同研究，ENEOS (株)，「潤滑油成分の物性・構造解析」，高谷 光 (2019年–2021年)．

共同研究，四国化成工業 (株)，「硫黄化合物の高度分析」，高谷 光 (2021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–2021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）
鈴木 昌世（特任研究員）
市井 智章（特任研究員）
角谷 利恵（特任専門員）
殖栗 敦（特任専門員）
川瀬 晃道（特別訪問教授）
吉田 光宏（特別訪問准教授）
石月 秀貴（特別訪問研究員）
佐藤 庸一（特別訪問研究員）
辻 明宏（特別訪問研究員）
吉岡 孝史（特別訪問研究員）
松田 美帆（技術支援員（派遣））
小林 純（技術支援員（派遣））
水嶋 一彦（技術支援員（派遣））
伊吹 剛（技術支援員（派遣））
鄭 稀燮（技術支援員（派遣（理研）））
小野 陽子（事務支援員）
稲垣 弥生（事務支援員（派遣））
奥原 紀恵（事務支援員（派遣（理研）））

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

A-2) 研究課題：

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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

分子科学に関連して重要な波長域にレーザーの高輝度光を展開する為の固体レーザー，非線形波長変換法につき包括的な研究を進めている。特には近年のマイクロ固体フォトリソグラフィ [マイクロチップ Nd:YVO₄ レーザー（1990年），Yb:YAG レーザー（1993年），セラミックレーザー（1997年），バルク擬似位相整合（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，新たなフォトリソ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，YVO₄ の高熱伝導率特性の発見，実証に繋がったばかりでなく，マイクロ共振器の高輝度効果，レーザー利得と非線形光学過程の量子相関などの興味深い展開も見せている。特にレーザー科学発展の中で生じたパルスギャップ領域であるサブナノ秒からピコ秒の便利な光源開拓に関する貢献，パルスギャップレーザーによる新現象の解明などが期待できる。
- c) 開発した光素子を用いた新規レーザー，波長変換システムの開発と展開を図っている。これまでに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 μ m），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 μ m 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リソで実証した。アト秒発生に重要な中赤外 OPCPA では，LA-PPMgLN を用い波長 2.1 μ m 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

K. TAMURA, H. OHBA, M. SAEKI, T. TAGUCHI, H. H. LIM, T. TAIRA and I. WAKAIDA, “Radiation Dose Rate Effects on the Properties of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System Developed Using a Ceramics Micro-Laser for Fiber-Optic Remote Analysis,” *J. Nucl. Sci. Technol.* **58**(4), 405–415 (2020). DOI: 10.1080/00223131.2020.1854880

Y. SANO, K. MASAKI, Y. MIZUTA, S. TAMAKI, T. HOSOKAI and T. TAIRA, “Effects of Laser Peening with a Pulse Energy of 1.7 mJ on the Residual Stress and Fatigue Properties of A7075 Aluminum Alloy,” *Metals* **11**(11), 1716 (9 pages) (2021). DOI: 10.3390/met11111716

Y. SANO, “Impact: Innovation in Manufacturing with Palmtop High-Power Pulsed Lasers [ImPACT: 掌サイズの高出力パルスレーザによるものづくりの革新],” *Yosetsu Gakkai Shi/Journal of the Japan Welding Society*, **89(1)**, 16–20 (2020). DOI: 10.2207/jjws.89.16

H. TOMITA, K. HASHIMOTO, K. TAKEYA and S. R. TRIPATHI, “Development of a Terahertz Wave Circular Polarizer Using a 2D Array of Metallic Helix Metamaterial,” *Opt. Lett.* **46(9)**, 2232–2235 (2021). DOI: 10.1364/OL.422025

H. H. LIM and T. TAIRA, “>50 MW Peak Power, High Brightness Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Microchip Laser with Unstable Resonator,” *Opt. Express* **30**, 5151–5158 (2022). DOI: 10.1364/OE.450335

Y. SATO and T. TAIRA, “Comparative Study on the Linear Thermal Expansion Coefficient of Laser Host Crystals by First Principles Calculations,” *Opt. Mater. Express* **12**, 1397–1407 (2022). DOI: 10.1364/OME.450163

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. KAUSAS, V. YAHIA, A. TSUJI, R. ZHANG, X. ZHOU, Y. HONDA, M. YOSHIDA and T. TAIRA, “Tailor-Made Laser Chip by Bonding for High Energy Laser System,” *2021 7th International Workshop on Low Temperature Bonding for 3D Integration (LTB-3D 2021)* (2021). DOI: 10.1109/LTB-3D53950.2021.9598355

Y. SATO and T. TAIRA, “Thermal Expansion Coefficient of Garnet and Bixbyite Laser Crystals Evaluated by First Principles Calculation,” *2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe and European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC 2021)* (2021). DOI: 10.1109/CLEO/Europe-EQEC52157.2021.9542669

Y. SATO and T. TAIRA, “Evaluation of Thermal Expansion Coefficients of Laser Gain Media by First Principles Calculation,” *The 10th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2021), OPIC2021*, April 19–22, ALPS-15-02 (2021). (online)

K. YOSHII, N. ARAI, H. ISHIZUKI and T. TAIRA, “12 kW Peak Power at 266-nm Generation by QPM Quartz Device,” *The 10th Advanced Lasers and Photon Sources Conference (ALPS2021), OPIC2021*, April 19–22, ALPS-19-05 (2021). (online)

H. H. LIM and T. TAIRA, “37 MW Peak Power Unstable Resonator Microchip Laser,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2021*, October 3–7, JTu1A.21 (2021). (poster) (online)

A. KAUSAS, V. YAHIA, A. TSUJI, R. ZHANG, X. ZHOU, Y. HONDA, M. YOSHIDA and T. TAIRA, “Smart Gain Medium of DFC Chip for >2J Micro-Laser Amplifier under Room Temperature,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2021*, JTu1A.27 (2021). (poster) (online)

Y. SATO and T. TAIRA, “Thermal Expansion Coefficient of Materials for Laser Ceramics Evaluated by the First Principles Calculation,” *OSA Topical Meeting on Advanced Solid State Lasers (ASSL), OSA Laser Congress 2021*, October 3–7, AW1A.7 (2021). (online)

Y. SANO, T. TAIRA, K. YOKOFUJITA, Y. MIZUTA, S. TAMAKI, T. HOSOKAI, K. MASAKI, T. KATO and Y. SAKINO, “Development of Laser Peening Device to Prolong Fatigue Life of Metallic Infrastructure,” *Extended Abstract, The 10th Australasian Congress on Applied Mechanics (ACAM10)*, November 29–December 1, 168 (2021). ISBN: 978-1-925627-59-6 (online)

H. T. OLGUM, M. PERGAMENT, T. TAIRA, H. ISHIZUKI, F. X. KAERTNER and N. MATLIS, “Large-Aperture, Manually Poled LiNbO₃ and KTP for High-Energy, Narrowband THz Generation,” *LASE, SPIE Photonics West 2022*, 11985-29 (2022).

H. H. LIM and T. TAIRA, “>40 MW Peak Power Nd:YAG/Cr⁴⁺:YAG Unstable Resonator Microchip Laser,” *LASE, SPIE Photonics West 2022 On Demand*, 11980-48 (2022). (poster) (online)

B-3) 総説, 著書

Y. SANO, K. MASAKI, K. AKITA, K. KAJIWARA and T. SANO, “Effect of Laser Peening on the Mechanical Properties of Aluminum Alloys Probed by Synchrotron Radiation and X-Ray Free Electron Laser,” *Metals* **10(11)**, 1490 (19 pages) (2020). DOI: 10.3390/met10111490

H. OHBA, I. WAKAIADA and T. TAIRA, “Remote Laser Analysis Technique for Decommissioning of Nuclear Power Station,” *J. Inst. Electr. Eng. Jpn.* **142**, 77–80 (2022). DOI: 10.1541/ieejjournal.142.77 (in Japanese)

B-4) 招待講演 (* 基調講演)

平等拓範, 「擬似位相整合 (QPM) 素子による短パルス光制御」, Q-LEAP 第7回 ATTO 懇談会, オンライン開催, 2021年4月.

平等拓範, 「新発想のレーザー技術で狭帯域の高エネルギーテラヘルツ波を発生」, オプトロニクスWEB セミナー「6G通信, 次世代計測を拓くテラヘルツデバイスの現状と将来～発信器, 検出・受信機, 制御素子～」, オンライン開催, 2021年4月.

平等拓範, 「マイクロフォトンクスによる先進的小型集積レーザー (Micro-photonics for Advanced Tiny Integrated Lasers)」, 第17回原子・分子・光科学 (AMO) 討論会, オンライン開催, 2021年6月.

平等拓範, 「室温動作 $2\text{J} \times 100\text{Hz}$ DFC チップレーザーの開発」, JST 未来社会創造事業「レーザー駆動による量子ビーム加速器の開発と実証」シンポジウム, オンライン開催, 2021年6月.

平等拓範, 「レーザの開発と加工への応用展開」, 天田財団第4回レーザプロセッシング助成研究成果発表会, 横浜 (オンライン・ハイブリッド開催), 2021年6月.*

佐藤庸一, 平等拓範, 「配向制御異方性レーザーセラミックス研究開発」, 日本光学会年次学術講演会「Optics & Photonics Japan 2021」, 東京, 2021年10月.

平等拓範, 「オプトセラミックスの未来: クロージングリマークス」, 日本光学会年次学術講演会「Optics & Photonics Japan 2021」, 東京, 2021年10月.

平等拓範, 「国際会議 OSA Laser Congress 2021 報告」, 光産業技術振興協会第3回光材料・応用技術研究会, オンライン開催, 2021年11月.

平等拓範, 「マイクロチップレーザーの開発」, 第112回中部レーザ応用技術研究会, オンライン開催, 2021年11月.

平等拓範, 「高エネルギー密度室温動作 DFC チップレーザーの開発」, レーザー学会学術講演会第42回年次大会, オンライン開催, 2022年1月.

平等拓範, 「マイクロ固体フォトンクスによるスマートエネルギー変換」, 分子研研究会「エネルギー科学の最前線: 階層横断的な理解に向けて」, オンライン開催, 2022年2月.

B-5) 特許出願

特願 2021-107782, 「皮膚レーザ治療器」, 高橋 勉, 高橋一哲, 平等拓範 (ユニタック, 自然科学研究機構), 2021年.

特願 2021-180007, 「光学素子, レーザ装置および光学素子の製造方法」, 平等拓範, カウシャス アルヴィダス, 吉田光宏 (自然科学研究機構), 2021年.

特願 2021-181857, 「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.

特願 2021-520629,「光学素子の製造方法及び光学素子」, 平等拓範, カウシャス アルヴィダス, 鄭麗和(自然科学研究機構), 2021 年.

特願 2021-546950,「レーザ装置及びパルス幅変更方法」, 平等拓範, 川崎泰介, ヤヒア ヴァンサン(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–).

光産業技術振興協会多元技術融合光プロセス研究会幹事 (2009–).

レーザー学会諮問員 (2012.4–2022.5).

日本光学会レーザーディスプレイ技術研究グループ実行委員 (2015–).

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–).

米国電気電子学会 The Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE) フェロー (2014–).

The International Academy of Photonics and Laser Engineering (IAPLE) フェロー (2018–).

OPTICA(Formerly OSA), OPTICA Fellow Members Committee 委員 (2021–2022).

SPIE Maiman Laser Award Subcommittee 委員 (2020–2022).

日本光学会光エレクトロニクス産学連携専門委員会学会委員及び主査 (2020.4–).

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) (2019–2023).

CLEO/Europe 2021, Solid-State Lasers, 国際会議分科委員(ドイツ, ミュンヘン) (2020–2021).

The 4th International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL'2021), 国際会議国際プログラム委員会委員 (2021).

Mid-Infrared Coherent Sources (MICS) 2022, テクニカル・プログラム委員会委員 (2021–2022).

Advanced Solid State Laser Conference (ASSL'21), 国際会議プログラム委員会委員 (Materials Program Committee) (2021).

OPTICS & PHOTONICS International Congress 2022 (OPIC2022), 国際会議組織委員会委員 (2021–2022).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 事前書面審査 (2013–2024.3).

日本学術振興会生体ひかりイメージング技術と応用第 185 委員会委員 (2011–2022.3).

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 ACT-X 研究領域「リアル空間を強靱にするハードウェアの未来」, 領域アドバイザー (2021).

学会誌編集委員

Applied Sciences (<https://www.mdpi.com/journal/applsci>, ISSN 2076-3417), MDPI, 編集委員会委員 (2021–2023).

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教孝(2017年-2020年), 自然科学研究機構佐野雄二(2021年-2026年)), 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」(②a.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).

安全保障技術研究推進制度,「超小型ロバストテラヘルツ波イメージング装置の研究開発」(代表:南出泰亜), 平等拓範(研究分担者)(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(2021年).

(株)村田製作所,「水晶波長変換デバイスの研究」, 平等拓範(2021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(2021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(2021年).

トヨタ自動車(株),「小型集積レーザー(TILA)による窒化の研究」, 平等拓範(2021年).

日本原子力研究開発機構,「マイクロチップレーザー適用長尺光ファイバ伝送LIBS分析技術に関する研究」, 平等拓範(2021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ン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 丈 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) 不活性雰囲気での電気化学反応下において，原子／ナノレベルで物性を解析する走査プローブ顕微鏡システムを構築し，液体中で固体試料の電位を制御し，固体と液体の間に生成する特殊な界面層をフォースカーブ測定にて検出した。また，走査プローブ顕微鏡の測定系の湿度を定量的に制御することで生成させたナノサイズ機械特性を凝着力測定から発見した。さらに，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的特徴を認識し，物性を抽出する方法を構築している。この技術を用いて，これまで不明であった固体表面での電子的相互作用を初めて明らかにすることに成功した。
- b) 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ことを目的としている。本年度は，リチウムイオン電池の電解液の構成成分が作る界面層の粘性や弾性率を，走査プローブ顕微鏡のプローブの振動振幅や減衰信号などから解析した。また，電極電位を制御する時に起きる，界面層の物性変化を解析し，分光学的な測定結果と合わせて考察する事で，界面で起きる化学反応を明らかにした。
- c) 東日本大震災によって 2011 年に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）として進めている。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，調製条件やイオン交換反応によって変化する様子を測定し，さらにデータの特徴解析などを用いて解明した。また，金属酸化物の単粒子の機械特性，電子状態などを走査プローブ顕微鏡で解析し，粒子内分布を検出することに成功している。

B-1) 学術論文

K. SHIMODA, T. MINATO, H. KONISHI, G. KANO, T. NAKATANI, S. FUJINAMI, A. CELIK KUCUK, S. KAWAGUCHI, Z. OGUMI and T. ABE, “Defluorination/Fluorination Mechanism of $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{F}_{2.8}$ as a Fluoride Shuttle Battery Positive Electrode,” *J. Electroanal. Chem.* **895**(15), 115508 (7 pages) (2021). DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115508

H. KONISHI, T. MINATO, T. ABE and Z. OGUMI, “Reversible Electrochemical Reaction of a Fluoride Shuttle Battery with a Bismuth(III) Fluoride Electrode and Electrolyte Containing Triphenylboroxine as an Anion Acceptor,” *ChemistrySelect* **5**(21), 6237–6241 (2020). DOI: 10.1002/slct.202001163

B-3) 総説, 著書

T. MINATO, K. UMEDA, K. KOBAYASHI, Y. ARAKI, H. KONISHI, Z. OGUMI, T. ABE, H. ONISHI and H. YAMADA, “Atomic-Level Nature of Solid/Liquid Interface for Energy Conversion Revealed by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy,” *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, SE0806 (8 pages) (2021). DOI: 10.35848/1347-4065/abffa2

B-4) 招待講演

湊 丈俊, 「蓄電池の電極／電解液界面の解析」, 2021年日本表面真空学会学術講演会実用新技術セミナー, オンライン開催, 2021年11月.

T. MINATO, “Electrode/Electrolyte Interface Analyzed by Scanning Probe Microscopy,” 1st IMS-FHI Symposium, online, July 2021.

B-6) 受賞, 表彰

湊 丈俊, RIEC Award 本賞 (東北大学電気通信研究所) (2022).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Program Committee (2021).

International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices, Program Committee (2021–2022).

その他

大阪府立富田林高校の分子研訪問 (オンライン) 対応 (2021).

青森県三戸町ふるさと応援大使 (2021).

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).

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, 「局所キラリティ顕微技術の確立とそれによるアミロイドβ単一分子構造解析」 (代表: 山西絢介), 湊 丈俊 (連携研究者) (2021年–2022年).

中 村 敏 和 (チームリーダー)

B-1) 学術論文

- T. NAKAMURA, L. ZHANG, S. KITOU and H. SAWA**, “Tetramethyltetraathiafulvalene $[(\text{NbOF}_4)^-]_\infty$: One-Dimensional Charge Transfer Salt with an Infinite Anion Chain,” *Inorg. Chem.* **60**(7), 5206–5211 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00208
- S. KITOU, L. ZHANG, T. NAKAMURA and H. SAWA**, “Complex Changes in Structural Parameters Hidden in the Universal Phase Diagram of the Quasi-One-Dimensional Organic Conductors $(\text{TMTTF})_2X$ ($X = \text{NbF}_6, \text{AsF}_6, \text{PF}_6$, and Br),” *Phys. Rev. B* **103**(18), 184112 (6 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.103.184112
- T. SAIO, S. HIRAMATSU, M. ASADA, H. NAKAGAWA, K. SHIMIZU, H. KUMETA, T. NAKAMURA and K. ISHIMORI**, “Conformational Ensemble of a Multidomain Protein 1 Explored by Gd^{3+} Electron Paramagnetic Resonance,” *Biophys. J.* **120**, 2943–2951 (2021). DOI: 10.1016/j.bpj.2021.06.033
- K. ASADA, T. MIYAMOTO, H. YAMAKAWA, J. HIRATA, N. TAKAMURA, T. MORIMOTO, K. SUZUKI, T. OTAKI, N. KIDA, T. NAKAMURA and H. OKAMOTO**, “Ultrafast Control of Electronic States by a Terahertz Electric Field Pulse in the Quasi-One-Dimensional Organic Ferroelectric $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$,” *Phys. Rev. B* **104**(19), 195148 (15 pages) (2021). DOI: 10.1103/PhysRevB.104.195148

B-3) 総説, 著書

- 中村敏和, 「研究室紹介 分子科学研究所 機器センター 分析チーム (凝縮分子系の電子物性)」, *高圧力の科学と技術*, **31**(3), pp. 172–173 (2021). DOI: 10.4131/jshpreview.31.172

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

電子スピンサイエンス学会代議員 (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 (2021).

神戸大学分子フォトサイエンス研究センター共同利用・共同研究運営協議会委員 (2018–).

鈴木 敏 泰 (チームリーダー)

B-1) 学術論文

N. MOMIYAMA, Y. HONDA, T. SUZUKI and C. JONGWOHAN, “Computational Studies on Reaction Mechanisms and Origin of Stereoselectivity in the [1,3]-Rearrangement of Ene-Aldimines,” *Asian J. Org. Chem.* **10(8)**, 2205–2212 (2021). DOI: 10.1002/ajoc.202100302

N. MOMIYAMA, A. IZUMISEKI, N. OHTSUKA and T. SUZUKI, “Correlations between Substituent Effects and Catalytic Activities: A Quantitative Approach for the Development of Halogen-Bonding-Driven Anion-Binding Catalysts,” *Chempluschem* **86(6)**, 913–919 (2021). DOI: 10.1002/cplu.202100147

B-10) 競争的資金

科研費学術変革領域研究(A), 「デジタル化による高度精密有機合成の新展開」(代表: 大嶋孝志), 鈴木敏泰(研究分担者) (2021年–2025年).

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) 2022 年度当初から運用を開始する次期 ORION（Okazaki Research Institutes Organization Network）である ORION2022 において，Google Workspace 等のクラウドサービス利用を前提とした統合的なハイブリッドシステムの開発を行っている。従来のようなファイヤー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為に，現在の主認証システムを拡張し多要素認証（MFA）を前提とした統合認証システム（IdP）を構築した。これにより情報セキュリティ対策として最重要である認証と認可をネットワーク接続，VPN 利用及び Google WorkSpace 利用時に各自に実施すると共に統一環境を提供する基盤提供が行えることとなった。また，情報を処理する端末の健全性もまた重要であり，これらの自動的な監視及び検証を行うシステム開発について引き続き取り組んでいる。現在は，ORION2022 システムに合わせ，現行システム（例えば外部利用者向け VPN アカウント管理システムなど）で提供しているサービスのハイブリッド化を行っている。
- b) ORION2022 ではネットワーク接続やサービスの認証に IdP を前提とした MFA を導入するとともに端末セキュリティソフトウェア及びクラウドサービス等からログを取得し，それらを用いて自動的に異常検知や最適化及び定型業務フローの自動化が行える基盤構築を行った。今後具体的なシステム構築を行っていく。

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 は，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，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として設計，仕様化し調達を行った。今後，ORION2022 で構築したシステム基盤を用い各システムの構築と運用を行っていく。