

領域略称名：3D 活性サイト
領域番号：2604

令和元年度科学研究費助成事業
「新学術領域研究（研究領域提案型）」
に係る事後評価報告書

「3D活性サイト科学」

（領域設定期間）

平成26年度～平成30年度

令和元年6月

領域代表者

（奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授・大門 寛）

目 次

1. 研究領域の目的及び概要	8
2. 研究領域の設定目的の達成度	10
3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況	13
4. 審査結果の所見及び中間評価の所見等で指摘を受けた事項への対応状況	14
5. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	16
6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	19
7. 研究組織（公募研究を含む。）と各研究項目の連携状況	24
8. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	26
9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度	30
10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況	31
11. 総括班評価者による評価	32

研究組織 (総：総括班，支：国際活動支援班，計：総括班及び国際活動支援班以外の計画研究，公：公募研究)

研究項目	課題番号 研究課題名	研究期間	代表者氏名	所属機関 部局 職	構成員数
X00 総	26105001 3D活性サイト科学の プラットフォーム構築 による総括と研究支援	平成26年度 ～ 平成30年度	大門 寛	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授	20
Y00 支	15K21719 3D活性サイト科学の 海外拠点・国際ネットワ ーク構築	平成27年度 ～ 平成30年度	大門 寛	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授	16
A01 計	26105002 先端半導体・先端機能材 料の3D活性サイト創 製	平成26年度 ～ 平成30年度	福村 知昭	東北大学 材料科学高等研究所 教授	5
A01 計	26105003 3D活性サイト制御に よる高性能ナノ分子触 媒の創製	平成26年度 ～ 平成30年度	野村 琴広	首都大学東京 大学院理学研究科 教授	8
A01 計	26105004 有機ナノ結晶・有機デバ イス界面の3D活性サ イト科学の構築	平成26年度 ～ 平成30年度	山田 容子	奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 教授	7
A01 計	26105005 バイオロジーにおける 3D活性サイト科学	平成26年度 ～ 平成30年度	佐々木 裕次	東京大学 大学院新領域創成科学研究科 教授	10
A02 計	26105006 蛍光X線・中性子線ホロ グラフィーによるドー プ原子3Dイメージン グ	平成26年度 ～ 平成30年度	林 好一	名古屋工業大学 大学院工学研究科 教授	4
A02 計	26105007 顕微光電子ホログラフ ィーによる活性サイト の時間分解3D原子イ メージング	平成26年度 ～ 平成30年度	木下 豊彦	公益財団法人高輝度光科学研究セン ター 利用研究促進部門 主席研究員	12
A02 計	26105008 CTR散乱による表面・ 界面3D原子イメージ ング	平成26年度 ～ 平成30年度	若林 裕助	大阪大学 大学院基礎工学研究科 准教授	8

A02 計	26105009 電子回折によるナノ構造体 3D 原子イメージング	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	郷原 一寿	北海道大学 大学院工学研究院 教授	7
A03 計	26105010 第一原理シミュレーションによる活性サイトの構造・機能の解明とデザイン	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	森川 良忠	大阪大学 大学院工学研究科 教授	7
A03 計	26105011 有機半導体の活性サイトの理論	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	小林 伸彦	筑波大学 大学院数理物質科学研究科 准教授	4
A03 計	26105012 分子シミュレーションによる生体活性サイトの構造・機能相関の解明とデザイン	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	鷹野 優	広島市立大学 大学院情報科学研究科 教授	9
A03 計	26105013 データ取得と 3D 原子イメージ再生アルゴリズムの研究	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	松下 智裕	公益財団法人高輝度光科学研究センター 情報処理推進室 主席研究員	3
A04 計	26105014 半導体中不純物の 3D 構造制御と低損失・高効率デバイスの開発	平成 26 年度 ～ 平成 30 年度	筒井 一生	東京工業大学 科学技術創成研究院 教授	9
統括・支援・計画研究 計 15 件					
A01 公	15H01042 サイズ・組成を原子精度で制御した担持金属クラスターの 3D 構造とその触媒作用の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	山添 誠司	東京大学 大学院理学系研究科 助教	2
A01 公	15H01043 Ta 系酸窒化物強誘電体の活性サイトとしての TaO ₄ N ₂ 八面体の構造解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	廣瀬 靖	東京大学 大学院理学系研究科 准教授	1
A01 公	15H01045 異種金属上に形成した貴金属超薄層触媒の構築過程の追跡とその 3D 活性サイトの探索	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	近藤 敏啓	お茶の水女子大学 大学院人間文化創成科学研究科 教授	1

A01 公	15H01046 金属ドーパントタル酸 塩光触媒の活性サイト 科学：3D解析を可能に する試料調製	平成27年度 ～ 平成28年度	大西 洋	神戸大学 大学院理学研究科 教授	2
A01 公	15H01047 ドーパ原子ホログラフ ィーによる高臨界温度 鉄系超伝導体の設計と 創成	平成27年度 ～ 平成28年度	工藤 一貴	岡山大学 異分野基礎科学研究所 准教授	3
A01 公	15H01049 革新的有機光エレクト ロニクスに向けた有機 半導体の3D活性サイ ト材料科学	平成27年度 ～ 平成28年度	安田 琢磨	九州大学 稲盛フロンティア研究センター 教授	1
A01 公	15H01050 蛍光X線ホログラフィ ーによる酸化ヌクレオ チド加水分解酵素の活 性サイトの観測	平成27年度 ～ 平成28年度	中村 照也	熊本大学 大学院先導機構 准教授	1
A01 公	15H01054 半導体量子細線成長に おける金属触媒の機能 の原子レベルでの解明	平成27年度 ～ 平成28年度	高橋 正光	国立研究開発法人量子科学技術研究 開発機構 関西光科学研究所 放射光科学研究セ ンター グループリーダー	2
A01 公	17H05212 原子レベルで制御され た触媒における反応と 活性サイトのオペラン ド表面分光による研究	平成29年度 ～ 平成30年度	吉信 淳	東京大学 物性研究所 教授	1
A01 公	17H05213 担持金属クラスターの 3D構造制御と触媒作 用の解明	平成29年度 ～ 平成30年度	山添 誠司	首都大学東京 大学院理学研究科 教授	1
A01 公	17H05216 負極反応の活性サイト 制御による水素化物の 全固体Liイオン電池へ の新展開	平成29年度 ～ 平成30年度	清水 亮太	東京工業大学 物質理工学院 助教	1

A01 公	17H05219 X線ホログラフィーによる光学系 II 蛋白質の活性サイト Mn クラスターの構造研究	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	梅名 泰史	岡山大学 異分野基礎科学研究所 特任准教授	1
A02 公	15H01041 トポロジカル絶縁体への新奇光誘起ドーピング機構の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	坂本 一之	千葉大学 大学院融合科学研究科 教授	1
A02 公	15H01044 Time-resolved observation of surface and interface structures	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	Voegeli Wolfgang	東京学芸大学 教育学部 助教	5
A02 公	15H01055 SPring-8 オンライン赤外分光光度計の開発とバイオ活性サイトの反応過渡種計測	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	久保 稔	国立研究開発法人理化学研究所 放射光科学総合研究センター 専任研究員	4
A02 公	17H05209 電荷と磁気モーメントのドーピングによる高次多極子秩序に拮抗する自由度の活性化	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	岩佐 和晃	茨城大学 フロンティア応用原子科学研究センター 教授	1
A02 公	17H05214 光電子回折法による反応活性サイトの実時間追跡	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	峰本 紳一郎	東京大学 大学院理学系研究科 助教	1
A02 公	17H05220 転移温度向上を目指したダイヤモンド超伝導体の三次元ドーパント構造解明	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	横谷 尚睦	岡山大学 異分野基礎科学研究所 教授	1
A03 公	15H01052 超大規模第一原理計算による担体上金属ナノ粒子触媒における活性サイトの研究	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	中田 彩子	国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主任研究員	2

A03 公	17H05224 金属ナノ粒子触媒の接 続界面における活性発 現機構に対する大規模 DFT 計算	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	中田 彩子	国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠 点 主任研究員	1
A03 公	17H05330 酸化物の特異構造にお けるイオンダイナミク スの理論計算	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	渡邊 聡	東京大学 大学院工学系研究科 教授	1
A04 公	15H01040 高比強度・低弾性率を両 立する構造・生体用チタ ン合金の添加元素近傍 局所原子構造	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	山本 篤史郎	宇都宮大学 大学院工学研究科 准教授	1
A04 公	15H01053 高性能ガスセンサー実 現のための活性表面の 作製と評価	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	鈴木 拓	国立研究開発法人物質・材料研究機構 セラミックス表面・界面グループ 主席研究員	3
A04 公	15H01056 ドーパントによるワイ ドギャップ材料の機能 化機構の解明	平成 27 年度 ～ 平成 28 年度	加藤 有香子	国立研究開発法人産業技術総合研究 所 先進パワーエレクトロニクス研究セ ンター 主任研究員	9
A04 公	17H05207 格子間活性サイトエン 지니어リングの開拓と 熱電発電材料・デバイス 開発への応用展開	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	宮崎 譲	東北大学 大学院工学研究科 教授	1
A04 公	17H05208 スピントロニクスデバ イスを基盤とした局所 原子配列と磁気機能の 相関解明	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	水口 将輝	東北大学 金属材料研究所 准教授	1
A04 公	17H05210 新世代アルミニウム合 金中の高強度化サイト の構造解析と原子空孔 可視化の挑戦	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	山本 篤史郎	宇都宮大学 大学院工学研究科 准教授	1

A04 公	17H05211 光誘起ドーピングされたトポロジカル絶縁体のデバイス応用探索	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	坂本 一之	千葉大学 大学院工学研究院 教授	1
A04 公	17H05217 原子レベル構造制御による垂直磁気異方性を持つ 3 d 遷移金属酸化物の開発	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	菅 大介	京都大学 化学研究所 准教授	1
A04 公	17H05225 IV 族半導体中磁性不純物の 2 次元構造創成とスピン注入電極への応用	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	三木 一司	兵庫県立大学 大学院工学研究科 教授	1
A04 公	17H05226 活性サイト解析による導電性ダイヤモンドの合成プロセス最適化	平成 29 年度 ～ 平成 30 年度	加藤 有香子	国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 主任研究員	1
公募研究 計 31 件					

1. 研究領域の目的及び概要（2ページ以内）

研究領域の研究目的及び全体構想について、応募時に記述した内容を簡潔に記述してください。どのような点が「我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域」であるか、研究の学術的背景（応募研究領域の着想に至った経緯、応募時までの研究成果を進展させる場合にはその内容等）を中心に記述してください。

我が国の学術水準の向上・強化につながる研究領域

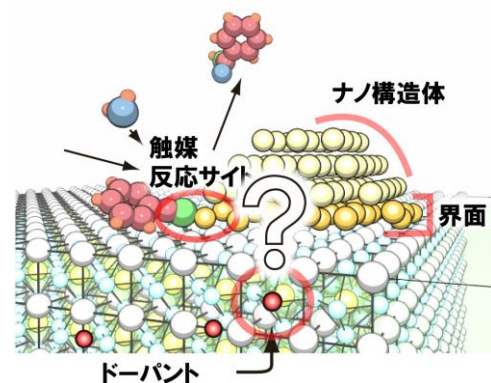
機能材料の多くは、母物質の中のドーパントやヘテロ界面、ナノ物質などの局所的な構造体、すなわち「**活性サイト**」が機能発現の重要な役割を担っている。しかし、この活性サイト構造が正確に決定された例はほとんどない。我が国は、その活性サイトを狙い撃ちし、原子分解能で3Dイメージングできる技術の研究開発で現在世界のトップにいる。**3D活性サイト科学**は、高度な試料合成技術や最先端計算機科学からのニーズに合致した次世代計測技術を構築し、学理的に融合させ、グリーンサイエンスやライフサイエンスなる壁を打破した新物質科学を創成する全く新しい基盤的新学術領域である。触媒、太陽電池、スピントロニクス材料、そしてタンパク質分子等、極めて幅広い試料対象において、「活性サイト」がどのように周辺原子と協調し3次元的に機能発現しているのかを、計測根拠のある深い探究で新たな学理と新規デバイス創出の道筋を切り拓く。

1. 1 研究の学術的背景

学術的背景：局所的な「活性サイト」が、特異な物性発現の重要な役割を担っている。しかしながら、活性サイトは並進対称構造を持たないためにX線回折などで構造解析ができず、計測根拠を持って探究する学理は今までない。例えば、ボロン(B)をドーパしたシリコン(Si)は世界で最も使用されている半導体材料の一つだが、局所構造観測は殆ど手つかずのままである。このように、活性サイトの構造が正確に把握されないまま、手探りの状態で材料開発が成されてきた。しかし今後、高度なドーブ技術、界面アーキテクトニクス、量子ドット作製技術を駆使する先端材料分野における熾烈な国際競争を勝ち抜くには、ドーパント・界面構造・ナノ構造体等の活性サイトの正確な3D構造評価に基づく物質デザインが必要不可欠となる。幸い日本では、物性を支配する局在構造を選択的に狙い、三次元原子配列を正確に決定できる3D原子イメージング技術が活発に研究されてきた。材料科学や生命科学からのニーズに答え学際融合し、3D活性サイトを深く探究する学術領域を切り拓くこととした。

融合研究の必要性：我が国では、主に3つのカテゴリーに分類される3D原子イメージングが開発されてきた。一つ目は、光電子や蛍光X線を利用する①**ドーブ原子ホログラフィー**で、吸着物や不純物周辺の原子配列を数 nm 領域で可視化できる。二つ目は、表面X線回折に基づいて表面・界面の機能発現に関与する原子配列を再生する②**表面・界面ホログラフィー**である。三つ目の③**ナノ構造体イメージング**は、電子回折パターンに位相回復法を適用して原子像を再生する手法で、ナノ粒子やタンパク質1分子をも計測できる。

これらを用いれば、右図の触媒反応の例では反応中心原子周辺を①で、ナノ粒子触媒と基板の接合界面を②で、ナノ粒子そのものを③で解析するというように、活性領域の全容が解明できる。このように複数の測定法を用いれば、多面的に活性サイト中心を測定・解析することが可能となり、従来の研究領域を越え、一つの学理として体系化統合化できる。



想像されている3D活性サイト。これらの構造を決定する！

このような多面的 3D 原子計測はエネルギーからライフイノベーションに資する極めて広い物質群に適用できる。研究代表者らは、ここ 5 年来の本格的な多くの調査・研究会活動を先端材料研究者らと行い、本新学術領域が真に必要な分野であると確信した。新学術領域創設への機運が高まった今を好機と捉え、最先端材料の作製・理論・応用の各分野の気鋭の研究者を一同に集め、本研究領域を立ち上げた。

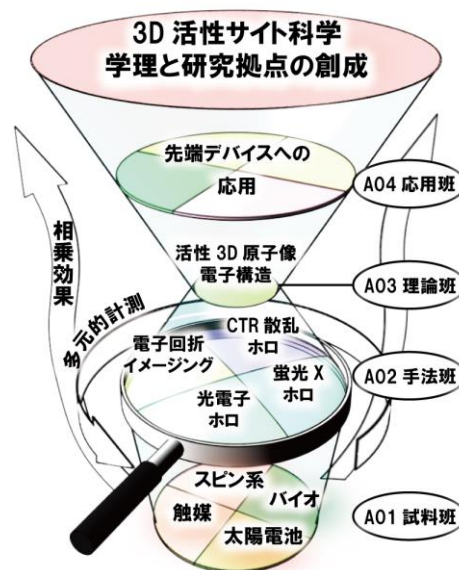
1. 2 「3D 活性サイト科学」を推進する上での 4 つの研究項目

- ①一つの試料に対して複数の 3D 原子イメージング手法を適用し、総合的なデータから最新アルゴリズムを用いて活性サイトの 3 次元情報を得る。さらに、再生像を基に第一原理計算で安定性を調べるとともに、3D 局所構造が発現する特異な電子・光物性、伝導性、反応性を明らかにし、より望ましい性質を持つ 3D 局所構造をデザインする指針を与える。
- ②困難とされたソフト及びバイオ系マテリアルをも含めた幅広い物質に対して大気圧に近い状態で計測が行え、かつ、触媒反応等での高速時分割計測できる計測手法を実践する。
- ③得られた情報を一元化できる活性サイト原子構造データベース(逐次 web 公開、世界初)を構築し、各手法の高度化に役立てると共に統合的な物質科学理解の礎とする。
- ④公募研究によるものを含め、タンパク質分子、有機太陽電池、触媒、スピントロニクス材料などの多くの機能材料に対して積極的に計測を行い、注目される原子活性サイトの役割を深いレベルで理解し、新しい材料創製に向けた知見を提供する。

1. 3 本領域の組織構成と学術水準の向上・強化

本領域は、多様かつ異なる学問分野の研究者が連携し、既存の学問分野の枠に収まらない新興・融合領域の創成を目指すものであり、本領域の発展が他分野及び産業界に大きな波及効果をもたらす。本領域の組織構成としては、実績のある無機物質からチャレンジングなバイオ試料までを測定対象(A01)とし、3D原子イメージング技術(A02)による計測根拠に基づき、第一原理計算を駆使した活性サイトの機能解明(A03)を目指した。得られた知見を統合し、新たな革新材料に対する提言を、応用班(A04)を中心に行う事とした。総括班は、これら計画班と公募班の活動を統括するとともに、共通の大型装置の建設と整備を行い、円滑な利用を図った。

右図のような概念の下、本新学術領域を発展させて、研究者間の交流と活性化を図り、異分野の活動的な研究者が多数、本分野に参画できるようにした。更に海外研究者との交流や海外施設利用も含む共同研究も行うこととした。我々が率先して、欧米だけでなくアジアを含む海外での主導的な役割を果たし、国際的研究コミュニティの形成をも目指した。また、「3D活性サイト科学」分野を大きく広げ、この技術を産業界とも連携し広く普及を目指した。このようにして、学術領域としての成果を海外や国内外の産業界へ発信することにより、国際的存在感を確固たるものにし、日本の科学技術の大幅な向上・強化を行う **世界拠点 Center for 3D active site science** を形成することとした。



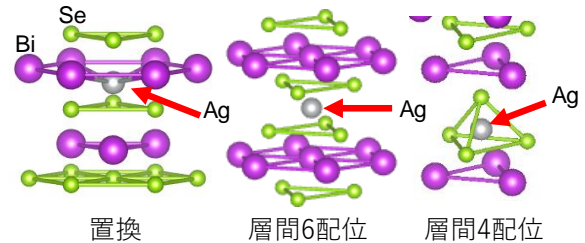
本新学術領域が目指すもの

2. 研究領域の設定目的の達成度（3 ページ以内）

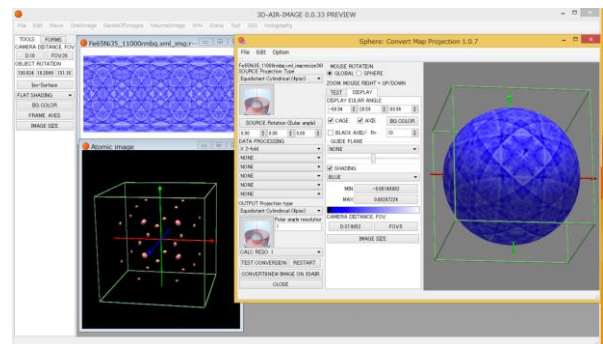
研究期間内に何をどこまで明らかにしようとし、どの程度達成できたか、また、応募時に研究領域として設定した研究の対象に照らしての達成度合いについて、具体的に記述してください。必要に応じ、公募研究を含めた研究項目ごとの状況も記述してください。

2.1 「3D 活性サイト科学」を推進する上での4つの研究項目の達成度

①：多くの試料において活性サイトの構造に基づく、機能発現機構に関する知見が得られた。特に、As 高濃度ドーパ Si 及び ZnSnAs₂ 系強磁性半導体については、**機能改善に繋がる具体的提案が理論班より提唱された**。また、トポロジカル絶縁体や超伝導グラファイト層間化合物にターゲットを絞り、光電子・蛍光ホログラフィー、電子顕微鏡による多面測定を行い、詳細な構造決定を行うことができた。②：タンパク質や有機分子などは測定系の工夫により、放射線損傷を抑えた大気圧下でのホログラフィー実験が可能となり、それらの活性サイトを世界で初めてイメージすることに成功した。時分割に関しては、触媒反応時 XAFS、ポンププローブによるシリセンの時分割光電子回折、または、XFEL によるガス分子の光電子回折等の研究が大きく進んだ。③：光電子・蛍光 X 線ホログラフィー解析プラットフォーム「3D_AIR_IMAGE」を開発し、web で公開した。ホログラムのデータベースも公開している。表面・界面ホログラフィーについても自動解析ソフトウェアを開発し、応用が進められている。④：3D 原子イメージング手法による活性サイトの測定を行い、領域内において**合計 300 以上の試料を 3D 原子イメージングによって観測し**、多くの新たな知見を材料開発者に提供できた。



多面測定によって観測されたトポロジカル絶縁体 Ag ドープ Bi₂Se₃ の3つの Ag 占有サイト。このような複数サイトの同定も可能となった。



解析プラットフォーム「3D_AIR_IMAGE」. ダウンロード数 1800 回以上。世界中のユーザーに利用されている。

2.2 計画研究【課題1～3】の達成度

本領域では、申請時に各計画研究が【課題1】、【課題2】、【課題3】を設定していた。期間中に【課題4】などの目標を新たに追加した計画研究もある。大きなインパクトを与えた課題を★(計 20 件)、論文化されたものを◎(計 15 件)、達成されたものを○(計 7 件)、一部未達成を△(計 0 件)で評価した。なお、長い課題名については一部省略し、(略)と表記した。

計画研究 A01 福村 G 「先端無機材料」

【課題1】★「ドーパント活性サイトの創製と構造の解明」蛍光 X 線ホログラフィーにより、室温強磁性半導体 Co ドープ TiO₂ において、磁性の起源と見られる Co のサブオキサイド構造が観測された。【課題2】◎「表面・界面活性サイトの創製と構造・電子状態の解明」LaAlO₃/SrTiO₃:Ir のヘテロ界面構造を明らかにし、金属上のグラフェン成長のその場観察を達成した。【課題3】◎「3D 活性サイト材料のデバイス応用(略)」可視光応答光触媒 Rh ドープ SrTiO₃ は特異な Rh のクラスター構造をもち、光触媒特性が増大することがわかった。GaN 上のグラフェン透明電極の直接成長により、異物質接合 LED の動作を実証した。

計画研究 A01 野村 G 「ナノ触媒」

【課題1】◎「(略)分子結晶・触媒活性種の合成」オレフィンの重合・二量化・メタセシスに有効な有機金属触媒の合成と溶液 XAFS による活性種解析に成功した。【課題2】◎「担持ナノ粒子触媒(略)」特異的な

官能基活性化が可能なコアシェル型ナノ粒子触媒や表面に活性化剤と錯体を固定化した協奏機能表面触媒の合成法の確立と、機能発現の活性サイト解析に成功した。【課題3】★「(略)革新触媒の創製」温和な条件下でのアミドの還元を初めて可能とする担持ナノ粒子触媒、高いオレフィンのヒドロシリル化活性を示す協奏機能表面触媒、高性能メタセシス重合分子触媒など、数多くの革新的触媒を創製した。

計画研究 A01 山田 G 「有機デバイス材料」

【課題1】◎「結晶成長・界面制御(略)」塗布プロセスによる薄膜結晶構造と電荷移動度の相関、[n]フェナセンのベンゼン環数と電界効果移動度の相関を解明した。【課題2】★「化学ドーピング(略)」金属原子のドーピングにより遷移金属原子系二次元層状物質など、多様な超伝導物質のドーパント構造を解明した。

【課題3】★「EDLによる物性制御(略)」二次元層状物質への電界効果キャリアドーピングや人工超格子による新奇電子相の探索。特に、人工超格子の界面における超伝導と磁性の相互作用の圧力効果を解明した。

計画研究 A01 佐々木 G 「バイオ材料」

【課題1】○「分子標識法を用いた重元素周り3Dサイト(略)」ジスルフィド結合(S-S)を標的にした分子標識法により金ナノ結晶標識を実現し、3次元分子動態計測をマイクロ秒時分割で成功させた。膜タンパク質分子に応用し、新規動態特性を明らかにした。【課題2】○「マイクロ抗体等低分子におけるS元素周囲3Dサイト(略)」小さい分子による標識技術を発展させ、無標識による全く新しい3次元分子動態計測法を提案した。今後、この新しい時分割回折X線明滅法の爆発的な利用が期待できる。【課題3】★「PSII等巨大分子における重元素周囲3Dサイト(略)」ヘモグロビンやミオグロビンなどの活性サイト構造決定に、世界で初めて蛍光X線ホログラフィーを適応させ実現した。最終目標であるMnクラスター活性中心を持つ光合成主要蛋白質群PSIIの基礎データもすべて測定した。

計画研究 A02 林 G 「蛍光X線・中性子線ホログラフィー」

【課題1】★「中性子による軽元素選択3D原子イメージング(略)」世界初の多波長中性子線ホログラフィーに成功し、希土類やBなどのドーパントの局所構造3Dイメージングに成功した。【課題2】◎「軟蛍光X線ホログラフィー(略)」新しい円筒状グラファイト分光器を備えた新装置を開発し、超伝導材料におけるカルシウムやカリウムなどのホログラム測定に成功した。【課題3】★「タンパク質中の3D活性サイト(略)」試料冷却システムなどの導入により、放射線損傷を抑えて、ヘモグロビンやミオグロビンのホログラムの測定を可能にした。それらのヘムの原子像再生に成功した。【課題4】◎「サイト選択蛍光X線ホロ(略)」X線吸収端を利用して、Y₂O₃/YO₂薄膜やYbInCu₄における価数の異なる元素のホログラムを分別して測定することに成功した。

計画研究 A02 木下 G 「光電子ホログラフィー」

【課題1】★「(略)活性サイトの化学状態選別解析」高性能角度分解光電子アナライザーを整備し、シリコン及びダイヤモンドのドーパントのサイト選択的な光電子ホログラフィーの測定に成功した。活性&不活性サイトの局所構造決定に成功した。【課題2】○「マイクロビームによる微小領域活性サイト(略)」K-Bミラーを導入し、5μm空間分解能の測定を達成し、マイクログレインの測定が可能となった。【課題3】○「(略)活性サイトのダイナミクス研究」Chopper開発とともに、SPring-8のパルスX線とTOF型分光器を組み合わせて、シリセンのレーザー照射によるsub nsスケールの構造変化を追うことに成功した。

計画研究 A02 若林 G 「表面・界面ホログラフィー」

【課題1】◎「時分割CTR散乱測定法の開発」時分割CTR散乱測定法を開発し、電子回折では最大100ps時間分解能での測定を可能にした。【課題2】★「(略)表面・界面構造物性研究の確立」固液界面、有機半導体、酸化物エピタキシャル界面、グラフェンなど、多様な物質に対する界面構造解析を行い、界面や超薄膜の物性を微視的に議論した。【課題2'】★「固液界面の構造物性研究」燃料電池電極や光触媒、鉄表面での不動態形成過程を時分割測定した。【課題3】★「(略)自動解析手法の開発」自動解析ソフトウェアを開発し、【課題2】の研究に活用した。電池関連の研究は多くの新聞で報道されるなど、社会的な重要度の高いテーマに関する知見が得られた。

計画研究 A02 郷原 G 「ナノ構造体イメージング」

【課題 1】◎「電子回折イメージング(略)」擾乱要素を定量計測する手法の開発、アンサンブル平均化手法アルゴリズムの開発を行い、高分解能化を達成した。【課題 2】★「3次元原子分解能イメージングの実験的検証」触媒ナノ粒子コアシェル構造、白金・金ナノクラスター構造などを解明し、機能との関連性を明確にした。【課題 3】○「(略)バイオ分子の可視化」バイオマテリアルのイメージングに挑戦するために、フリースタンディングなグラフェン上にナノ構造体や分子複合体を配置し 3次元原子分解能イメージングする技術を確立した。

計画研究 A03 森川 G 「第一原理電子状態理論」

【課題 1】◎「(略)構造・反応経路探索の確立」高精度な van der Waals 汎関数を実装した第一原理電子状態計算プログラム STATE-Senri により、様々な系の構造や反応過程の解明に成功した。【課題 2】◎「表面・界面・クラスターへの適用(略)」グラフェン担持 Pt 単原子触媒、Rh ドープ SrTiO₃ の可視光応答光触媒などの局所構造解明などに成功した。【課題 3】★「3D 活性サイト構造の持つ機能の解明とデザイン」高い T_c を持つ ZnSnAs₂ ベース希薄強磁性半導体、Si への高濃度 As と B との共ドープ、CO₂ の振動励起による水素化反応促進などの提案に成功した。

計画研究 A03 小林 G 「電子伝導理論」

【課題 1】★「(略)有機半導体の電子状態、原子構造と活性サイトの理論」第一原理電子状態計算による計算法を確立し、アセン系およびフェナセン系材料の系統的な解析を行い、結晶構造の高精度な計算を実証した。【課題 2】◎「有機半導体のキャリア伝導(略)」構造、電子状態、電子格子相互作用を考慮した高精度キャリア伝導計算法を確立し、伝導特性計算を実証した。【課題 3】★「有機半導体のフォノン場、フォトン場との相互作用(略)」電子格子相互作用の評価に加えて、光誘起電荷分離、励起子動力学、一重項励起子分裂の量子ダイナミクス計算を実証した。

計画研究 A03 鷹野 G 「分子動力学理論」

【課題 1】◎「3D 活性サイトの分子構造・電子状態の精緻化」巨大分子系の 3D 活性サイトを取り扱うための新規分子シミュレーション技術の開発を行った。PSII の Mn クラスターの精緻な分子構造・電子構造を理論的に決定した。【課題 2】★「金属蛋白質の機能発現要素の抽出」PSII に関して Mn₄CaO₅ 活性サイトの酸素発生反応機構を明らかにした。ヘムタンパク質に関しては有毒な NO を無毒な N₂O に変換する一酸化窒素還元酵素 P450nor の NO 結合状態について明らかにした。【課題 3】◎「抽出された機能発現要素を用いた物質デザイン」ヘムの構造歪みと酸化還元電位の相関を明らかにし、ヘム蛋白質の設計指針を示した。

計画研究 A03 松下 G 「原子像再生理論」

【課題 1】★「共通 3D 解析プラットフォームの構築」活性サイトの 3D 原子像再生を行うための「3D-AIR-IMAGE」を構築して研究班に提供した。また、1 枚のホログラムでも原子像を再生できる新計算法 SPEAL1 を提唱した。【課題 2】★「高精度低ノイズ計測系開発」「3D-AIR-IMAGE」上で動作する蛍光 X 線、中性子、光電子ホログラム測定システムおよびデータ処理ソフトウェアを開発し実測定に供した。【課題 3】○「4D 空間の高解像度再生」大量のホログラムの像再生のために計算の高速化を行い、GPU を利用することで最終的に約 4,200 倍の高速化を達成した。【課題 4】★「ホログラムのデータ処理技術」データのバックグラウンド処理を中心に開発を行い効率的な解析環境を提供した。

計画研究 A04 筒井 G 「デバイス応用」

【課題 1】★「半導体デバイス中の活性サイトの検出実証」Si 中 As の異なる 3 状態の原子配列構造を光電子ホログラフィーで識別決定した。また、MoS₂ 薄膜中の新たな活性サイトを解明した。【課題 2】◎「活性サイトの原子レベル描出およびそのデバイス特性との関係明確化」Si 中の As の原子配列構造と電気的活性の対応を明確化し、また、界面準位密度を低減する SiC/SiO₂ 界面の窒素の置換サイトを示した。【課題 3】○「新プロセス技術の創出とデバイス化実証」Si 中 As では熱処理条件による活性化率と原子配列構造変化を明らかにし、MoS₂ では集積型トランジスタの動作実証まで達成した。

3. 研究領域の研究推進時の問題点と当時の対応状況（1 ページ以内）

研究推進時に問題が生じた場合には、その問題点とそれを解決するために講じた対応策等について具体的に記述してください。また、組織変更を行った場合は、変更による効果についても記述してください。

3. 1 研究推進時の問題点

問題点 1 2015 年の J-PARC の長期シャットダウン

J-PARC 施設の事故と中性子源の不調により、2015 年 1 月から 2016 年 2 月まではビーム停止状態であったため、約 1 年間、中性子ホログラフィーの実験を行うことができなかった。早期復旧を見込んでいたが、想定以上にシャットダウンが長期化したこともあり、海外施設を含めた実験計画の再考を余儀なくされた。

問題点 1 に対する対策 停止期間を利用した迅速実験と連携研究拡大に向けた整備

約 1 年間の停止期間を利用して、再稼働後の J-PARC における迅速な実験を行うための準備を最優先で進めた。特に、J-PARC 固有技術であるイベント処理信号を、直接、中性子ホログラムに変換するソフトウェアを開発し、測定直後にデータの良し悪しを判定できるようにした。並行して、可能な連携研究を模索し、最適な単結晶試料育成を領域メンバーに依頼した。これらの環境整備は、その後の 3 年間の連携を強固なものとし、熱電材料 B:Mg₂Si、パワー半導体 B:SiC などの応用研究への成果へと繋がった。

問題点 2 光化学系 II (PSII) の放射線損傷

タンパク質の結晶構造は、無機材料に比べ放射線損傷が生じやすく、ヘモグロビンやミオグロビンに対しては、液体窒素吹き付け装置にて試料を冷却しながら蛍光 X 線ホログラム測定を行う手法を確立してきた。一方、PSII の測定では、活性サイトである Mn₄CaO₅ クラスターの構造のみでなく Mn³⁺及び Mn⁴⁺イオンの立体配位を決定することを目標としていた。しかしながら、10 秒程度の照射でも Mn イオンが還元することが分かり、さらなる放射線損傷の対策が必要であることが分かった。

問題点 2 に対する対策 照射位置走査型ホログラム測定法の開発

同一場所に放射光を 10 秒以上照射させると必ず Mn イオンの還元が生じるために、照射場所を走査させながらホログラム測定する技術開発を行った。その結果、PSII の S1 及び S2 ステージの Mn³⁺及び Mn⁴⁺の価数選択ホログラムを安定して測定することができた。従来、構造決定されていなかった、それぞれのステージにおける Mn³⁺及び Mn⁴⁺の立体配位決定に関する重要な情報を得ることができた。

問題点 3 嫌気性試料の光電子ホログラフィーへの適用

光電子ホログラフィーでは、その手法の特性上、表面の清浄度に敏感な情報を得ることとなる。試料班で作製された材料には嫌気性のものも多く、SPring-8 への移動中に試料が酸化するなどの問題が生じるケースが多々見られた。このような状況が、試料班の準備した試料を適用する上での大きな障害となった。

問題点 3 に対する対策 2 次元表示型光電子分析装置専用グローブボックスの導入

総括班での議論に基づき、SPring-8 の BL25SU に備え付けられている 2 次元表示型光電子分析装置に、専用のグローブボックスを接続した。試料を不活性ガス環境下で劈開し、その後、真空排気した後、大気にさらさずに測定槽に移送することが可能になった。そのため、信頼性の高いデータを多くの試料に対して得ることが可能となり、適用試料の幅が格段に広がった。例えば、山田 G 久保園 T の作製したグラフィートインターカレーション試料などは、このセットアップで結果が得られた例である。

3. 2 組織変更とその効果について

- ・野村 G 「ナノ触媒」において、平成 27 年度に代表者と同一研究室の稲垣昭子准教授（首都大学東京）を研究分担者から連携研究者に変更したが、引き続き課題には取り組み成果を上げた。また、平成 28 年度に京都大学の高谷光准教授を研究分担者へと加えた。彼の参画により溶液 XAFS の研究が大きく加速した。
- ・佐々木 G 「バイオ材料」において、平成 27 年度に、自治医科大学の柴山修哉教授を研究分担者として新たに加えた。蛍光 X 線ホログラフィー用の大型単結晶を安定して供給することが可能となった。
- ・鷹野 G 「分子動力学理論」において、近畿大学の米澤康滋教授を連携研究者から研究分担者へと変更した。また、広島市立大学の齋藤徹助教を研究協力者から研究分担者へと変更した。さらに、広島市立大の兼松佑典博士を研究分担者に加えた。これにより、巨大生体分子の分子動力学シミュレーション、電子状態の計算について研究が大きく進展した。これらの変更はすべて平成 29 年度に行った。
- ・小林 G 「電子伝導理論」において、平成 28 年度のみ、東京大学 田村宏之准教授がベルギーのモンス大学にて招聘教授となったため、分担金の配分のない連携研究者に変更した。帰国後、平成 29 年度、研究分担者に復帰し、海外での経験も活かし、さらに研究を加速することができた。

4. 審査結果の所見及び中間評価の所見等で指摘を受けた事項への対応状況（2 ページ以内）

審査結果の所見及び中間評価において指摘を受けた事項があった場合には、当該コメント及びそれへの対応策等を記述してください。

以下に記す①、②、③、④、⑤について、審査結果及び中間評価の所見において指摘がなされた。指摘後、直ちに総括班において対応策を練り、十分な対処をこれまでに行ってきた。

4. 1 審査結果の所見において指摘を受けた事項への対応状況

①総括班の役割と領域代表者のリーダーシップについて

審査結果の所見には、大規模な研究組織であるために総括班の果たす役割の重要性と領域代表者のリーダーシップについて求められていた。この指摘に従い、総括班においては組織運営を強化するために、計画研究代表者・総括班の各担当の長からは、三ヶ月に一回の報告書の提出を義務づけさせた。この報告書を元に、総括班会議で重点研究項目や改善が必要な研究テーマに対して議論を行った。（但し、三ヶ月の報告書については負担にならぬようにという指摘が中間評価にあり、十分役割を果たしたと判断したため4年目以降は中止した。）相互理解を深めるためのサイトビジットについても合計9回企画し、領域代表者立ち合いの下、グループ個別に連携研究の強化についての指導をきめ細かく行ってきた。

大型放射光実験施設における実験については、安定したビームタイムの確保が重要な案件であった。総括班内の大型施設コーディネーターが具体策を練り、3年間有効な SPring-8 の長期利用課題（年間約26日のビームタイム）を A02 林が獲得し、3年間有効な Photon Factory の S 課題（年間約37日のビームタイム）を A02 若林が獲得した。これらの長期課題には、本領域の目的でもある、同一試料を多面測定するという課題を設定しており、トポロジカル絶縁体や超伝導グラファイト層間化合物等において特筆すべき成果を得ることができた。これは中間評価の参考意見としてあった解明手法の複合化に対応した取り組みでもある。

ビームタイム確保についてさらに述べるが、SPring-8 においては、成果公開優先課題（8時間あたり131千円）についても、総括班予算で年間10日程取得し、ビームタイムの確保に努めた。一般課題については、公募班も含め過去5年間に SPring-8 に292件の申請を行い、221件が採択された。SPring-8 全体の平均的な採択率が6割程度であることを考慮すれば、総括班が主導した提案書作成の指導が奏功した結果と考えている。このような実績からも、大規模研究組織を運営する上で、総括班はその役割を十二分に果たしており、領域代表者の強いリーダーシップと、それに基づく周辺の強いサポートがあったことは自明である。

②生体高分子に関する取り組みについて

タンパク質などの生体高分子に関する領域内の研究者層が薄いため、異分野間の有機的連携を強化するように指摘されていた。生体高分子に関する課題は、申請時から難易度の高い研究計画であることは認識しており、領域内においても高難度重点項目として位置づけた。「A01 バイオ材料」、「A02 蛍光 X 線・中性子ホログラフィー」、「A03 分子動力学理論」、「A03 原子像再生理論」、さらには関連する公募班のグループメンバーが連携を組み、重点的に研究を進めた。3. 2 に記載があるように、これらのグループのうち、「A01 バイオ材料」及び「A03 分子動力学理論」には合計4名の分担者の補強を行った。また、放射光ビームタイムも合計100日以上確保しており、ヘモグロビンによる高精度ホログラム測定技術の確立、ミオグロビンのヘムのイメージング、光化学系 II(PSII)の価数選択ホログラム測定に成功し、A03 理論班へ順調にデータを受け渡すことができた。また、有機材料については、「A01 有機デバイス材料」、「A02 表面界面ホログラフィー」、「A03 電子伝導理論」を中心に、有機半導体ペンタセン及びフェナセンについて研究を進めた。これらの連携の結果、有機分子再表面構造と電子伝導物性の相関性に関する大きな成果を得ることができた。

③新規デバイスに関する取り組みについて

②と同様に、新規デバイス開発に関する領域内の研究者層が薄いため、異分野間の有機的連携を強化するように指摘されていた。ここでは、「A04 デバイス応用」、「A01 先端無機材料」、「A02 光電子ホログラフィー」、「A03 第一原理電子状態理論」、「A03 原子像再生理論」が強固に連携を組み、シリコンに高濃度インプラントした As を共通ターゲットとし、活性・不活性の状態評価と活性化率向上に向けて取り組んだ。デバ

イス極微細化を実現するためには、B や As などのドーパントを高濃度に活性サイトとして注入するプロセス技術の確立が急務とされている。本領域内で開発された価数選択光電子ホログラフィーを用い、世界初となる、活性及び不活性 As の原子イメージングに成功した。特筆すべきは、不活性 As サイトの構造が解明され、これを活性化させるための具体的な方策(B との共ドーブ)が第一原理計算を駆使して提案されたことである。これは、**本領域の大目標に合致した大きな前進**であり、応用班がその提案をプロセスに取り入れ実践している。また、産学連携についても成果があり、富士電機株式会社との共同研究では、界面不活性化処理のために SiO₂/SiC 界面にドーブした窒素の局所構造を解明した。日亜化学工業との共同研究では、青色レーザーに用いる InGaN 量子井戸層における In の超格子構造を始めて明らかにした。

4. 2 中間評価の所見等で指摘を受けた事項への対応状況

④「3D 活性サイト科学」の統一的な学理形成へ向けて

統一的な学理形成へ向けて、活性点近傍の構造を解明するだけでなく特性の改変や向上に関する研究を期待したい、とのコメントがあった。これについては、活性・不活性サイトの精密構造の可視化と大規模第一原理計算技術が格段に向上し、その結果の一つとして、③に示した不活性 As サイトの活性化について具体的な方針が得られている。触媒合成においては、「A01 ナノ触媒」、「A02 表面界面ホログラフィー」の連携から、表面上に固定した Rh 錯体からなるモデル触媒表面の構造解析をもとに Pd 錯体と有機強塩基 DABCO をシリカ表面上に固定した触媒を設計・作製し、100,000 を超える触媒回転数を達成している。また、「A01 先端無機材料」、「A02 蛍光 X 線・中性子ホログラフィー」、「A03 第一原理電子状態理論」が連携し、室温強磁性半導体である Mn ドープ ZnSnAs₂ の構造評価と磁気特性の関連性について検証した。これをより発展させ、ドーブさせる遷移金属の種類を系統的に変え第一原理計算を行った結果、Cr を Zn サイトに置換させることによって、より高いキュリー温度の強磁性半導体が作製できることが示された。以上の点から、特性改善や向上に関しては、一定の成果が得られていると考えている。

一方、我々は並行して、無機・有機・触媒・生体で見られる様々な「活性サイト」の統一的な理解に向けた議論も進めてきた。我々が定義する「活性サイト」の特徴は複雑多様なものであるが、一つの統一的な見解として、「一様な環境中に生じたナノメートルオーダーの局所的な分子構造・電子構造の時間変化（ゆらぎ）や構造変化（ずれ）」とみなすことができるという共通点を見出すことができた。この議論をもとに、活性サイトの共通表記として活性中心と取り巻く環境を用いたものを考案するとともに、「活性サイト原子構造データベース」として活性サイトの学理の共有化をはかっている。

⑤国際的な人的交流について

国内若手研究者の中長期の海外派遣や海外研究者の受入れ等を行う余地があるとのコメントがあった。これについては、国際活動支援班の活動の一環として以下のような具体的な取り組みを進めてきた。

- 1) A02 林 G において、J. R. Stelhorn 博士(8ヶ月)、A. K. R. Ang 博士(2年)、L. Cong 博士(1年半)が PD として雇用され、蛍光 X 線ホログラフィーに関する技術習得と、それに基づく成果を上げてきた。一方、A02 木下 G の若手がスウェーデン放射光施設 MAX-IV にビームラインスタッフとして採用された。本領域活動を推進するための装置開発を行っている。
- 2) A02 若林 G の博士課程の学生 2 名が、それぞれ、ドイツ Kiel 大及び米国アルゴンヌ国立研究所に 3 ヶ月間滞在し、表面・界面ホログラフィーに関する共同研究を推し進めた。
- 3) A02 木下 G の分担者松井が指導学生ら(合計で 10 名)とともに、スイス放射光施設を拠点に欧州に光電子ホログラフィー技術のノウハウを広めた(合計滞在日数: 249 日)。
- 4) A03 森川 G において、その研究分担者や公募班の若手らと、ケンブリッジ大学や、ボルドー大学に第一原理オーダー N 法の共同研究のため、延べ日数として 77 日間滞在した。また、日越大学やバンドン工科大学などの東南アジアの大学、ボルドー大学から多くの教員(8 名)や学生(3 名)に短期滞在(合計日数: 190 日)してもらい、RSPACE 伝導計算プログラムの習得と伝導計算の実習を行った。

*他にも国際交流に関する活動は行っていたが、ここでは主だったもののみを記載した。

5. 主な研究成果（発明及び特許を含む）[研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理する]

(3 ページ以内)

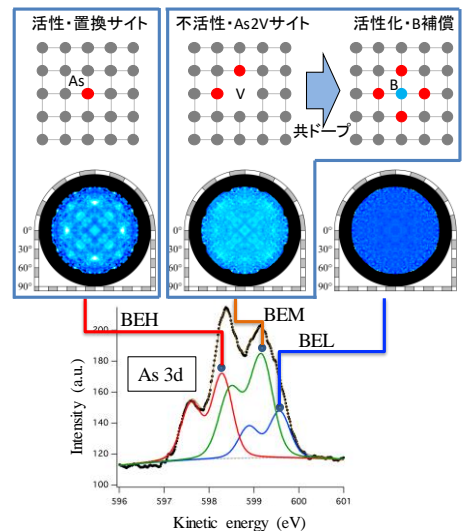
本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

5年の間に多くの連携研究の取り組みが成され、多くの成果が創出された。以下、主要な成果を計画研究・公募研究ごとに整理する。() 内に、連携して取り組んだ研究グループ (G) を示す。

5. 1 計画研究班主体の成果

「高濃度 As ドープ Si におけるサイト選択解析と活性化向上のための共ドープ法の提案」

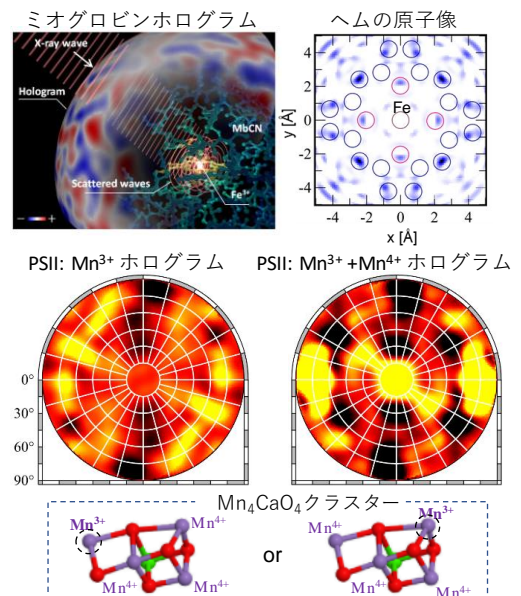
高濃度ドーピング技術の確立はシリコンデバイス微細化・高効率化のために欠かせない課題である。イオン注入法と高温短時間熱処理プロセスによって得られた As ドープ Si に対し、As の光電子スペクトルの精密解析と組み合わせ 3 種の化学状態の光電子ホログラムを選別して測定することに成功した。置換サイト(BEH)は活性で、他(BEM、BEL)は電気測定との対応からも不活性サイトと結論付けられた。さらに理論と組み合わせた精密構造解析を BEM に対して行ったところ、空孔(V)周辺に As が集まるクラスター構造を有していることが分かった。この As_nV 型と呼ばれるクラスターは、B のドーピングによって形成を抑えることができ、またクラスターの空孔部分に B を導入できれば、このクラスター自体を活性化できることが理論的に予測された。本連携研究から明確なシリコンデバイス微細化に向けた指針を得ることができた。(A02 木下 G、A03 森川 G、A03 松下 G、A04 筒井 G)



As光電子スペクトルの3成分とホログラム

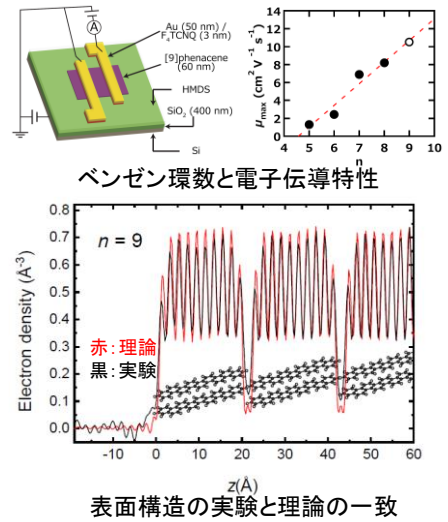
「サイト選択蛍光 X 線ホログラフィーの開発と生体分子活性サイトのイメージング」

原子分解能ホログラフィーの応用研究の多くは、強力な放射光に対しても安定な無機材料に対して適用されてきた。そのため、有機分子やたんぱく質分子等のソフトマテリアルの測定が実現した場合、その適用範囲が格段に広がることは間違いない。まず、試料放射線ダメージを抑えるための液体窒素吹き付け装置や、試料ホルダーからの散乱を避けるための透過型回転ステージ、さらには照射位置を自動的に移動させる機構を組み込むことによって、ソフトマテリアルでも安定して測定できるシステムを開発し、ミオグロビンのヘムの原子像再生を達成できた。一方、たんぱく質における金属含有活性サイトは、その金属元素の価数を変えることによって機能を発現している。そこで、新たにサイト選択蛍光 X 線ホログラフィーの開発に着手し、光化学系 II(PSII)をターゲットとして、その活性サイトである Mn_4CaO_4 クラスターにおける Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の立体配位の評価を試みた。PSII は 5 段階のステージを有するが、S1 及び S2 ステージにおける価数選択ホログラムを測定した。両ステージとも Mn^{3+} ホログラムはトータル(Mn^{3+} 及び Mn^{4+}) ホログラムと異なる特徴的なパターンが観測され、 Mn^{3+} 及び Mn^{4+} の立体配位が異なることが分かった。(A01 佐々木 G、A02 林 G、A03 鷹野 G、A03 松下 G、公募 梅名 G)



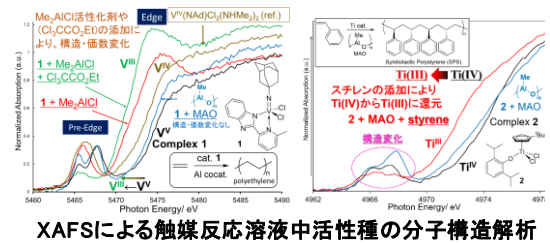
「多環芳香族炭化水素の界面構造と電子状態」

有機半導体のデバイス特性に重要な界面の構造と電子物性の解析に対して、X線 CTR 散乱計測及びホッピング電子伝導理論は有効な手段である。ここでは、複数のベンゼン環が縮合したペンタセン及びフェナセンにターゲットを絞り、これらの手法を適用した。Bi(0001)面上のペンタセンは、界面層の分子配置がバルク相と異なることが観測され、これより、この物質が2種のバンド構造を持つという事実をうまく説明することができた。一方、フェナセンはベンゼン環の数(n)の増加とともに電子の移動度も増加することが知られており、環の数に対応した原子配列を決定することが課題となっていた。ここでは、X線データと理論計算と組み合わせることで決定することができた。ペンタセンと異なり、表面緩和が小さいことが明らかにされた。(A01 山田 G、A02 若林 G、A03 小林 G)

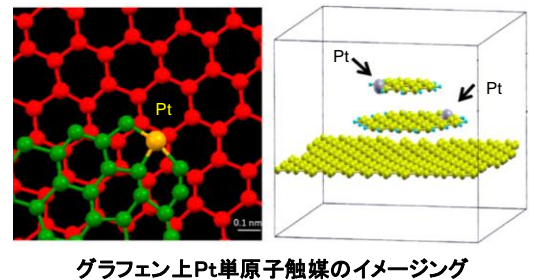


「触媒反応溶液中活性種の分子構造解析及びグラフェン上 Pt 単原子触媒のイメージング」

環境低負荷型化学プロセスに要する分子触媒の反応機構解析は、NMR 測定や ESR 測定に手法が限定され、観察できない錯体種も存在する。本新学術の連携研究に端を発した溶液 XAFS による活性種解析は、錯体種にかかわらず実際の触媒溶液中の電子・構造情報を取得する有効な手法となることを実証した。右図に示す様に、有機 Al 助触媒の存在下で3価バナジウム種がエチレン重合の触媒活性種となること、チタン触媒によるスチレンの立体特異性重合には中性の3価種が触媒反応に関与することを明らかにした。

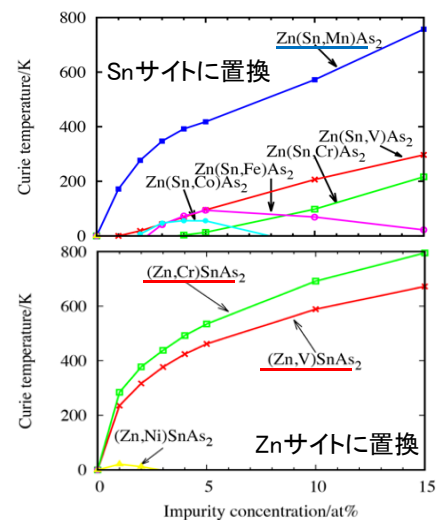


ナノ構造体の最小サイズである単原子そのものを研究対象とするために、孤立した単原子をグラフェン上に担持する手法を開発した。その結果、プラズマスパッタリングによって Pt 単原子の分散体をグラフェン上に作製する方法を開発した。Pt の結合エネルギーも評価し、ナノグラフェンのステップエッジに Pt が主に吸着していることを原子レベルで明らかにした。密度汎関数計算を用いて、Pt の電子状態を解明した。(A01 野村 G、A02 郷原 G、A03 森川 G、公募 山添 G、公募 吉信 G)



「遷移金属ドーパ ZnSnAs₂ の電子状態計算と室温強磁性半導体の探索」

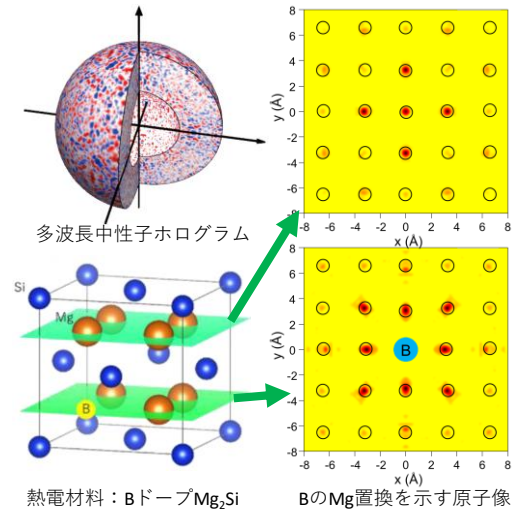
半導体スピントロニクス実現のため室温強磁性を持つ希薄磁性半導体の開発が精力的に行われている。室温強磁性半導体 Mn:ZnSnAs₂ の蛍光 X 線ホログラフィーによる評価から、As 副格子の異常な格子歪みがクッション役を果たし、Mn の高濃度ドーパを可能にしていることが分かった。一方、KKR-CPA-LSDA 法による第一原理計算を用いて、様々な遷移金属を ZnSnAs₂ にドーパしたモデルの電子状態の計算から、遷移金属を Sn サイトに置換したものは、Mn で最も高いキュリー温度を示し、実験結果と一致した。強磁性の起源として Mn 低濃度領域で二重交換相互作用、高濃度領域で p-d 交換相互作用が支配的になる。Mn-Mn が第二近接配置なると反強磁性状態で反発力が高まることも分かり、これに対応した原子像も得られている。一方、遷移金属を Zn サイトに置換したものは、Cr もしくは V を用いるとより高いキュリー温度を示すことが予測できた。(A01 福村 G、A02 林 G、A03 森川 G)



5. 2 公募班主体の成果

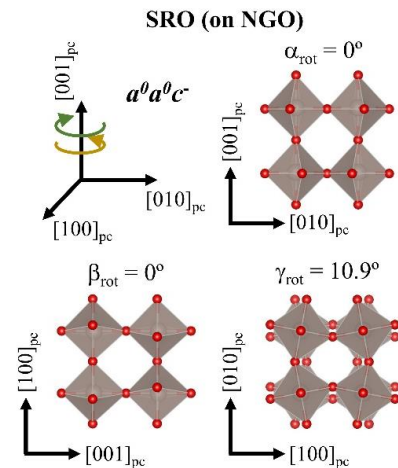
「多波長中性子ホログラフィーの開発と熱電材料ドーパント解析への応用」

原子像高精度化に必須な中性子ホログラムの多波長記録を、パルス中性子と TOF 技術を用いて世界で初めて成功した。100 波長以上のホログラムが一度のスキャンで測定でき、極めて正確な局所構造を反映した原子像を再生できる。この手法は、水素やボロン(B)などの軽元素を標的とした構造解析に向いている。本領域では、熱電材料である B ドープ Mg_2Si で B 周りの原子構造の可視化に取り組んだ。本試料は、n 型半導体としての性能向上のため B をドーピングする。B のサイトによってキャリアが変わることから、この制御が重要である。観測の結果、理論的な予測に反し、再生像からは B が Mg サイトに入ることが明らかになった。本結果を元に、再度、理論的な検証が行われ、性能向上に関する方針が得られた。(公募 宮崎 G、A02 林 G、A04 筒井 G)



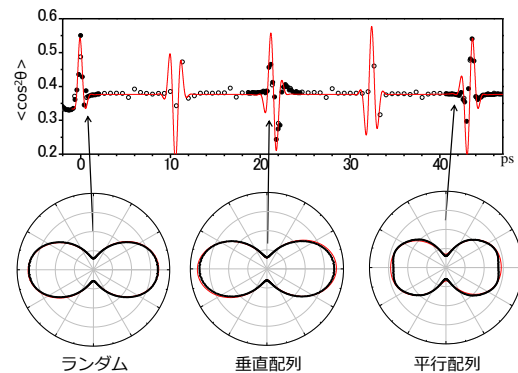
「ヘテロ構造化した酸化物中の金属-酸素結合の三次元可視化」

ヘテロ構造化した遷移金属酸化物は、バルクよりも優れた特性をしばしば示す。この物性は、ヘテロ構造化によって変調された「遷移金属-酸素結合」を起源とする。しかし、ヘテロ構造化した遷移金属酸化物中の「遷移金属-酸素結合」の可視化は容易ではない。なぜなら、‘軽い’ (原子番号の小さい) 酸素原子の観察が必要だからである。ここでは、垂直磁気異方性を有する Ru 酸化物 SrRuO_3 薄膜に対して放射光 X 線 CTR 散乱測定を適用し、酸素原子の三次元座標を決定することで「Ru-O 結合」を可視化した。基板からの圧縮ストレインのために「Ru-O 結合」は薄膜面間方向に伸張され、面内方向には圧縮されていることを定量的に明らかにした。またこの「Ru-O 結合」の変調の結果、軌道磁気モーメントが誘起され垂直磁気異方性が安定化されていることも見出した。(公募 菅 G、A02 若林 G)



「自由電子レーザーを用いた反応活性サイトの実時間追跡」

自由電子レーザーを用いて光電子ホログラフィーを行えば、フェムト秒程度の超高速に進行する化学反応の時間変化を分子分解能にて観測できる。Ar 原子からの光電子について、レーザーと励起パルスが時間的・空間的に重なったときにのみ現れる 2 色超閾イオン化信号の観測に成功し、1 ピコ秒程度のジッターが存在することを明らかにした。また、光電子と同時にフラグメントイオンを観測することにより、配列した二酸化炭素分子の光電子角度分布の配列依存性を得ることに成功した。これは、自由電子レーザー実験に不可避免的に伴う時間ジッターを補償しながら、光電子ホログラフィーを観測する技術に相当する。以上のように、時間分解光電子ホログラフィーの基礎技術が確立された。(公募 峰本 G、A02 木下 G)



6. 研究成果の取りまとめ及び公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）（5ページ以内）

本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果の公表の状況（主な論文、書籍、ホームページ、主催シンポジウム等の状況）について具体的に記述してください。記述に当たっては、本研究課題により得られたものに厳に限ることとします。

- 論文の場合、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に記載し、研究代表者には二重下線、研究分担者には一重下線、連携研究者には点線の下線を付し、corresponding author には左に*印を付してください。
- 別添の「(2) 発表論文」の融合研究論文として整理した論文については、冒頭に◎を付してください。
- 補助条件に定められたとおり、本研究課題に係り交付を受けて行った研究の成果であることを表示したもの（論文等の場合は謝辞に課題番号を含め記載したもの）について記載したものについては、冒頭に▲を付してください（前項と重複する場合は、「◎▲・・・」と記載してください）。
- 一般向けのアウトリーチ活動を行った場合はその内容についても記述してください。

<発表論文> 計 545 件 重複無（査読有 537 件、査読無 8 件）

研究項目 A01 試料班

A01-1（計画・福田） 計 70 件（査読有 69 件、査読無 1 件）

- 1.◎▲*J. Yamada, S. Usami, Y. Ueda, Y. Honda, H. Amano, T. Maruyama, *S. Naritsuka, “Transfer-free fabrication of graphene transparent electrode precipitated directly on GaN-based light emitting diode using direct precipitation method”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 040904-1-5 (2019). 査読有
- 2.◎▲M. Lee, R. Arras, B. Warot-Fonrose, T. Hungria, M. Lippmaa, H. Daimon, *M. J. Casanove, “Strain induced atomic structure at Ir-doped LaAlO₃/SrTiO₃ interface”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 28676-28683 (2017). 査読有
- 3.◎▲S. Kawasaki, J. Yoshinobu, *M. Lippmaa, 他 6 名, “Photoelectrochemical water splitting enhanced by self-assembled metal nanopillars embedded in an oxide semiconductor photoelectrode”, *Nature Commun.*, **7**, 11818-1-6 (2016). 査読有
- 4.◎▲W. Hu, *K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M. Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahashi, M. Suzuki, M. Kawasaki, “Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile Ti_{0.95}Co_{0.05}O₂ film”, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 222403-1-6 (2015). 査読有

他 66 件

A01-2（計画・野村） 計 58 件（査読有 56 件、査読無 2 件）

- 1.◎▲*T. Mitsudome, J. Yamasaki, 他 6 名, “Mild hydrogenation of amides to amines over platinum-vanadium bimetallic catalyst”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 9381-9385 (2017). 査読有
- 2.◎▲*K. Nomura, *T. Mitsudome, A. Igarashi, G. Nagai, K. Tsutsumi, T. Ina, T. Omiya, *H. Takaya, *S. Yamazoe, “Synthesis of (adamantylimido)vanadium(V) dimethyl complex containing (2-anilidomethyl)pyridine ligand and selected reactions: Exploring the oxidation state of the catalytically active species in ethylene dimerization”, *Organometallics*, **36**, 530-542 (2017). 査読有
- 3.◎▲X. Hou, *K. Nomura, “Ring-opening metathesis polymerization of cyclic olefins by (arylimido)vanadium(V)-alkylidenes: Highly active, thermally robust cis specific polymerization”, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11840-11849 (2016). 査読有
- 4.◎▲H. Noda, K. Motokura, Y. Wakabayashi, K. Sasaki, H. Tajiri, A. Miyaji, S. Yamaguchi, *T. Baba, “Direct estimation of the surface location of immobilized functional groups for concerted catalysis using a probe molecule”, *Chem. Eur. J.*, **22**, 5113-5117 (2016). 査読有

他 54 件

A01-3（計画・山田） 計 57 件（査読有 56 件、査読無 1 件）

- 1.◎▲T. He, K. Kimura, K. Hayashi, N. Happo, *Y. Kubozono, 他 12 名, “Pressure-induced superconductivity in Ag_xBi_{2-x}Se₃”, *Phys. Rev. B*, **97**, 104503-1-8 (2018). 査読有
- 2.▲K. Takahashi, B. Shan, X. Xu, S. Yang, T. Koganezawa, D. Kuzuhara, N. Aratani, *M. Suzuki, *Q. Miao, *H. Yamada, “Engineering thin films of a tetrabenzoporphyrin toward efficient charge-carrier transport: Selective formation of a brickwork motif”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 8211-8218 (2017). 査読有
- 3.▲*Y. Kasahara, *Y. Iwasa, 他 7 名, “Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductors”, *Nature Commun.*, **8**, 14467-1-6 (2017). 査読有

他 54 件

A01-4（計画・佐々木） 計 9 件（査読有 9 件、査読無 0 件）

- 1.◎▲*H. Sekiguchi, T. Kubo, *Y.C. Sasaki, 他 10 名, “Diffracted X-ray blinking tracks single protein motions”, *Sci. Rep.*, **8**, 17090-1-8 (2018). 査読有
- 2.◎▲A. Sato-Tomita, *N. Shibayama, N. Happo, K. Kimura, T. Okabe, T. Matsushita, S.-Y. Park, Y.C. Sasaki, *K. Hayashi, “Development of an X-ray fluorescence holographic measurement system for protein crystals”, *Rev. Sci. Instrum.*, **87**, 063707-1-9 (2016). 査読有
- 3.◎▲H. Sekiguchi, K. Ichiyonagi, *A. Miyazawa, *T. Kubo, *Y.C. Sasaki, 他 9 名, “Real time ligand-induced motion mappings of AChBP and nAChR using X-ray single molecule tracking”, *Sci. Rep.*, **4**, 6384-1-9 (2014). 査読有

他 6 件

A01-5（公募・山添） 計 7 件（査読有 7 件、査読無 0 件）

- 1.▲*K. Nomura, *T. Mitsudome, *W.-H. Sun, *S. Yamazoe, 他 7 名, “Synthesis, structural analysis of (imido)vanadium dichloride complexes containing 2-(2'-benzimidazolyl)pyridine ligands: Effect of Al cocatalyst for efficient ethylene (co)polymerization”, *ACS Omega*, **2**, 8660-8673 (2017). 査読有

他 6 件

A01-6（公募・廣瀬） 計 1 件（査読有 1 件、査読無 0 件）

1.◎▲M. Sano, *Y. Hirose, S. Nakao, T. Hasegawa, “Strong carrier localization in 3d transition metal oxynitride $\text{LaVO}_{3-x}\text{N}_x$ epitaxial thin films”, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 1798-1802 (2017). 査読有

A01-7 (公募・近藤) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

1.▲*T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, K. Uosaki, “Potential-dependent structures and potential-induced structure changes at Pt(111) single-crystal electrode/sulfuric and perchloric acid interfaces in the potential region between hydrogen underpotential deposition and surface oxide formation by in situ surface X-ray scattering”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16118-16131 (2016). 査読有

他 1 件

A01-8 (公募・大西) 計 1 件 (査読有 1 件, 査読無 0 件)

1.▲L. An, Y. Park, Y. Sohn, *H. Onishi, “Effect of etching on electron-hole recombination in Sr-doped NaTaO_3 photocatalysts”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 28440-28447 (2015). 査読有

A01-9 (公募・工藤) 計 14 件 (査読有 14 件, 査読無 0 件)

1.▲Y. Takahei, K. Kudo, Y. Kubozono, *T. Kambe, 他 6 名, “A new way to synthesize superconducting metal-intercalated C_{60} and FeSe ”, *Sci. Rep.*, **6**, 18931-1-7 (2016). 査読有

他 13 件

A01-10 (公募・安田) 計 12 件 (査読有 12 件, 査読無 0 件)

1.◎▲R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee, *T. Yasuda, “Aggregation-induced delayed fluorescence based on donor/acceptor-tethered Janus carborane triads: Unique photophysical properties for non-doped OLEDs”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 7171-7175 (2016). 査読有

他 11 件

A01-11 (公募・中村) 計 0 件 (査読有 0 件, 査読無 0 件)

A01-12 (公募・高橋) 計 3 件 (査読有 3 件, 査読無 0 件)

1.▲*M. Takahashi, M. Kozu, T. Sasaki, “Effects of growth temperature and growth rate on polytypes in gold-catalyzed GaAs nanowires studied by in situ X-ray diffraction”, *Jpn. J. App. Phys.*, **55**, 04EJ04-1-4 (2016). 査読有

他 2 件

A01-13 (公募・吉信) 計 10 件 (査読有 10 件, 査読無 0 件)

1.▲*S. Yamamoto, Y. Hamamoto, Y. Morikawa, J. Yoshinobu, I. Matsuda, 他 11 名, “Enhancement of CO_2 adsorption on oxygen-functionalized epitaxial graphene surface at near-ambient conditions”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 19532-1-7 (2018). 査読有

2.▲K. Kawano, *H. Hayashi, M. Suzuki, *J. Yoshinobu, *H. Yamada, 他 2 名, “An ethynylene-bridged pentacene dimer: Two-step synthesis and charge-transport properties”, *Chem. Eur. J.*, **24**, 14916-14920 (2018). 査読有

他 8 件

A01-14 (公募・清水) 計 3 件 (査読有 3 件, 査読無 0 件)

1.▲*R. Shimizu, 他 7 名, “Fabrication of atomically abrupt interfaces of single-phase TiH_2 and Al_2O_3 ”, *APL Mater.*, **5**, 086102-1-6 (2017). 査読有

他 2 件

A01-15 (公募・梅名) 計 0 件 (査読有 0 件, 査読無 0 件)

研究項目 A02 手法班

A02-1 (計画・林) 計 37 件 (査読有 36 件, 査読無 1 件)

1.◎▲*J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, N. Happo, H. Tajiri, T. Matsushita, K. Kaminaga, T. Fukumura, T. Hasegawa, K. Hayashi, “A valence selective x-ray fluorescence holography study of an yttrium oxide thin film”, *J. Appl. Crystallogr.*, **50**, 1583-1589 (2017). 査読有

2.◎▲*S. Hosokawa, T. Matsushita, N. Happo, K. Kimura, K. Hayashi, 他 11 名, “Impurity position and lattice distortion in a Mn doped Bi_2Te_3 topological insulator investigated by x-ray fluorescence holography and x-ray absorption fine structure”, *Phys. Rev. B*, **96**, 214207-1-12 (2017). 査読有

3.◎▲*K. Hayashi, K. Ohoyama, N. Happo, T. Matsushita, S. Hosokawa, M. Harada, Y. Inamura, H. Nitani, T. Shishido, K. Yubuta, “Multiple-wavelength neutron holography with pulsed neutrons”, *Science Adv.*, 1700294-1-7 (2017). 査読有

4.◎▲*K. Hayashi, N. Uchitomi, N. Happo, S. Hosokawa, 他 4 名, “Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs_2 thin films revealed by x-ray fluorescence holography”, *J. Appl. Phys.*, **119**, 125703-1-9 (2016). 査読有

他 33 件

A02-2 (計画・木下) 計 34 件 (査読有 33 件, 査読無 1 件)

1.◎▲H. Osawa, T. Ohkochi, M. Fujisawa, S. Kimura, *T. Kinoshita, “Development of optical choppers for time-resolved measurements at soft X-ray synchrotron radiation beamlines”, *J. Synchrotron Rad.*, **24**, 560-565 (2017). 査読有

2.◎▲S. Fukami, *M. Taguchi, *Y. Adachi, K. Watanabe, T. Kinoshita, T. Muro, T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon, T. Suzuki, “Correlation between high gas sensitivity and dopant structure in W-doped ZnO ”, *Phys. Rev. Appl.*, **7**, 064029-1-6 (2017). 査読有

3.◎▲*T. Muro, T. Ohkochi, Y. Kato, Y. Izumi, S. Fukami, H. Fujiwara, T. Matsushita, “Wide-angle display-type retarding field analyzer with high energy and angular resolutions”, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 123106-1-10 (2017). 査読有

他 31 件

A02-3 (計画・若林) 計 34 件 (査読有 34 件, 査読無 0 件)

1.◎▲*M. Anada, Y. Nakanishi-Ohno, M. Okada, T. Kimura, Y. Wakabayashi, “Bayesian inference of metal oxide ultrathin Im structure based on crystal truncation rod measurements”, *J. Appl. Crystallogr.*, **50**, 1611-1616 (2017). 査読有

2.▲*T. Shirasawa, T. Masuda, W. Voegeli, E. Arakawa, C. Kamezawa, T. Takahashi, K. Uosaki, T. Matsushita, “Fast structure

determination of electrode surfaces for investigating electrochemical dynamics using wavelength-dispersive X-ray crystal truncation rod measurements”, *J. Phys. Chem. C.*, **121**, 24726–24732 (2017). 査読有

3. ▲K. Mukojima, S. Kanzaki, K. Kawanishi, K. Sato, *T. Abukawa, “Streak-camera reflection high-energy electron diffraction for dynamics of surface crystallography”, *Surf. Sci.*, **636**, 25–30 (2015). 査読有
4. ◎▲H. Morisaki, T. Koretsune, C. Hotta, J. Takeya, T. Kimura, *Y. Wakabayashi, “Large surface relaxation in the organic semiconductor tetracene”, *Nature Commun.*, **5**, 5400-1-6(2014). 査読有

他 30 件

A02-4 (計画・郷原) 計 16 件 (査読有 16 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲*J. Yamasaki, Y. Ubara, H. Yasuda, “Empirical determination of transmission attenuation curves in mass-thickness contrast TEM imaging”, *Ultramicroscopy*, **200**, 20-27 (2019). 査読有
2. ◎▲*K. Yamazaki, Y. Maehara, C. Lee, J. Yoshinobu, T. Ozaki, *K. Gohara, “Atomic structure and local electronic states of single Pt atoms dispersed on graphene”, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27292-27300 (2018). 査読有
3. ◎▲T. Mitsudome, T. Urayama, K. Yamazaki, Y. Maehara, J. Yamasaki, K. Gohara, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *K. Kaneda, “Design of core-Pd/shell-Ag nanocomposite catalyst for selective semihydrogenation of alkynes”, *ACS Catal.*, **6**, 666-670 (2016). 査読有

他 13 件

A02-5 (公募・坂本) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲*E. Annese, T. Shirasawa, *K. Sakamoto, 他 20 名, “Non-vortical Rashba spin-structure on a surface with C_{1h} symmetry”, *Phys. Rev. Lett.*, **117**, 016803-1-5 (2016). 査読有

他 1 件

A02-6 (公募・Voegeli) 計 7 件 (査読有 7 件, 査読無 0 件)

1. ▲*W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, O. Sakata, Y. Wakabayashi, “Dynamical response of the electric double layer structure of the DEME-TFSI ionic liquid to potential changes observed by time-resolved X-ray reflectivity”, *Z. Phys. Chem.*, **230**, 577-585 (2016). 査読有

他 6 件

A02-7 (公募・久保) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲M. Suga, M. Kubo, Y. Umena, *S. Iwata, *J.-R. Shen, 他 33 名, “Light-induced structural changes and the site of O=O bond formation in PSII caught by XFEL.”, *Nature*, **543**, 131-135 (2017). 査読有

他 1 件

A02-8 (公募・岩佐) 計 3 件 (査読有 3 件, 査読無 0 件)

1. ▲K. Suyama, *K. Iwasa, 他 12 名, “Chiral-crystal-structure transformations and magnetic states of $R_3Rh_4Sn_{13}$ ($R = La$ and Ce)”, *Phys. Rev. B*, **97**, 235138-1-9 (2018). 査読有

他 2 件

A02-9 (公募・峰本) 計 4 件 (査読有 4 件, 査読無 0 件)

1. ▲S. Minemoto, *A. Yagishita, 他 13 名, “Time-resolved photoelectron angular distributions from nonadiabatically aligned CO_2 molecules with SX-FEL at SACLA”, *J. Phys. Commun.*, **2**, 115015-1-8 (2018). 査読有

他 3 件

A02-10 (公募・横谷) 計 0 件 (査読有 0 件, 査読無 0 件)

研究項目 A03 理論班

A03-1 (計画・森川) 計 29 件 (査読有 29 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲J. Quan, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, *J. Nakamura, 他 5 名, “Vibration-driven reaction of CO_2 on Cu surfaces via Eley-Rideal-type mechanism”, *Nature Chem.*, accepted (2019). 査読有
2. ◎▲S.A. Wella, Y. Hamamoto, Suprijadi, Y. Morikawa, *I. Hamada, “Platinum single-atom adsorption on graphene: A density functional theory study”, *Nanoscale Adv.*, **1**, 1165-1174 (2019). 査読有
3. ◎▲*L.J. Kang, K. Akagi, K. Hayashi, T. Sasaki, “First-principles investigation of local structure deformation induced by x-ray irradiation in kappa-(BEDT-TTF) $_2$ Cu [N(CN) $_2$] Br”, *Phys. Rev. B*, **95**, 214106-1-7 (2017). 査読有

他 26 件

A03-2 (計画・小林) 計 20 件 (査読有 20 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲*Y. Wakabayashi, N. Kobayashi, S. Yanagisawa, Y. Shimo, Y. Kubozono, 他 5 名, “Surface structure of organic semiconductor [n]phenacene single crystals”, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 14046--14049 (2018). 査読有
2. ◎▲T. Shirasawa, *S. Yanagisawa, S. Hatada, W. Voegeli, Y. Morikawa, T. Takahashi, “A new pentacene polymorph induced by interaction with a Bi(0001) substrate”, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 6240-6245 (2018). 査読有
3. ◎▲*C.K. Yong, H. Tamura, J. Clark*, 他 13 名, “The entangled triplet pair state in acene and heteroacene materials”, *Nature Commun.*, **8**, 15953-1-12 (2017). 査読有
4. ◎▲*H. Ishii, N. Kobayashi, K. Hirose, “Charge transport calculations by a wave-packet dynamical approach using maximally localized Wannier functions based on density functional theory: Application to high-mobility organic semiconductors”, *Phys. Rev. B*, **95**, 035433-1-7 (2017). 査読有

他 16 件

A03-3 (計画・鷹野) 計 48 件 (査読有 48 件, 査読無 0 件)

1. ◎▲K. Kawashima, T. Takaoka, H. Kimura, K. Saito, *H. Ishikita, “ O_2 evolution and recovery of the water-oxidizing enzyme”, *Nature Commun.*, **9**, 1247-1-11 (2018). 査読有
2. ◎▲Y. Imada, H. Nakamura, *Y. Takano, “Density functional study of porphyrin distortion effects on redox potential of heme”, *J. Comput. Chem.*, **39**, 139-142 (2018). 査読有

- 3.◎▲T. Tosha, Y. Takano, *H. Sugimoto, *Y. Shiro, *M. Kubo, 他 30 名, “Capturing an initial intermediate during enzymatic reaction of P450nor using time-resolved XFEL crystallography and caged-substrate”, *Nature Commun.*, **8**, 1585-1-9 (2017). 査読有
- 4.◎▲*Y. Takano, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, “Development of massive multi-level molecular dynamics simulation *Phys. Status Solidi B* ion program, Platypus (PLATform for dYnamic Protein Unified Simulation), for the elucidation of protein functions”, *J. Comput. Chem.*, **37**, 1125-1132 (2016). 査読有

他 44 件

A03-4 (計画・松下) 計 22 件 (査読有 21 件, 査読無 1 件)

- 1.◎▲*T. Matsushita, T. Muro, F. Matsui, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohoyama, A. Sato-Tomita, Y.C. Sasaki, K. Hayashi, “Principle and reconstruction algorithm for atomic-resolution holography”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **87**, 061002-1-11 (2018) 査読有
- 2.◎▲*F. Matsui, R. Eguchi, S. Nishiyama, M. Izumi, E. Uesugi, H. Goto, T. Matsushita, K. Sugita, H. Daimon, Y. Hamamoto, I. Hamada, Y. Morikawa, Y. Kubozono, “Photoelectron holographic atomic arrangement imaging of cleaved bimetal-intercalated graphite superconductor surface”, *Sci. Rep.*, **6**, 36258-1-10 (2016). 査読有
- 3.◎▲*T. Matsushita, A. Kubota, N. Happo, K. Akagi, N. Yoshinaga, K. Hayashi, “Fast calculation algorithm using Barton’s method for reconstructing three-dimensional atomic images from X-ray fluorescence holograms”, *Z. Phys. Chem.*, **230**, 449-456 (2016) 査読有

他 19 件

A03-5 (公募・中田) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

- 1.◎▲*A. Nakata, *Y. Futamura, T. Sakurai, D. R. Bowler, T. Miyazaki, “Efficient calculation of electronic structure using O(N) density functional theory”, *J. Chem. Theory Comput.*, **13**, 4146-4153 (2017). 査読有

他 1 件

A03-6 (公募・渡邊) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*E. Minamitani, S. Watanabe, *T. Komeda, 他 7 名, “Atomic-scale characterization of the interfacial phonon in graphene/SiC”, *Phys. Rev. B*, **96**, 155431-1-7 (2017). 査読有

他 1 件

研究項目 A04 応用班

A04-1 (計画・筒井) 計 18 件 (査読有 18 件, 査読無 0 件)

- 1.◎▲*D. Mori, Y. Fujita, T. Hirose, K. Murata, H. Tsuchida, F. Matsui, “Atomic characterization of nano-facet nitridation at SiC (1-100) surface”, *Appl. Phys. Lett.*, **112**, 131603-1-4 (2018). 査読有
- 2.▲*K. Matsuura, T. Ohashi, I. Muneta, S. Ishihara, K. Kakushima, K. Tsutsui, A. Ogura, H. Wakabayashi, “Low-carrier-density sputtered-MoS₂ film by vapor-phase sulfurization”, *J. Electronic Mater.*, **47**, 3497-3501 (2018). 査読有
- 3.◎▲*K. Tsutsui, T. Matsushita, K. Natori, T. Muro, Y. Morikawa, T. Hoshij, K. Kakushima, H. Wakabayashi, K. Hayashi, F. Matsui, T. Kinoshita, “Individual atomic imaging of multiple dopant sites in As-doped Si using spectro-photoelectron holography”, *Nano Lett.*, **17**, 7533-7538 (2017). 査読有

他 15 件

A04-2 (公募・山本) 計 3 件 (査読有 2 件, 査読無 1 件)

- 1.◎▲*T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, H. Tajiri, “Local atomic structure near an Nb atom in aged β-Ti alloys”, *Acta Materialia*, **131**, 534-542 (2017) 査読有

他 2 件

A04-3 (公募・鈴木) 計 8 件 (査読有 8 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*T. Suzuki, O. Sakai, “Spin-orbit coupling and surface magnetism coexisting in spin-dependent low-energy He⁺-ion surface scattering”, *Phys. Rev. B*, **95**, 155437-1-6 (2017). 査読有

他 7 件

A04-4 (公募・加藤) 計 1 件 (査読有 1 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*Y. Kato, H. Matsuda, M. Taguchi, T. Matsushita, H. Daimon, 他 4 名, “Three-dimensional atomic arrangement around active/inactive dopant sites in boron-doped diamond”, *Appl. Phys. Express*, **11**, 061302-1-3 (2018). 査読有

A04-5 (公募・宮崎) 計 0 件 (査読有 0 件, 査読無 0 件)

A04-6 (公募・水口) 計 1 件 (査読有 1 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*A.K.R. Ang, T. Matsushita, Y. Hashimoto, N. Happo, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, A. Sato-Tomita, N. Shibayama, Y.C. Sasaki, K. Kimura, M. Taguchi, H. Daimon, K. Hayashi, “Direct imaging of valence-sensitive X-ray fluorescence holograms of Fe₃O₄”, *Phys. Status Solidi B*, **255**, 1800100-1-8(2018). 査読有

A04-7 (公募・坂本) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

- 1.◎▲*S. Yoshizawa, K. Sakamoto, *T. Uchihashi, 他 9 名, “Controlled modification of superconductivity in epitaxial atomic layer-organic molecule heterostructures”, *Nano Lett.*, **17**, 2287-2293 (2017). 査読有

他 1 件

A04-8 (公募・菅) 計 1 件 (査読有 1 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*D. Kan, M. Anada, Y. Wakabayashi, H. Tajiri, Y. Shimakawa, “Oxygen octahedral distortions in compressively strained SrRuO₃ epitaxial thin films”, *J. Appl. Phys.*, **123**, 235303-1-5 (2018). 査読有

A04-9 (公募・三木) 計 2 件 (査読有 2 件, 査読無 0 件)

- 1.▲*K. Murata, *K. Miki, *S. Fukatsu, “Autosurfactant of the second kind: Bi enables δ-doping of Bi in Si”, *Appl. Phys. Lett.*, **111**, 152104-1-4 (2017). 査読有

他 1 件

<書籍> 計2件

1. ▲*大門寛, 佐々木裕次 監修, “機能構造科学入門 – 3D 活性サイトと物質デザイン”, http://pub.maruzen.co.jp/book_magazine/news_event/2016/130060.html, (丸善出版, 2016年7月, ISBN: 978-4-621-30060-2).
2. ▲*H. Daimon, Y.C. Sasaki eds, “3D local structure and functionality design of material” <https://www.worldscientific.com/worldscibooks/10.1142/11083>, (World Scientific Pub. Co. Inc., 2019年1月, ISBN: 978-981-3273-66-5).

<特許> 計1件

A03-4 (計画・松下)

1. 室隆桂之, 松下智裕, “阻止電位型エネルギー分析器”, PCT/JP2016/051742, (2016年1月21日, 出願中, 外国出願有).

<国際会議講演(基調講演・招待講演のみ)> 計376件

A02-2 (計画・木下)

1. ▲*H. Daimon, “3D Imaging of atomic arrangement around specific atoms using atomic-resolution stereography and holography”, 2017 ASEAN Conference on Advanced Functional Materials and Nanotechnology, 基調講演, (Oct. 20, 2017, Cebu, Philippines).
2. ▲F. Matsui, T. Matsushita, *H. Daimon, “3D Atomic Structure Analysis around Active-Site Atoms by Photoelectron Holography”, 10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, 招待講演, (Oct. 27, 2015, Matsue).

他 374 件

<国内会議講演, 学会発表(招待講演のみ)> 計248件

A02-2 (計画・木下)

1. ▲木下豊彦, “軟 X 線分光の進展”, 第34回表面科学会学術講演会, 招待講演, (2014年11月6~8日, 松江).

他 247 件

<ホームページ> 領域ホームページ: <http://www.3d-activesite.jp/home>

<新聞・プレス発表等> 計32件

A02-1 (計画・林)

1. “世界初! 白色中性子線を用いて微量な軽元素を含む物質の超精密原子像取得に成功”, <https://www.nitech.ac.jp/news/press/2017/5912.html>, (2017年8月18日, 日本経済新聞).

A03-3 (計画・鷹野)

1. “光合成水分解反応初期に利用される水素イオン移動経路を解明-これまでの定説を覆す結果に-”, <https://www.rcast.u-tokyo.ac.jp/ja/news/release/20151007release.html>, (2015年10月7日, 東京大学).

A04-1 (計画・筒井)

1. “半導体中の添加原子と周辺の3次元配列を観察-光電子ホログラフィーを用いた半導体素子評価技術を開発-”, <https://www.titech.ac.jp/news/2017/040188.html>, (2017年12月22日, 東京工大, 奈良先端大, SPring-8).

他 29 件

<主催シンポジウム等の状況> 計43件(主催17件, 共催・企画26件)

・主催イベント

1. 領域成果報告会 計9件, (2019年3月2,3日, 奈良先端大, 2018年10月13,14日, 茨城大, 2018年3月10,11日, 広島市立大, 2017年10月2,3日, Lund大, 2017年3月4,5日, 伊豆山, 2016年9月10,11日, 大阪大, 2016年3月7~9日, 名古屋工大, 2015年9月4~6日, 筑波山, 2015年3月14,15日, 国際高等研究所).
2. 国際シンポジウム “Symposium on 3D Active-site Science in London”, (February 4, 2019, London, United Kingdom).
3. 物性科学領域横断研究会, (2018年11月30~12月1日, 奈良先端大).
4. 国際ワークショップ “Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray and Neutron Techniques”, (April 26-30, 2015, Bad Honned, Germany).

他 5 件

・共催・企画イベント

1. 国際会議 ALC'17 共催セッション “3D atomic visualization and characterization of functionally active site”, (December 5, 2018, Hawaii, United States).
2. 国際ワークショップ “International Workshop on Trends in Advanced Spectroscopy in Materials Science (TASPEC)”, (2018年10月4~6日, 広島大).
3. 国際シンポジウム “表面・ナノ科学シンポジウム 2017 (SSNS'17)”, (2017年1月11~13日, 富良野).

他 23 件

<アウトリーチ活動> 計177件

1. 大門寛, けいはんな学研都市7大学連携「市民公開講座 2017」“ホログラフィーで原子を見る ~物質の機能を可視化する活性原子の新しい科学~”, (2017年9月1日, 国立国会図書館 参加者200名).
2. ひらめき☆ときめきサイエンス “ねらいの化学反応を実現する触媒(活性サイト)の科学” 開催, (2015年11月1日, 首都大学東京南大沢キャンパス 50名).
3. 林好一, “先端科学国家プロジェクト「3D 活性サイト科学」と鹿児島中央高校”, (2014年11月25日, 鹿児島中央高等学校 320名).
4. 定期ニュースレター(既刊9号)発行.
5. 「3D 活性サイト」ホログラムシールのイベント配布.

他 172 件



ホログラムシール



ひらめき☆ときめきサイエンス

5つの重点連携については、中間評価報告書においても経過を述べたが、本事後評価報告書においても、その取り組みと成果を述べる。

① ドープ原子ホログラフィー連携 (A01 福村 G・山田 G、A02 林 G・木下 G、A03 森川 G・松下 G)
ドープ原子ホログラフィーである光電子・蛍光 X線ホログラフィーは、本領域の中心となる手法である。これらの手法による個々の連携の総数は 34 組にも及び、スループットを上げるために、未経験の連携研究者でも簡単に解析できるソフトウェア「3D_AIR_IMAGE」を開発した。また、同一試料を両手法で測定する領域内プロジェクトも進行させ、SPring-8 の長期利用課題「サイト選択原子イメージングを基盤技術とした蛍光 X線・光電子ホログラフィーの相乗利用研究領域の開拓・創成」(平成 27-29 年度；代表：A02 林)に応募し採択された。トポロジカル絶縁体や超伝導グラファイト層間化合物、光触媒酸化物薄膜について重点的に測定を行い、予測を超える相乗効果を得た。SPring-8 の長期利用課題の最終報告ヒアリングにおいても「相補的な二つの手法を装置開発から技術の確立まで成功させた」と好評価を得た。

② バイオ物質連携 (A01 佐々木 G、A02 林 G、A03 森川 G・鷹野 G・松下 G)
原子分解能ホログラフィーのバイオ物質への拡張は、申請時に掲げた本領域の大目標の一つである。本連携では、mm サイズの大型単結晶試料の育成と放射線損傷をなるべく低減させた測定システムを構築した。特に、光化学系 II(PSII)の測定は、放射光照射による Mn イオンの還元が生じる前にホログラム測定する必要のある難易度の高い実験であったが、複数の測定法を試行錯誤することによって解決した。また、技術確立に時間を要する本連携には相応のビームタイムが必要であり、5 年間で合計 100 日以上 of ビームタイムも戦略的に確保した。ここで開発したシステムは、有機系の強相関電子系物質である BEDT-TTF 結晶のホログラム測定にも応用され、成果を上げている。

③ 有機薄膜・界面連携 (A01 山田 G・野村 G、A02 若林 G、A03 森川 G・小林 G)
表面や界面の構造を活性サイトとみなし、有機デバイスの実現に向けた基礎研究に包括的に取り組んだ。本連携も長い X線 CTR 散乱のビームタイムを必要とするために、高エネ研の放射光実験施設 Photon Factory の S2 課題「高い時間・空間分解能を活用した表面構造物性研究」(平成 27-30 年度；代表：A02 若林)を獲得した。また、X線 CTR 散乱を自動的に実空間原子配列に戻すアルゴリズムの開発にも成功した。A03 理論班においては、ファン・デル・ワールス相互作用を第一原理分子動力学法プログラムへ組み込み、高精度な理論的予測が可能になった。実験-理論の両面から、有機半導体ペンタセン及びフェナセンの構造・電子物性について解明し、世界的に注目される高い成果を上げた。

④ 一分子イメージング連携 (A01 山田 G・野村 G・佐々木 G、A02 郷原 G、A03 森川 G・鷹野 G)
各種原子分解能ホログラフィーは多くの活性サイトの平均的な局所構造を観測する技術であるが、「活性サイト」の完全な理解には、個々の分子もしくは原子をイメージングする技術開発も重要である。A02 郷原 G による電子回折イメージングは、グラフェンネットによる分子の担持技術の開発が必要であったが、それに成功し、Pd-porphycene 錯体分子、そして究極の白金単原子触媒のイメージングにも成功した。また、1 分子の動的観測については、X線 1 分子追跡法 (DXT: diffracted x-ray tracking) から、より放射線損傷の少ない回折 X線明滅法 (DXB) の開発に成功した。正確な一分子・原子の構造及びダイナミクスに関する情報を本連携より得ることが可能になり、初めて理論的な検証が可能となった。

⑤ 先端デバイス連携 (A01 福村 G、A02 林 G・木下 G、A03 森川 G・松下 G、A04 筒井 G)
新規デバイス創出も「3D 活性サイト科学」の大目標の一つであり、その実現に向け、本連携は構成された。ここでは、対象試料をデバイス微細化に用いる As 高濃度ドープ Si に絞り、手法としては、価数選択的光電子ホログラフィーを開発することによって、3 つの As の状態の構造解析に成功した。また、本プロジェクトの後半期においては、不活性 As サイトを B との共ドープによって、活性化させる方法も理論的に提案された。測定から活性サイト創製提案までの当初の計画を見事に体現した連携である。本連携を基盤として、新しい室温強磁性半導体の提案や、富士電機や日亜化学工業との産学連携も大きく進展した。

8. 研究経費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む。）（1 ページ以内）

領域研究を行う上で設備等（研究領域内で共有する設備・装置の購入・開発・運用・実験資料・資材の提供など）の活用状況や研究費の効果的使用について記述してください（総括班における設備共用等への取組の状況を含む。）。

8. 1 主に放射光実験施設 SPring-8 等の大型施設において整備した装置

放射光実験施設 SPring-8 において、領域研究共有で利用する物を総括班予算を中心に整備した。導入した装置は、領域内研究者による利用の後、期間終了後は SPring-8 のユーザーにも開放されている。

光電子ホログラフィーG では、既存設備も含めて合計 6 種類の 2 次元表示型の光電子アナライザーの整備を行った。共用ビームライン BL25SU で利用するものは総括班で、その他個別の光電子アナライザーは光電子班予算で主に整備した。多くは既製品でなく、本領域で開発したものであり、全方位光電子分光用超高感度カメラ検出器(アンドールテクノロジー)、300 万円以下程度のバルブ、真空ゲージ、ポンプなどのほか、真空チャンバー等で実際に組み立てた。

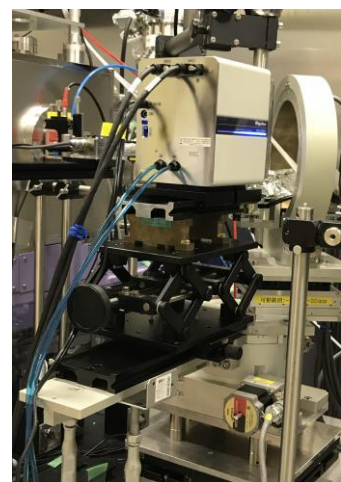
UV5000 用 Klystron は、開発のためにオフラインで光電子を励起するための光源として利用した。一方、嫌気性サンプルを含む多様な測定に対応するため、グローブボックスや超高真空スーツケース(スイスフェロバック社)などの設備を導入した。また、低温測定用のクライオスタットなども導入した。

蛍光 X 線ホログラフィーG に関しては、SPring-8 において新規の装置を開発した。また、X 線カメラ (Quantum Detectors 社)も整備することにより、測定時間を格段に短縮することが可能となった。また、マイクロビームを用いた数 μm 程度の微小領域測定にも有用である。また、国際活動支援班予算を用い、円筒状グラファイト分光結晶など、海外での実験を行うための整備をした。この結晶は今後も海外放射光施設で利用予定である。

表面・界面ホログラフィーG では、X 線回折装置に組み込む真空装置を新たに整備した。また、ラボで用いる X 線発生装置(リガク)を新たに導入することによって、放射光実験の前の予備実験も十分に行えるようにした。プロジェクト後半においては、X 線 CTR 散乱を走査することなしに迅速に測定するための大面積二次元検出器(リガク)を導入した。本装置は、蛍光 X 線ホログラフィーにも利用可能である。また、触媒反応 XRD 観察用試料用セルなど、様々な測定試料に応用できる環境も整えた。



DIANA に取り付けられた UHV スーツケース。



大面積 X 線二次元検出器による蛍光 X 線ホログラフィーセットアップ。

8. 2 大型施設以外で整備された装置

ナノ構造イメージング G では低加速電子回折顕微鏡装置の高度化のために、電子線 CMOS カメラとして、16 メガピクセルの Oneview システムを導入した。この整備により、それまでのイメージングプレートを使った測定と比べて 30 kV 以下での検出特性が精密になった。

試料班では、機能性サンプルやデバイス作成に利用するための装置の整備が行われた。先端無機材料 G では、太陽電池材料の結晶性の評価のためのレーザーラマン分光装置(日本分光)、グラフェン薄膜の成長過程観察のための 3D 測定レーザー顕微鏡(オリンパス)、有機デバイス材料 G では、デバイス作製用に蒸着装置(アルバック)のほか、試料作製時に必要となるグローブボックスなどを整備した。また、理論班では、計算のための高性能計算機(XenonE7-8891v2)やサーバーなどの導入を行った。

デバイス応用 G では、半導体中のキャリア密度を高精度に測定するために、ホール効果測定装置(東洋テクニカ)を導入した。本装置の導入により、ホログラフィーによって決定されたドーパントの原子配列構造と、電気的なキャリア濃度との精密な照合が可能となり、原子配列構造と活性・不活性ドーパントの性質を直接的に結びつけるのに決定的な証拠を得ることができた。

・研究費の使用状況 ((1), (2), (3) を合わせて3ページ以内)

(1) 主要な物品明細 (計画研究において購入した主要な物品 (設備・備品等。実績報告書の「主要な物品明細書」欄に記載したもの。) について、金額の大きい順に、枠内に収まる範囲で記載してください。)

年度	品名	仕様・性能等	数量	単価 (円)	金額 (円)	設置(使用)研究機関
26	Oneview システム CMOS カメラ	米国 ガタン 社 ・ P/N1095, 16Mピクセル	1	20,196,000	20,196,000	北海道大学
	ホール効果測定装置	東陽テクニカ、8400DCSL	1	14,992,128	14,992,128	東京工業大学
	顕微レーザー装置	日本分光、NRS4100	1	9,990,000	9,990,000	愛媛大学
	蛍光 X 線ホログラフイー装置	神津精機、9 軸型	1	6,998,400	6,998,400	(公財)高輝度光科学研究センター
	計算サーバー	Xeon クラスタースystem・特別仕様	1	4,887,216	4,887,216	大阪大学
	UV5000 用 Klystron	VG-Scienta AB 社 製, CPI VKX-7913	1	4,120,632	4,120,632	奈良先端科学技術大学院大学
	触媒反応 XRD 観察用 試料用セル	北野精機、BW-XRDSC	1	3,911,824	3,911,824	東京大学
	超高真空 4 軸ステージ	超高真空対応・分解能 0.33 μm/pulse	1	3,888,000	3,888,000	(公財)高輝度光科学研究センター
	二次元角度分解光電子分光用パルスモーター駆動架台	相野産業(株)、製作	1	3,348,000	3,348,000	同上
	小型真空蒸着装置	アルバック製、VPC-260F 特型	1	2,994,624	2,994,624	奈良先端科学技術大学院大学
27	X 線回折用真空装置	タツミ産業製、UHV 仕様	1	14,850,000	14,850,000	(公財)高輝度光科学研究センター
	3D 測定レーザー顕微鏡	オリンパスメディカルサイエンス社製	1	9,882,000	9,882,000	名城大学
	計算機	XenonE7-4830v2	1	3,999,996	3,999,996	広島市立大学
	湾曲グラフィイト	パナソニック KH007R20	2	3,564,000	7,128,000	熊本大学
	ラジカル源	エイコーエンジニアリング 300W, ER-1000	1	2,994,300	2,994,300	東京工業大学
	低温マニピュレーター	チーバック製	1	2,808,000	2,808,000	奈良先端科学技術大学院大学
28	X 線発生装置	リガク、MicroMAX007 HF (MR)	1	17,820,000	17,820,000	大阪大学
	高速二次元フォトンカウンティングシステム	Quantum Detectors 社・Quadra device	1	9,899,280	9,899,280	名古屋工業大学
	X 線検出器	XPAD S70	1	5,173,200	5,173,200	大阪大学
	計算機	XenonE7-8891v2	1	3,999,996	3,999,996	広島市立大学
	UHV スーツケース	スイスフェロバック社 製、VSN40SWM (600)	1	3,686,776	3,686,776	奈良先端科学技術大学院大学
	クラスタエレメント	カレントシステムズ社製 TS3DR1 (特別)	1	3,698,460	3,698,460	大阪大学
	液体ヘリウムクライオスタット	RC110-3632-UHV・超高真空対応	1	3,211,380	3,211,380	(公財)高輝度光科学研究センター
29	大面積 X 線二次元検出器	リガク、光子計数仕様	1	20,995,200	20,995,200	(公財)高輝度光科学研究センター
	全方位光電子分光用 超高感度カソード検出器	Andor Tech. , iXON Ultra	1	5,022,000	5,022,000	同上
30	該当無し					

(2) 計画研究における支出のうち、旅費、人件費・謝金、その他の主要なものについて、年度ごと、費目別に、金額の大きい順に使途、金額、研究上必要な理由等を具体的に記述してください。

【旅費】 領域での打ち合わせに伴うもの、成果発表などに伴う国際、および国内研究集会旅費、さらには、SPring-8 での実験など大型施設を利用するための旅費が主要な使途である。また、スイスやフランスなど、海外施設での共同研究実験、海外拠点、特にスウェーデンの MAX IV、あるいは、ロンドンでの国際ワークショップの開催、そのための事前打ち合わせにも旅費を利用した。**【人件費】** 領域全体の事務作業とりまとめのため、総括班費用で奈良先端科学技術大学院大学の領域拠点において事務補佐員を雇用した。各計画班では、実際の研究に従事するための特任助教、博士研究員、支援員などを雇用している。また学生の、リサーチアシスタントにも割り当てた。国際支援の予算で外国人博士研究員も雇用した。**【その他】** SPring-8 で十分なビームタイムを確保する方策として、一般課題の申請の他に、成果公開優先課題に応募した。これは科研費などの競争的資金を得ている研究者が、その費用を払うことで優先的にビームタイムが割り当てられる制度で、採択率 30%程度の競争率の厳しいビームラインでの実験に不可欠であった。また、領域内の研究者が SPring-8 を訪れたときの控え室と打ち合わせ室をかねて、兵庫県から、キャンパス内の 1 室を拠点部屋として借り受け、有効に利用した。放射光を利用した成果の解釈をより効率的で、意味あるものにするため、あいち放射光施設利用による実験、また大型計算機の利用、サンプルの SIMS 分析によるキャラクタリゼーションなどへも使用した。

平成 26 年度

【旅費】

国際国内学会参加。SPring-8 での実験等 754,400 円(山田 G)

国際研究集会、575,350 円(筒井 G)、321,393 円(小林 G)

SPring-8 での実験・国内外学会参加 803,131 円 (野村 G)、SPring-8 実験参加旅費、212,480 円(筒井 G)、124,977 円(林 G)、68,782 円(松下 G)

【人件費・謝金】

特任助教 4,083,000 円(木下 G)、領域秘書 281,772 円 (総括班)

【その他】

イベント会場費等 1,033,604 円(総括班)、装置修理費、899,640 円(筒井 G)

ソフトウェアライセンス 554,296 円(小林 G)

平成 27 年度

【旅費】

国際拠点構築(MAX IV など)の打ち合わせ 549,484 円(国際支援班)、424,620 円(林 G)、315,240 円(木下 G)
国際研究集会参加 1,448,898 円(福村 G)、1,212,177 円(小林 G)、550,583 円(筒井班 G)、385,070 円(若林 G)、296,092 円(林 G)、180,440 円(鷹野 G)、624,989 円(松下 G)、など

海外大学長期滞在費 1,813,370 円 (山田 G)、SPring-8 実験費等 813,370 円 (山田 G)

SPring-8 での実験・国内外学会参加 3,634,110 円 (野村 G)、SPring-8 実験参加旅費 833,110 円(松下 G)

【人件費・謝金】

常勤教員 5,026,876 円(森川 G)、特任助教 4,775,000 円(木下 G)、研究支援者 4,018,918 円(福村 G)、博士研究員 3,474,955 円(鷹野 G)、2,869,087 円(小林 G)、1,635,493 円(佐々木 G)、371,378 円(林 G)、非常勤研究員・事務補佐員等 1,598,818 円(山田 G)、秘書・非常勤 1,287,992 円(森川 G)、領域秘書 1,168,735 円(総括班)、学生 RA 721,468 円(筒井 G)など

【その他】

SPring-8 ビームタイム利用料 2,004,025 円(総括班)、SPring-8 拠点室賃料 479,377 円(総括班)

大型計算機利用料 1,491,170 円(森川 G)、400,000 円(小林 G)、イベント会場費等 963,084 円(総括班)、成果報告書代 926,640 円(総括班)、あいちシンクロトロン光ビームライン使用料 493,200 円(筒井 G)

平成 28 年度

【旅費】

VUVX,NTHU,MAX IV, Debrecen 出張 1,071,666 円(国際支援班)、国際・国内会議・SPring-8 実験等 3,041,119 円(山田 G)、SPring-8 での実験・国内外学会参加 2,993,782 円 (野村 G)、MAX IV 打ち合わせ 197,047 円(木下 G)、国際研究集会参加 875,380 円(筒井 G)、822,630 円(福村 G)、SPring-8 実験・整備 735,500 円 (松下 G)、海外施設 (ESRF) での実験、387,957 円(林 G)、招へい研究員旅費 449,381 円(森川 G)、博士研究員旅費 315,060 円(森川 G)

【人件費・謝金】

特任助教・非常勤研究員・研究補助員 5,990,084 円(山田 G)、特任助教・博士研究員 5,588,970 円(木下 G)、常勤教員 5,506,883 円(森川 G)、研究支援者 5,551,260 円(福村 G)、429,120 円(筒井 G)、博士研究員 4,140,429 円(鷹野 G)、2,900,808 円(小林 G)、1,085,995 円(林 G)、510,155 円(佐々木 G)、領域秘書雇用 1,484,534 円(総括班)、1,324,855 円(森川 G) など

【その他】

SPring-8 ビームタイム利用料、2,888,314 円(総括班)、SPring-8 拠点室賃料、464,313 円(総括班)
成果報告書印刷代 1,401,840 円(総括班)、会議費・パネル代等、508,761 円(総括班)
あいちシンクロトロン光ビームライン使用料 328,800 円(筒井 G)、SIMS 分析外注 328,200 円(筒井 G)
大型計算機利用負担 181,286 円(小林 G)、ソフトウェア年間サポート 162,000 円(小林 G)

平成 29 年度**【旅費】**

SPring-8 での実験・国内外学会参加 3,659,134 円 (野村 G)、ルンド MAX IV における国際共同ワークショップ参加 2,442,503 円(国際支援班)、1,242,129 円(筒井 G)、631,676 円(山田 G)、265,502 円(鷹野 G)、802,580 円(若林 G)、809,873 円(佐々木 G)、563,616 円(松下 G)、総括班評価者旅費 1,828,030 円 (総括班)
他国際研究集会参加 1,129,025 円(福村 G)、697,452 円(鷹野 G)、447,200 円(小林 G)、333,650 円(森川 G)、599,907 円(松下 G)、659,780 円(総括 G)
海外施設(ESRF)での実験旅費、国際会議での打ち合わせ、研究打ち合わせ、海外招聘研究員の国内実験旅費、1,709,030 円(林 G)、1,048,760 円(国際支援班)、837,410 円(山田 G)、1,305,446 円(森川 G)
SPring-8 実験・国内大学研究打ち合わせ等 529,787 円 (山田 G)、530,840 円(松下 G)

【人件費・謝金】

常勤教員 5,511,347 円(森川 G)、特任助教 4,782,851 円(木下 G)、博士研究員 3,793,235 円(林 G)、研究支援者 2,962,909 円(福村 G)、博士研究員 2,769,485 円 (小林 G)、技術補佐員 1,447,081 円 (山田 G)、領域秘書・学生アルバイト 1,084,343 円(総括班)、研究補助員 1,289,729 円(森川 G)、学生アルバイト雇用費 588,567 円(森川 G)

【その他】

SPring-8 ビームタイム利用料 2,371,635 円(総括班)、SPring-8 拠点室賃料 489,022 円(総括班)
あいちシンクロトロン光ビームライン使用料 657,600 円(筒井 G)
SIMS 分析外注 274,968 円(筒井 G)、ソフトウェアライセンス 1,393,200 円(鷹野 G)
会議費・パネル代等 629,530 円(総括班)、成果報告書印刷代 778,901 円(総括班)

平成 30 年度**【旅費】**

海外施設(ESRF)での実験旅費、国際会議での打ち合わせ、研究打ち合わせ、海外招聘研究員の国内実験旅費、4,782,735 円(林 G)、754,526 円(松下 G)、SPring-8 での実験・国内外学会参加 2,768,367 円 (野村 G)、LONDON での日英合同ワークショップ開催および派遣、2,171,330 円(国際支援班)、264,134 円(福村 G)、298,300 円(山田班)、657,958 円(鷹野 G)、547,380 円(松下班)、521,282 円(野村 G)
SPring-8 実験参加旅費、1,056,740 円(筒井 G)、420,049 円(松下 G)
国際研究集会参加 1,356,990 円(福村 G)、955,420 円 (筒井 G)、662,503 円(森川 G)、547,262 円(鷹野 G)
招へい研究員旅費 1,857,447 円(森川 G)

【人件費・謝金】

博士研究員雇用、5,632,122 円(林 G)、4,879,296 円(小林 G)、909,000 円(木下 G)、
技術補佐員の雇用 1,505,574 円(山田 G)、1,191,003 円(山田 G)、領域秘書 1,674,936 円(総括班)、補助員、627,000 円(福村 G)、1,295,551 円(森川 G)、支援員 292,441 円(筒井 G)、学生アルバイト 934,179 円(森川 G)、常勤教員 816,655 円(森川 G)

【その他】

SPring-8 ビームタイム利用料 1,365,370 円(総括班)、SPring-8 拠点室賃料 438,539 円(総括班)
会議費・パネル代等 1,063,314 円(総括班)、大型計算機利用料 860,000 円(森川 G)、200,000 円(小林 G)
機能構造科学入門英語版 100 冊、615,753 円(国際支援班、領域で執筆した 3D 活性サイト科学に関する教科書を、海外普及のため購入頒布した。)、装置修理費 379,266 円(山田 G)

(3) 最終年度(平成 30 年度)の研究費の繰越しを行った計画研究がある場合は、その内容を記述してください。

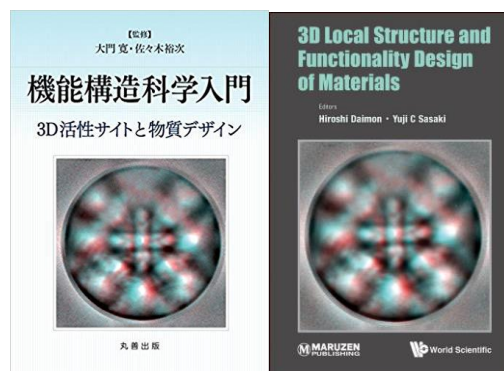
9. 当該学問分野及び関連学問分野への貢献度（1 ページ以内）

研究領域の研究成果が、当該学問分野や関連分野に与えたインパクトや波及効果などについて記述してください。

9.1 「3D活性サイト科学」学問の創出

本領域では、無機・触媒・有機・生体材料等の様々な性格の異なる「活性サイト」を一つの土俵の上で議論し続けてきた。その結果、空間・時間的な構造変化、すなわち、“ゆらぎ”や“ずれ”が機能創出に深く関係しているとの共通認識を得ることができた。また、酸化物高温強磁性半導体で観測された亜酸化ナノ構造体や、理論的に高活性を予測されたSi中のAs-Bナノ構造体は、たんぱく質光化学系IIにおけるMn₄CaO₄クラスターともスケールのな共通点があり、バイオと無機材料の複合的視点から、「活性サイト」の理解や設計に関する議論ができた。他にも、触媒、有機エレクトロニクス、太陽電池、蓄電池、トポロジカル絶縁体などの広範な材料群においても同様の議論が活発に現在も進行している。このような領域の広がり、予測を超えた公募班への応募数のため、申請時の募集数よりも課題数が増加したことも関係している。（平成27-28年度期で15件（計画より+4件）、平成29-30年度期で16件（計画より+2件））この事実からも、多くの研究者が望んだ領域を我々は立ち上げ、彼らに“場”を提供することに成功したと言える。当該及び関連学問分野の発展に大きく貢献したことは間違いない。

本領域では、我々が進める学問の啓蒙や学部・大学院生を含む若手教育のために、教科書「機能構造科学入門—3D活性サイトと物質デザイン」（丸善）を2016年7月に発刊した。好評を博したために英語版「3D Local Structure and Functionality Design of Material」（World Scientific Pub Co Inc）を2019年1月に発刊した。また、欧文誌の特集号も2つ発刊しており（*Z. Phys. Chem.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*）、さらに2020年度には*JJAP-STAP*として発刊される予定である。これらの出版物を元に、今の若手が10年、20年後に本領域の学問をさらに発展させることを期待している。



「機能構造科学入門—3D活性サイトと物質デザイン」およびその英語版。

9.2 海外展開におけるインパクト

本新学術領域では、「3D活性サイト科学」を世界的に普及させることを目的とし、多くの国際シンポジウム・ワークショップを企画してきた。また、外国人研究者に多く参加してもらうために、下表に示すように国際会議は全て海外で行った。ここでの交流を足掛かりにし、その後、多くの国際共同研究に発展させた。また、「3D活性サイト科学」の海外拠点をスウェーデン・ルンドの最新放射光実験施設MAX IVと定め、特に、原子分解能ホログラフィーについての欧州展開を模索した。これより、本来、国内でしか行われていなかった実験が、欧州放射光施設(ESRF)やスイス放射光施設(SLS)、英国放射光施設(DLS)なども含め開始されることとなった。このような活動を進める上で、本領域で開発している小型光電子分光装置を欧州施設のビームラインに設置する計画が欧州側から提案され、一方、欧州研究者の優れたデータ転送技術を組み合わせ複数元素の蛍光X線ホログラムを同時観測できる手法の開発にも成功した。A02 木下 Gの研究分担者松井は、SLSの光電子回折ビームライン次期計画策定委員会に参画している。原子分解能ホログラフィーの海外ユーザーは、年々、増加しており、確実に日本発のアクティビティは海外においても着実に浸透し始めている。加えて、合計3名の若手外国人研究者をPDとして採用し、合計11名の外国人研究者の短期国内滞在、合計12名の国内若手研究者の短期海外滞在进行を行った。彼らは、「3D活性サイト科学」の海外展開に大きく貢献しており、日本サイエンスのプレゼンスを大きく向上させることにも繋がっている。

海外における「3D活性サイト科学」主催の国際シンポジウム・ワークショップ

2015年4月	ドイツ・ボン	Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray and Neutron Techniques
2016年6月	スイス・チューリッヒ	Local 3D atomic and electronic structure imaging of functionally active sites
2017年10月	スウェーデン・ルンド	Swedish-Japanese Workshop on Nano-Structure Science by Novel Light Sources
2019年2月	イギリス・ロンドン	Symposium on 3D Active-site Science in London

10. 研究計画に参画した若手研究者の成長の状況（1 ページ以内）

研究領域内での若手研究者育成の取組及び参画した若手研究者（※）の研究終了後の動向等を記述してください。

※研究代表者・研究分担者・連携研究者・研究協力者として参画した若手研究者を指します。

10.1 若手研究者育成の取組

1) 本領域では、毎年初夏に、1泊2日で春の学校を開催し、計画班や公募班の若手研究者や学生を対象に本領域の基盤技術となる各測定法原理と実際の実験やデータ解析の方法について講義とチュートリアルを実施し、共同研究を円滑に進めるための基盤作りと本領域の若手研究者の育成に努めた(2015年奈良開催、参加者72名；

2016年東北大学36名；2017年首都大学東京42名；2018年奈良先端大39名)。

2) 国際的に活躍できる若手の育成に務めた。成果報告会のポスター発表では、毎回数名の若手研究者や学生にポスター賞が授与され、国際会議の旅費を支援した。これによって20名の若手研究者や学生が、 Lund (スウェーデン)、ロンドン、チューリッヒなどで開催の国際会議で発表する機会を得た。また博士後期課程の学生を、スイス放射光施設(SLS)やドイツ Kiel 大、米国アルゴンヌ国立研究所に短期滞在させ、共同研究を推進させた。特に、前ページにも記載のある2016年のスイス・チューリッヒでの国際ワークショップは若手が主体となり企画を進めた。

3) 本領域の研究内容をまとめた教科書「機能構造科学入門—3D活性サイトと物質デザイン」、英語版「3D Local Structure and Functionality Design of Material」を国内外の若手に配布し、本学門の啓蒙と教育に努めた。また各ホログラフィーの解析から3D原子像表示までが一括して可能なフリーソフトウェアをWEB上で公開し、若手を中心とする利用者の利便性を高めるとともに本手法の普及に努めた。

4) コンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD)・ワークショップを毎年2回定期的に共同主催した。理論家および実験家対象として第一原理電子状態計算手法の基礎原理とその応用の講義、さらに、プログラムの具体的な使用方法に関するチュートリアルを組み合わせた5日間の集中コースで毎回大学院生をはじめ、大学教員、公的機関研究員、企業研究者など合わせて200名近い参加者があった。また、JST主催のサイエンスアゴラに毎年領域として参加し、小学生を中心とする多くの参加者に結晶の科学の面白さと奥深さを伝えた。



2015年度奈良春日野国際フォーラムにおいて開催された春の学校。

10.2 若手研究者の研究終了後の動向

1) 本領域に参画した若手研究者(39歳以下)の活躍は、教授への昇任1名(40歳以上10名)、准教授昇任5名(40歳以上6名)、講師3名、助教着任9名、ポスドク着任13名(研究員からの異動を含む)と目覚ましく、また公的研究機関内での研究員の昇任も3名に上り、若手研究者の活躍が裏付けられた。また、海外拠点である放射光施設スウェーデン MAX-IV にビームラインスタッフとして、光電子ホログラフィーを習得した博士後期課程学生が採用された。

2) 領域での研究の成果により、延べ94名の若手研究者や学生が表彰された。例えば文部科学大臣表彰若手科学者賞2件、日本化学会進歩賞1件、触媒学会優秀論文賞1件、触媒学会奨励賞1件、東工大挑戦的研究賞1件、大阪大学総長奨励賞1件、第6回ヤマト科学賞1件、学生も含めた学会での口頭発表賞19件、ポスター賞33件、*J. Appl. Phys.*誌、*Appl. Phys. Lett*誌などの一流国際誌の Editor's pick などの論文賞7件、各大学での卒業研究や大学院終了時の発表会での最優秀賞等23件、と若手の活躍が際立っている。

11. 総括班評価者による評価（2ページ以内）

総括班評価者による評価体制や研究領域に対する評価コメントを記述してください。

【総括班評価者による評価体制】

学術界からは東京大学名誉教授・東北大学 WPI-AIMR 元事務部門長の塚田捷先生、分子科学研究所所長の川合眞紀先生、茨城大学特命研究員（元東北大学教授、元 JAEA 研究主幹）の新村信雄先生、産業界からは日本シエンタオミクロン社長の大岩烈様に総括班評価者となって戴いた。領域の報告会や総括班会議の内容に基づく、各評価者の方の評価コメントを以下に記す。

【塚田 捷先生による研究領域に対する評価コメント】

本新学術領域研究における特筆すべき成果は、粒子線ホログラフィー法を用いる画期的な局所構造計測手法を構築し、それを実現する実験方法と解析手法を確立することに成功したことである。本領域研究は、物性科学、材料科学、デバイス工学、触媒科学、生命科学などの広範な異分野領域にわたって多数の研究者を結集したことにも、その特長が認められる。そして3D活性サイトというコンセプトによる新規物質の構造・現象および新機能を、総括班的確かなリーダーシップのもと有機的な分野間協力研究を実施して、大きなインパクトのある多数の成果を挙げることに成功した。基本となる研究手法の開発はもとより、3D活性サイトという新概念によって新規な応用研究を創始させる多くの可能性を開いたことも重要な成果である。

ホログラフィーに用いる粒子線は、X線、紫外線、電子線、中性子線など広く選択でき、対象物質は半導体、酸化物、合金、高分子、たんぱく質、酵素、ヘモグロビン、など極めて多様であり、またバルク、表面・界面、クラスター、アモルファス物質、ミセル、など多様な系に有効な手段を提供できることを示した。粒子線ホログラフィー法は特定の原子種周りの原子構造の情報を得られることが特長であるが、強いビームを用いると動的過程の追跡も可能である。ホログラム像から実空間像を再現する理論計算法の開発は基本的に重要であったが、その手法開発にも成功した。

【川合眞紀先生による研究領域に対する評価コメント】

「3D活性サイト科学」は5年間の研究期間を有意義な活動に展開することに成功しました。

物性物理分野で開発された電子状態を観察する手法は、結晶内の周期構造を想定したものが多く、周期性の無い、しかも科学的に重要な状態の判別は不得手でした。半導体のドーパントの状態、触媒の活性点、ナノメートルサイズの物質機能など、近年注目される材料の性質は、周期性を伴わないものが多いこと、本領域は、この点に注目し、ホログラフィーやイメージングなどの実空間を観測する手法を、これらの材料系に展開することを目的として、活動を開始しました。実空間のイメージング手法開発に長けた複数の実験家グループが、観測手法の核となり、適切な材料系の研究者を招き入れる形で研究が始まりました。

発足当時は、それぞれの専門の発表を束ねただけの研究会が続き、この先どうなることかと、本気で心配したことを思い出します。その心配は、数年後に払拭されます。実に有機的に研究は展開されました。その陰には、観測手法のハード開発に加え、実空間観測に共通するソフトウェアの開発を、献身的なまでに徹底して続けたところにあると思います。

また、国内にとどまることなく、毎年海外に足を伸ばして、国際的な研究機関と共同して研究会を開催する努力も、国際的な認知度を高める上で、大変有効でした。我が国が誇る「原子分解能ホログラフィー」による3D原子イメージング法を適用し、「3D活性サイト」の機能性を原子レベルで明らかにすることに成功してきました。4つの手法「光電子ホログラフィー」「蛍光X線ホログラフィー」「表面界面ホログラフィー」「電子回折イメージング」の手法は、最近日本において解析精度が飛躍的に向上したもので、本領域の成果が大いに貢献したと言えます。このような活動は、5年の開始期間を経て、今後益々強化さ

れてしかるべき領域です。新学術のプロジェクトで国際的な認知度が上がるに至ったところですので、SPring-8 や J-PARC などの施設で半恒久的なサポートを期待したいところです。

【新村信雄先生による研究領域に対する評価コメント】

I) タンパク質結晶ホログラフィー

ミオグロビンヘム鉄 (CN 結合) のヘム鉄周囲のポルフィリン環の4つの窒素構造を蛍光 X 線ホログラフィー観測で決められた意義は大きい。これは、他の手法では大変困難な、金属タンパク質の活性金属の価数決定にまで発展させられるのでその意義は大変高い。実際、光合成タンパク質 (PSII) の Mn_4Ca クラスタ中の Mn の価数を決定すべく、その蛍光 X 線ホログラフィー観測に成功し、その可能性を見事に実証した。これにより、今後、種々のタンパク質結晶のホログラフィー解析への道を開いた意義は大きい。

II) 中性子ホログラフィー

中性子からの即発ガンマ線(NPG)を利用した全く新しい使い方で、80年以上続く中性子利用の歴史で全く実用化されて来なかった手法である。その歴史的意義は大変高い。従来、NPG 利用は微量分析がメインであり、これはこれでその需要は多く、その意義は大きい。しかし、手法の原理を考えると、NPG を放出する原子の周囲の原子構造まで決められる中性子ホログラフィーの意義は中性子の全く新しい利用法を提案したことであり、将来、専用のビームラインを準備すべき位の価値ある成果である。今後は、水素原子からの NPG を利用して、水素原子の周囲の原子構造を決定できるようになると、中性子の新たな利用法として注目されるだろう。

III) その他

1) タンパク質データベースに登録されているタンパク質の興味ある活性部位に着目し、統計分布解析を行うことは面白い。ヘムポルフィリンに注目し、統計分布解析から特徴ある構造変化がヘムタンパク質の機能に相関があることを見出しているのは面白い。但し、統計分布解析に使用するデータの精度を常に考慮することが必須である。

2) 佐々木らのタンパク質 1 分子解析のために開発した X 線 1 分子追跡法 (DXT) に加えて、回折 X 線明滅法 (DXB) を新たに導入したが、個人的な感想としては DXB から得られる情報は DXT にくらべて明瞭に少ない嫌いがある。DXT を更に進めることを希望する。

【大岩 烈先生による研究領域に対する評価コメント】

多年度の大型プロジェクトは、そのプロジェクトの存在と成果が社会で承認されることで、プロジェクトの達成した存在意義を確認することになると思っています。著名な多くの研究者の中で、企業側の一人としての私の役割も、学際的な価値だけの評価にはとどまらないことを意識して参画しました。この意識は、大門先生をはじめ、このプロジェクトに参画された多くの先生方も共通に意識され、けん引されてきたと高く評価したいと思います。

このプロジェクトを成功へと導いたのは企画コンセプトです。「総括班」の下、「試料班」「手法班」「理論班」「応用班」に「公募班」を加えた体制は、高く評価されます。個々の班がそれぞれに飛びぬけた成果を発揮されました。「公募班」を加えたことで取り扱う分野が飛躍的に広がりましたが、それぞれの分野の卓越した若手研究者を新たに受け入れるシステムが効果的に機能されたと評価します。そして班と班との連携の成果がプロジェクトを成功へと導いてゆきました。このプロジェクトに参加された方々は、さまざまな視点からの議論を通して、自分達の存在意義を確認したことと思っています。

また、当初から目指してきた“新しい局所物性学の新領域”の開拓は、すでに「機能構造科学入門 3D 活性サイトと物質デザイン」を刊行されました。

慣れない“評価者”に戸惑う私も、無事、役割を終わることができました。このプロジェクトに熱い情熱をもって参加された皆様のこれからのますますのご活躍を祈っています。