

領域略称名：3D活性サイト
領域番号：2604

平成28年度科学研究費補助金「新学術領域研究
(研究領域提案型)」に係る中間評価報告書

「(研究領域名) 3D活性サイト科学」

(領域設定期間)

平成26年度～平成30年度

平成28年6月

領域代表者

(奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・教授・大門 寛)

目 次

研究領域全体に係る事項

1. 研究領域の目的及び概要	4
2. 研究の進展状況	6
3. 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	9
4. 主な研究成果（発明及び特許を含む）	11
5. 研究成果の公表の状況（主な論文等一覧、ホームページ、公開発表等）	14
6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況	19
7. 若手研究者の育成に関する取組状況	21
8. 研究費の使用状況（設備の有効活用、研究費の効果的使用を含む）	22
9. 総括班評価者による評価	23
10. 今後の研究領域の推進方策	25

研究組織 (総括：総括班，支援：国際活動支援班，計画：総括班及び国際活動支援班以外の計画研究，公募：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 総括	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・物質創成科学研究科・教授	20
Y00 支援	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・物質創成科学研究科・教授	16
A01 計画	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・理学研究科・教授	5
A01 計画	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・理工学研究科・教授	8
A01 計画	26105004 有機ナノ結晶・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・物質創成科学研究科・教授	9
A01 計画	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物質系専攻・教授	10
A02 計画	26105006 中性子線ホログラフィーによるドーブ原子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	5
A02 計画	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	13
A02 計画	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・基礎工学研究科・准教授	5
A02 計画	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 一壽	北海道大学・工学研究院・教授	7
A03 計画	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 計画	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・数理物質系・准教授	4
A03 計画	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	7
A03 計画	26105013 データ取得と3D原子イメージング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	(公財)高輝度光科学研究センター・制御・情報部門・主席研究員	3
A04 計画	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	6
計画研究 計 15 件					

A01 公募	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（理学部）・助教	1
A01 公募	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（理学部）・准教授	1
A01 公募	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・基幹研究院・教授	1
A01 公募	15H01046 金属ドーパント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・理学研究科・教授	2
A01 公募	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 公募	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 公募	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・大学院生命科学研究所（薬）・助教	1
A01 公募	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	国立研究開発法人放射線医学総合研究所・ 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（定常）	1
A02 公募	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	3
A02 公募	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 公募	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
A03 公募	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ニクス研究拠点 ナノセオリー分野 量子物性シミュレーショングループ・主任研究員	2
A04 公募	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・工学（系）研究科（研究院）・准教授	1
A04 公募	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・機能性材料研究拠点 電気・電子分野・主席研究員	3
A04 公募	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	1
公募研究 計15件					

研究領域全体に係る事項

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

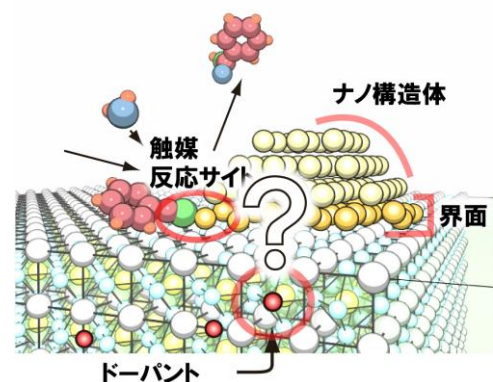
機能材料の多くは、母物質の中のドーパントやヘテロ界面、ナノ物質などの局所的な構造体、すなわち「**活性サイト**」が機能発現の重要な役割を担っている。しかし、この活性サイト構造が正確に決定された例はほとんどない。我が国は、その活性サイトを狙い撃ちし、原子分解能で3Dイメージングできる技術の研究開発で現在世界のトップにいる。**3D活性サイト科学**は、高度な試料合成技術や最先端計算機科学からのニーズに合致した次世代計測技術を構築し、学理的に融合させ、グリーンサイエンスやライフサイエンスなる壁を打破した新物質科学を創成する全く新しい基盤的新学術領域である。触媒、太陽電池、スピントロニクス材料、そ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 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、ボロンをドーパしたシリコン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、高度なドーパ技術、界面アーキテクニクス、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。今こそ、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時が来た。

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**ドーパ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。応募者らは、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、申請に至った。

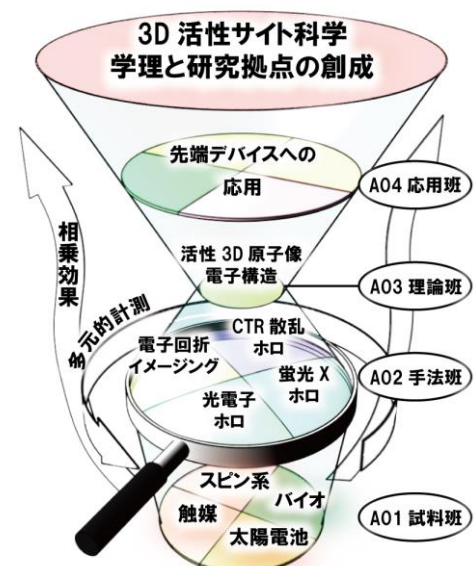
2 「3D 活性サイト科学」を推進する上での4つの研究項目

- 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材料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。

3 本領域の組織構成と学術水準の向上・強化

本申請は、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)を目指す。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。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、円滑な利用を図る。

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する。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。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す。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させる。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。



本新学術領域が目指すもの

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

2. 研究の進展状況〔設定目的に照らし、研究項目又は計画研究ごとに整理する〕（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、現在までにどこまで研究が進展しているのか記述してください。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、どのように発展したかについて研究項目又は計画研究ごとに記述してください。

以下、計画研究ごとの研究成果を示す。それぞれの計画研究で、目標となる【課題 1】、【課題 2】、【課題 3】を設定している。

計画研究 A01 福村 G 「先端無機材料」

平成 26、27 年度は、主にドーパした機能性材料に着目して、課題 1 と課題 2 を重点的に進めてきた。以下の 3 つの課題については、活性サイトの創製および構造の解明が計画通りに進展している。【課題 1】ドーパント活性サイトの研究については、室温強磁性半導体ルチル構造 Co ドープ TiO_2 の Co 付近がサブオキサイド構造を形成していることを初めて見出した。ZnSnAs₂ 薄膜の As 副格子の異常に大きな歪や、Rh ドープ SrTiO_3 の Rh 周辺の局所構造の乱れを示唆する結果も得られている。【課題 2】グラフェンのグレイン拡大のプロセスを開発し、 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ヘテロ界面の作製と評価を国際共同研究も交えて行った。【課題 3】異物質融合として酸化物単結晶上にフタロシアニン超薄膜を形成した。無機試料は X 線による損傷が皆無で、ホログラフィー手法は微量ドーパントにも敏感である。その結果、透過電子顕微鏡でも観察できないような局所構造が観測でき、ドーパント周囲の 3 次元局所構造が予想以上に多様な構造を示すことがわかってきた。

計画研究 A01 野村 G 「ナノ触媒」

3D 活性サイトイメージングの対象となる触媒試料を手法班に継続的に提供する合成手法をほぼ確立し、高活性・高選択的な分子・担持ナノ触媒の創製や関連の反応化学の研究に学術的に評価の高い成果を数多く達成している。【課題 1】班内や公募班との連携で溶液 XAFS 解析を通じて、バナジウム触媒活性種の電子・構造情報の取得に成功した。【課題 2】手法班と連携し、パラジウムナノ粒子を銀ナノ粒子で包み込んだコアシェル型触媒のナノ構造体イメージングやモデル試料の反射率測定を基に多機能触媒表面の協奏触媒機能の発現イメージングに成功するなど、多くの先導的な成果が得られた。【課題 3】予定（平成 28 年度開始）より前倒しで取り組み、格段に温和な条件下でアミドからアミンを合成する触媒や高価な助触媒の要らないオレフィン重合触媒の開発（国際共同研究）など既に所定の成果を一部報告している。

計画研究 A01 山田 G 「有機デバイス材料」

活性サイト科学基盤の有機エレクトロニクス的高度化、化学的な金属ドーピングと EDL による新規な物性物理の開拓に向け、着実に成果を上げている。【課題 1】前駆体法による有機半導体薄膜構造制御と塗布プロセスの有用性を実証した。またフェナセン系分子の単結晶電界効果トランジスタで $18 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を超える極めて高い移動度を実現した。【課題 2】 $\text{Ca}_x\text{K}_{1-x}\text{C}_y$ 超伝導体の構造が、 KC_8 構造であることを光電子ホログラフィー実験により明らかにし、 KC_8 構造でも 5 K 以上の高い超伝導転移温度が実現できることを示した。【課題 3】電界誘起超伝導における新奇超伝導状態について超伝導マグネット線材などの材料開発に重要な知見を与える結果を見出した。無機 n 型半導体材料において、電場による強磁性転移温度の大幅な制御に成功した。本課題では当初の予定通りのものだけでなく、予想以上の結果も数多く達成した。

計画研究 A01 佐々木 G 「バイオ材料」

タンパク質結晶を用いた蛍光 X 線ホログラフィー計測に世界で初めて成功し、分子標識法によるタンパク質 1 分子動態計測にも成功し、分子動力学計算と比較で 1 分子動態計測の信頼を向上させた。【課題 1】で分子標識法の基盤技術開発を完了させた。加えてタンパク質分子の過飽和状態で前駆分子集合体が存在することも世界で初めて時分割計測できた。【課題 2】の技術は、水溶液中における時分割的 X 線 1 分子追跡法を用いれば、非常に有効であることが確認された。バイオ班メンバーに構造生物学者を倍增させ、結晶を用いたホログラフィー実測を最優先し、世界初のタンパク質分子の蛍光 X 線ホログラフィー像撮影に成功した意義は極めて大きい。【課題 3】の基盤技術が確立し大きく前進した。

計画研究 A02 林 G 「蛍光 X 線・中性子線ホログラフィー」

ドーパ原子ホログラフィーである蛍光 X 線及び中性子線ホログラフィー装置を新たに整備し、バイオ系試

料や従来困難であった軽元素ドーパントへの応用を試みた。以下の3つの課題については当初の計画以上の早さで着実な成果を上げている。【課題1】中性子ホログラフィーの研究については、Euドーパ CaF₂の超多波長ホログラムの高精度再生技術を完成させることができた。また、平成28年4月のボロンドープシリコンの実験では、良好なホログラムデータを得ることができた。【課題2】小曲率半径の分光結晶を用いた軟蛍光線X線検出システムを完成させ、CaF₂のCa K線の高効率検出とホログラム測定を成功させた。【課題3】液体窒素吹き付け装置や透過型回転ステージを蛍光X線ホログラフィー装置に組み込むことにより、生体試料用のシステムを開発した。ヘモグロビンの測定では、放射線損傷フリーかつ試料形状効果フリーの高精度ホログラムを測定でき、鉄原子周辺のヘムの原子像再生に至ることができた。バイオアプリケーションの門戸を確実に開いた。

計画研究 A02 木下 G 「光電子ホログラフィー」

SPring-8の実験ステーションを高性能化し、光電子ホログラフィーによる新奇物性・機能発現物質の研究を目指し、予定以上の進捗状況で研究が進んでいる。【課題1】これまで以上のエネルギー分解能向上による活性サイトの化学状態選別解析をめざし、実験環境整備を行った。応用班筒井 G、理論班松下 G との連携により、領域全体の目標であった、Si中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。【課題2】マイクロビームによる微小領域活性サイトのピンポイント研究では、予定通り、50 μm 区間分解能の測定が可能となった。2年後の10 μm を下回る高空間分解能の実現を目指し、新規アイデアに基づく小型分析器を開発している。【課題3】サブ ns 時間分解測定と組み合わせ、光電子ホログラフィーを行う環境は整った。

計画研究 A02 若林 G 「表面・界面ホログラフィー」

時分割測定装置の開発と、それを活用した物質科学の研究が効果的に進んでおり、予定を上回る成果が得られつつある。【課題1】時分割 CTR 散乱測定法を開発を2年間で完了した。100 ミリ秒分解能でブリルアンゾーン一つ分を測定できる放射光X線カメラと、100ピコ秒分解能で逆空間の一点を測定するRHEEDストリークカメラの二つである。これらを利用し、燃料電池電極や光触媒の固液界面での物性と関連付けた構造研究を進めている。【課題2】CTR 散乱原子イメージングによる表面・界面構造物性研究の確立に向け、前述の固液界面に加え、有機半導体表面の構造緩和の研究を行っている。有機半導体表面で大きな構造緩和が生じている例(テトラセン(001)表面)を実験的に初めて見出し、それが局所的な伝導性に大きく影響している可能性を指摘した。3年目から着手予定であった【課題3】自動解析手法の開発についても前倒しでソフトウェア開発に着手し、部分的に活用を始めている。

計画研究 A02 郷原 G 「電子回折イメージング」

ナノ構造体を原子分解能で電子顕微鏡によりイメージングするための基本技術を整備し、有機・無機ナノ試料への適用を行った。当初の3つの課題に対して、計画以上の進展が見られる。【課題1】では、電子回折イメージングの高度化と応用を目的に、ソフトウェアとハードウェアの両面から進めた。その過程で、試料班が創製した、新規触媒である Pd@Ag ナノ粒子のコア-シェル構造を実験的に示すことが出来た。【課題2】では、グラフェン上の単原子・単分子・ナノ粒子(クラスター)に対して、白金・ポルフィセン・金ナノ粒子のイメージングに関する研究を、他の計画班および公募班との積極的な連携により展開し、当初計画を前倒しで進める事ができた。【課題3】では、H28年度以降に原子、分子、分子複合体などの3次元原子分解能イメージングを行い、さらに、水分子を含んだバイオマテリアルのイメージングに挑戦することを目的としている。単層グラフェン2枚からナノセルを作製することが実験的に可能となってきており、当初計画以上に進めることができている。

計画研究 A03 森川 G 「第一原理電子状態理論」

理論的手法を開発・整備するとともに、具体的な系に適用して実験グループの実験結果と比較し、活性サイトの局所構造と機能を明らかにし、より望ましい物質を設計する指針を与えることを目指しているが、以下に述べるように計画は順調に進捗している。【課題1】第一原理電子状態計算と統計力学的手法による構造・反応経路探索の確立については、自己無撞着高精度 vdW-DF 法、メタ・ダイナミクス法、機械学習の数理的手法の像再生理論への適用などを完成させ計画通りに進展している。【課題2】表面・界面・クラスターへの適用と実証実験に関しては、KC₈超伝導体、グラフェン担持 Pt クラスター、三元触媒 La(Fe,

Pd)O_{3-s}のPd分散・凝集傾向の分析, Mn:ZnSnAs₂における強磁性発現機構の解明、RhをドープSrTiO₃の電子状態解析、CoドープTiO₂薄膜の局所構造モデル構築などに成功し、具体的な系の研究に関しては計画以上に進展している。【課題3】「3D活性サイト」構造の持つ機能を解明とデザインに関しては、これから開始する計画であるが、【課題2】で解明された局所構造に基づき研究を進展させる予定である。

計画研究 A03 小林 G 「電子伝導理論」

有機半導体の結晶構造、電子状態、輸送機能を解析する理論的方法論の整備を行い、従来困難であったファンデルワールス力で弱く結合した結晶の構造、電子状態、輸送特性解析を試みた。以下の3つの課題については当初の計画通り順調な成果を上げている。【課題1】第一原理電子状態計算による有機半導体の電子・結晶構造と活性サイトの理論については、アセン系有機半導体の系統的に解析を行って有機半導体の結晶構造の高精度な計算を実証し、理論的方法論を確立させ、実験データとの比較検討を可能とした。

【課題2】有機半導体のキャリア伝導と活性サイトの理論については、課題1による詳細な構造計算を踏まえた原子レベルからの移動度計算を実証し、構造、電子状態、電子格子相互作用を考慮した高精度な計算手法を確立させた。【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と活性サイトの理論に関しては当初H29年度から開始の予定であったが、前倒して研究を開始し、有機太陽電池の変換効率に関わる有機結晶中の励起子動力学、電荷分離のモデリングを行い、A01山田Gで実験されている材料の解析に応用するなど当初の予定以上に研究が進んでいる。有機半導体の活性サイトの局所構造と機能について解析する理論的方法論が整った。

計画研究 A03 鷹野 G 「分子動力学理論」

理論計算を用いて金属タンパク質の活性サイトの構造の精緻化・機能相関の解明を行い、得られた知見にもとづく新規機能性物質のデザインに向けて計画通り順調に進んでいる。【課題1】3D活性サイトの精緻化では、光合成PSIIのMnクラスターのS₀状態、S₁状態、S₂状態の安定構造、最適のプロトン化状態および最安定の酸化状態を理論的に決定できた。【課題2】金属タンパク質の機能発現要素の抽出では、Mnクラスターの反応機構に関して、通説を覆す「第1段階反応でのH放出サイト」を発見し、機能理解に向けて大きく前進した。ヘムタンパク質の多機能性に対しては、これまで着目されていないポルフィリン面内のひずみが酸化還元電位に大きな影響を与えることを明らかにした。これは、4年目から着手予定である【課題3】機能発現要素を用いた物質デザインにむけ、ヘム類似物質の設計に有用な指針を与える。

計画研究 A03 松下 G 「原子像再生理論」

共通3D解析プラットフォームとなるソフトウェア作成し、データ解析の標準化と原子像再生の高速化・高精度化を試みた。以下の3つの課題については当初の計画以上の早さで着実な成果を上げている。【課題1】共通3D解析プラットフォームはほぼ完成した。領域研究者に配布し、光電子ホログラフィーや蛍光X線ホログラフィーの解析に利用されるようになった。【課題2】高精度データ計測系については、蛍光X線ホログラフィーの計測システムを構築し、共通3D解析プラットフォームから操作できるようにした。

【課題3】4D空間の高解像度生成の為に、数十分の一の時間で原子像が得られる高速アルゴリズム開発と、大型計算機による並列化計算コードの開発を行った。これらの開発により、研究の敷居を下げ、より多くの研究者が参加できる基礎を築いた。

A04 応用班筒井 G 「デバイス応用」

各種半導体のデバイス技術において、ドープされた不純物の3D構造解明を通してプロセス技術上の課題のブレークスルーを目指して進めている。【課題1】半導体デバイス中の活性サイトの検出実証では、Si結晶中の不純物Asから、格子置換やクラスター構造と推測される異なる状態のAsからの光電子ホログラフィーを識別して得ることができた。一つの大目標達成であり、顕著な成果を得た。【課題2】活性サイト原子レベル抽出およびそのデバイス特性との関係明確化では、課題1でのSi中Asに対して電氣的活性化状態との対応付けを明確化したことに加え、サブバンド分散評価法と融合させ、従来法では観測できない極表面での活性化状態と不純物3D構造との対応付けにむけて準備が進んだ。【課題3】新プロセス技術の創出とデバイス化実証はこれから本格化するが、MoS₂対象の研究ではプロセス技術側から高品質薄膜形成が大きく進展し、これを原子分解能ホログラフィー評価に持ち込むことで新しい成膜技術を確立する具体的見通しを得た。

3. 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（2 ページ以内）

審査結果の所見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について、審査結果の所見において指摘がなされた。領域開始時に直ちに総括班において練った対応策に基づいて、十分な対処をこれまでにやってきた。

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と領域代表者のリーダーシップの重要性が指摘されていた。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。この報告書を基に、平成 28 年 6 月時点までに合計 23 回の総括班会議における戦略策定会議で、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。その中で、個別の連携研究グループに対し、合計 11 回の勉強会を総括班主導で指示した。加えて、研究の進捗状況を現場で把握し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 5 回企画した。ここでは、連携研究の強化についての討論を行い、新しい連携研究についても発掘することができた。全ての総括班会議・サイトビジットについては、領域代表者が出席し細かく指導してきた。

大型放射光実験施設における各種原子分解能ホログラフィー実験については、領域代表者の指示の下、総括班内の大型施設コーディネイト委員が安定したビームタイム獲得のための具体案を練った。その成果としては、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。また、SPring-8 においては、成果非占有優先課題(通常課題の 10 倍程度の使用料)についても、総括班予算で年間 10 日程取得し、安定的なビームタイムの確保に努めた。一般課題については、公募班も含め過去二年間に 50 件の申請を行い、30 件が採択された。不採択課題についても、総括班において、適宜、ラボ装置による予備測定や次期申請に向けた指導などフォローアップを行っている。大型施設コーディネイト委員は、SPring-8 における領域内共通装置の建設や整備も手がけており、公募班も含めた非常に多くのメンバーが利用し成果を上げている。

以上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。現在、種々の成果を統合した「活性サイト」学理構築に向けた取り組みに精力を注いでいる。

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 像再生理論」のグループメンバーが連携を組み、本プロジェクト開始直後から重点的にミーティングを進めた。

そのような中から得られた対策として、「A01 バイオ材料」のメンバーに、蛍光 X 線ホログラフィー用に調整されたタンパク質結晶を育成できる研究者として、平成 27 年度から自治医科大学の柴山修哉教授に分担研究者として新たに加わってもらった。また、専属の PD を雇用することにより、常時、安定して A02 林 G に測定に適したタンパク質結晶を供給できる体制を構築した。また、放射線損傷の低減や試料ホルダーからの散乱除去など、無機材料のホログラフィー測定では対処する必要の無かった問題点についても、時間をかけて取り組む必要があり、多くのビームタイムを確保するための対策を練った。その結果、SPring-8 において合計 13 日、Photon Factory において 16 日のビームタイムを獲得することができた。

このような努力の成果として、平成 28 年 1 月のビームタイムにおいて、非常に高精度のヘモグロビン

のホログラムを得ることに成功した。さらに特殊な再生法を適用することにより、鉄周辺のヘムの構造をイメージさせることにも成功した。このような困難な課題に対し、僅か一年半程度の短い期間でイメージングまで到達できたことは、領域内において特筆すべき成果の一つである。また、生体高分子関連の公募班として、A01 久保(理研)、A01 中村(熊大)も連携研究に参加してもらっている。

一方、有機材料そのものについては生体高分子と異なり、直接的に指摘されたものではないと理解しているが、意識して重点的に取り組んできた。A01 野村 G(触媒材料)(有機触媒も扱っているため)、A01 山田 G(有機材料)、A02 若林 G(表面界面ホログラフィー)、A02 郷原 G(電子回折イメージング)、A03 小林 G(電子伝導理論)のメンバーを中心にミーティング等を通じて目標を定め、研究を進めた。A02 若林 Gにおいては、プロジェクト以前から有機材料を対象とした研究に取り組んでおり、本領域においても既に連携研究が成果として上がっている。また、A02 郷原 Gにおいてはタンパク分子を含めた一分子3Dイメージングを目指しており、試料である分子を保持するためのネットとしてグラフェンを用いようとしている。そのため、A01 山田 Gからは試料自体の供給のみならず、グラフェンネットの合成と提供に関しても連携研究の対象となっている。また、このような状況から、新学術領域「原子層科学」との領域横断ワークショップを東大物性研で行う予定であり、領域間融合研究によるシナジー効果も目指す。

③新規デバイスに関する取り組みについて

生体高分子と同様に、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。新規デバイス開発研究も領域内における重要項目として取り組んだ。A04 筒井 G(応用)、A01 福村 G(無機材料)、A02 木下 G(光電子ホログラフィー)、A03 松下 G(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ヒ素の状態選択光電子ホログラム観測を共通目標として掲げた。さらなるデバイスの微細化を実現するためには、ボロンやヒ素などを高濃度に活性サイトに注入する必要がある。このため、活性・不活性識別を3D原子イメージングとして判定する技術の開発は、領域の重要課題の一つとして位置付けてきた。但し、異なる状態のヒ素の光電子を、分離の難しい僅かなエネルギーの違いで分析し、かつ、それらの二次元的なホログラムパターンを選別して観測するのはSPRING-8の高強度ビームを用いても高難度の実験であった。

従って、ここではさらに戦略を練り、A04 筒井 Gによって作製された複数の試料に対し、本番実験の前にA02 木下 G 下村の連携協力のもと、あいちシンクロトンのビームを用いて、部分的なホログラムパターンのチェックを行った。そのような入念な戦略を経て、平成28年度4月のSPRING-8のビームタイムにおいては、世界初となる実用先端シリコンデバイスプロセスで製作された試料での状態選択ホログラムの観測に成功した。

さらに本連携チームでは、原子層状半導体であるMoS₂膜をチャンネルとした2D FET応用を目指しており、その添加不純物のキャラクタリゼーションを光電子ホログラフィーで観測することも目標として掲げている。このためには、実装デバイスを直接観測できる軟X線のマイクロビームシステムとの組み合わせも重要となるため、総括班の大型施設コーディネーター委員とも連携し、効率的に実験が進行するような戦略を練っている。

なお、A04(応用)に属する公募班として、山本、加藤、鈴木(拓)のグループが存在する。専門はそれぞれ異なるが、上記連携チームに加わることによって、出口を目指した研究を進めている。特に、軽金属構造材料βTiの研究を進めている山本は、新たに製鉄企業と蛍光X線ホログラフィーについて共同研究を進める予定である。また、A02 林 Gでは、A04(応用)の連携研究員である日亜化学の川村とInGaNについて共同研究を進めている。

4. 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）

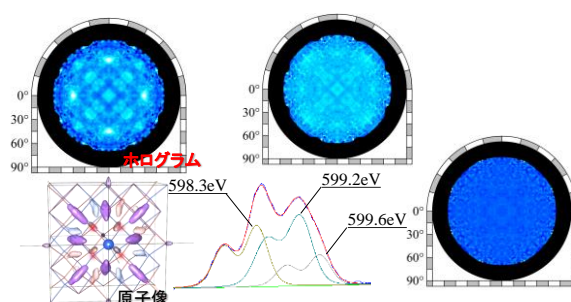
本研究課題（公募研究を含む）により得られた研究成果（発明及び特許を含む）について、新しいものから順に発表年次をさかのぼり、図表などを用いて研究項目ごとに計画研究・公募研究の順に整理し、具体的に記述してください。なお、領域内の共同研究等による研究成果についてはその旨を記述してください。記述に当たっては、**本研究課題により得られたものに厳に限る**こととします。

プロジェクト開始直後に多くの共同研究がスタートし、二年弱の短い期間に多くの成果が出ている。以下、主要な成果を**計画研究・公募研究**ごとに整理する。研究項目① 3次元情報取得と理解、②ソフトマテリアルと時分割計測、③データベース、④応用に向けた知見、の別と連携グループを（）内に示した。

計画研究

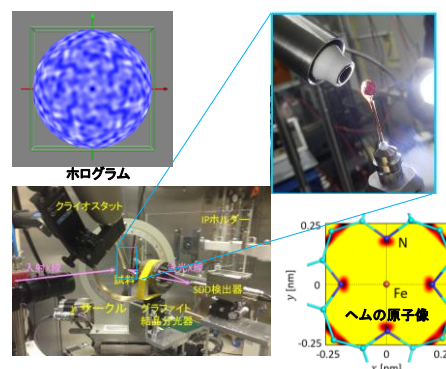
「デバイス微細化を目指した高 As ドープ Si におけるサイト選択光電子ホログラフィー」

高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。格子置換やクラスター構造と推測される異なる状態の As からの光電子回折像を識別して得ることができた。このような実デバイスに近い材料の活性サイトを選別してイメージングできることを示すことにより、高効率な活性サイト創製のプロセス設計に繋がる。（④ A02 木下 G、A03 松下 G、A04 筒井 G）



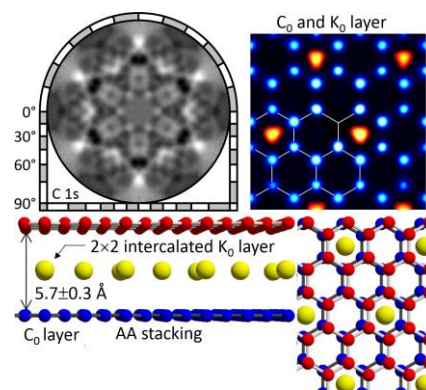
「蛍光 X 線ホログラフィーによるヘモグロビン活性サイトのイメージング」

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を装置に組み込むことなど、非常に多くのトライアルを経て生体試料用の蛍光 X 線ホログラフィーシステム開発を達成した。ヘモグロビンの測定では、放射線損傷フリーな 8 枚の多重エネルギーホログラムを観測することができ、そこから、鉄原子周辺のヘムの原子像再生に至ることができた。極めて困難とされた生体試料の活性サイトイメージングに成功することにより、ドーピング原子ホログラフィーの新たな応用分野を拓くことができた。（② A01 佐々木 G、A02 林 G、A03 松下 G）



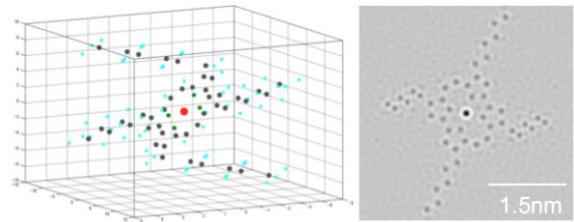
「光電子ホログラフィーと rev-vdW-DF2 法による超伝導グラファイト層間化合物構造の精密決定」

2 元金属挿入 GIC 超伝導体 ($\text{Ca}_x\text{K}_{1-x}\text{C}_y$) では KC_8 構造を有する部分で劈開されることが光電子ホログラムの測定から初めて解った。ホログラフィーによる構造解析結果は、高精度なファン・デル・ワールス密度汎関数法 (rev-vdW-DF2) による自己無撞着計算で吟味した。この理論計算法ではバルクの構造に関して X 線構造解析の結果と従来にない高い精度 (0.3%以内) で合う構造を求めることができる。理論計算による KC_8 の表面第 1 層のグラファイト層間距離は 0.5366nm で、光電子ホログラムによる実験値は $0.57\pm 0.03\text{nm}$ であり、やや大きめに出る傾向が示された。（①A02 山田 G、A02 木下 G、A03 森川 G、A03 小林 G、A03 松下 G）



「グラフェン上単一有機分子の電子線位相コントラストイメージング」

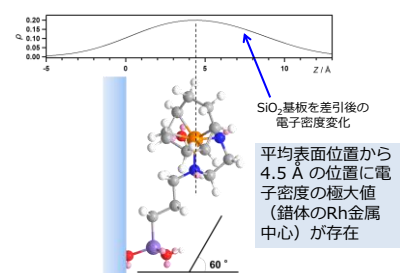
グラフェン上の単一有機分子のイメージングを、有機薄膜太陽電池などの応用が期待されているポルフィセン(C₄₄H₆₀N₄Pd)をターゲット分子として研究を進めた。A01 山田 G がグラフェン上にポルフィセンを担持し、A02 郷原 G が電子線でイメージングを行い、A03 鷹野 G は、グラフェン上ターゲット分子の立体構造を理論的に予測した。図(左)は理論計算から予想される、グラフェン上ポルフィセン3次元構造の推定モデルである。マルチスライス計算を行なうことにより、図(右)のようなイメージが求められ、実験で得られたイメージとの比較を行なうことが可能となった。今後、グラフェン上の吸着現象に対して、原子レベルで活性点を特定できることが期待される。(② A01 山田 G、A02 郷原 G、A03 鷹野 G)



グラフェン上ポルフィセンの電子イメージング(右)と3次元構造の推定モデル(左)

「表面構造精密解析に基づく協奏機能触媒表面の設計・開発」

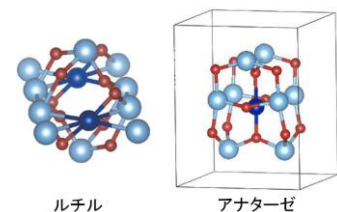
錯体や有機分子の個々の局所構造は、従来の分光法で解明可能であるが、活性サイト同士の配置・相互作用に関する明確な情報は得られていなかった。A01 野村 G と A02 若林 G による連携で、モデル触媒表面の反射率測定を試みた結果、固定化錯体は表面に対しておよそ 60°傾いて存在し、固体表面で錯体が隣り合う有機分子に接近し、協奏的に触媒反応を促進する可能性が示唆された。この知見を基に、Pd 錯体と有機分子がこみ合った状態の新たな触媒表面の開発・構造解析に成功し、アリル化反応における極めて高い触媒回転数(TON >100,000)を達成した。(② A01 野村 G、A02 若林 G)



固定化Rh錯体は60°程度傾いて存在
→ 隣接する官能基との協同作用を示唆

「高温強磁性酸化物半導体 Co ドープ TiO₂における亜酸化ナノ構造体(サブオキシド)」

蛍光X線ホログラフィーとX線吸収微細構造法を用い、酸化物高温強磁性半導体 Co ドープ TiO₂におけるコバルト周辺の環境構造を三次元的に可視化した。得られた原子像と第一原理計算を組み合わせることによって、右図のようなサブオキシドが潜んでいることが明らかになった。このサブオキシドは、母体である TiO₂の構造(ルチル又はアナターゼ)によって形態に違いがあることも分かり、高温強磁性発現の謎解明に向けて大きく前進した。(① A01 福村 G、A02 林 G、A03 森川 G)

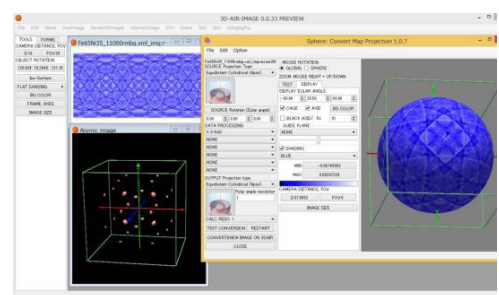


ルチル

アナターゼ

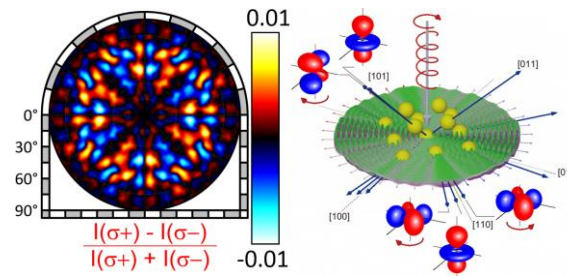
「統合解析プラットフォーム 3D_AIR_IMAGE の開発と活性サイト原子構造データベースの構築」

光電子・蛍光X線ホログラフィーなどのドープ原子ホログラフィーの統合解析プラットフォーム「3D_AIR_IMAGE」を開発し、領域内外の研究者・学生に配布している。豊富な解析メニューやユーザーフレンドリーなグラフィックインターフェースを有していることが特徴であり、現在までに Ver.0.0.35 まで開発しており、全ダウンロード数は 829 に達している。また、実装するアルゴリズムとして、理論班内で高速化・高精度化を急ピッチで進めており、最大 1/100 の時間短縮に成功し、スパースモデリングに基づく L1 正則化を用いた新しい像再生理論(SPEA-L1)も構築した。また、活性サイト原子構造データベースについては、独自の xml 形式(実験パラメーターや解析パラメーター)を格納できる標準データフォーマットの策定が完了し、次段階としてセキュリティを考慮しつつ、実験データのデータベース登録を進めている。(③ A03 森川 G、A03 松下 G)



「非磁性体からの共鳴 Auger 電子回折の円二色性の発見」

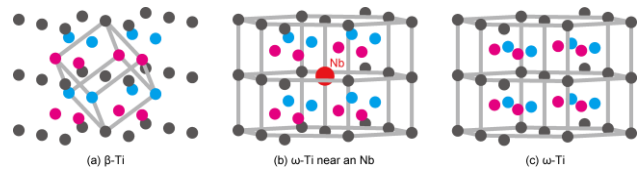
原子立体写真は光から光電子へ角運動量が受け渡される現象を利用した解析法であるが、共鳴 Auger 電子にも角運動量が渡されるという新しい現象を発見した。回折の円二色性を詳細に調べることで、原子軌道磁気量子数に関する情報を計測できることを示した。光電子よりも強度の高い Auger 電子にも角運動量が見いだされたことにより、新しい原子立体写真法として検討中である。(① A02 木下 G、A03 松下 G)



公募研究

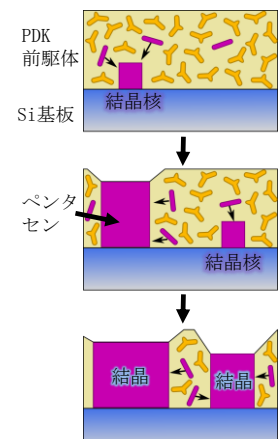
「軽金属構造材料における脆化の原因 ω相の原子レベル評価」

外科手術用ボルト・人工股関節や航空機に用いられるβチタン合金のアキレス腱はω相の時効析出による材料脆化である。但し、ω相は大きく結晶粒が成長しないために、通常のX線回折では観測できない。蛍光X線ホログラフィーを用いたω相観測により、添加元素がβチタン合金実用化に果たす役割を明らかにした。Ti-Nb 二元系βチタン合金中のNb元素近傍局所構造解析を行ったところ、βチタン合金に含まれる六方晶構造の微細ω析出相の内部においても、Nb元素近傍ではβ相の体心立方構造に極めて近い構造が維持されていた。すなわち、Nb元素に備わるβ相の構造を活性化する効果により、チタン合金のβ相が活性化すると考えられる。本成果を受け、現在、ある製鋼企業との新たな共同研究が進みつつある。(④ A04 山本 G (公募)、A02 林 G)



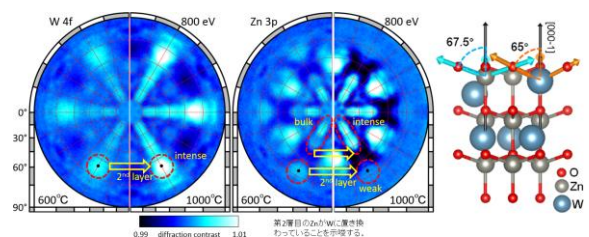
「光変換前駆体法による有機半導体薄膜形成のその場観察」

太陽電池などへの応用を目的として、溶媒で溶かした前駆体分子を基板に塗り、照射で反応を起こし機能性の高い分子へ変換する光変換前駆体法の研究が盛んに行われている。ここでは、有機半導体のモデル分子であるペンタセンへの光変換を、領域で開発した時分割X線回折計を用いて観察し、膜の構造変化とペンタセン結晶の成長を追跡した。その結果、ペンタセン膜は右図のように、ペンタセン結晶が核形成後直ぐに膜の厚さまで成長し、その後面内方向に成長すると分かった。今後、この研究によって光変換過程をさらに深く理解できれば、プロセスの制御を高めるだけではなく、有限な厚さの膜での結晶成長や界面の存在の影響といった薄膜形成の基礎的な部分の理解にもつながる。(② A02 Voegeli G (公募)、A01 山田 G、A02 若林 G)



「半導体ガスセンサWドーブ ZnO 単結晶薄膜の表面終端構造解明」

近年環境エネルギー分野において、半導体ガスセンサに用いる新規センシング材料開発の重要性が増している。代表的なセンシング材料である酸化亜鉛(ZnO)に、活性サイトとなるWをドーブするとセンシング特性が向上することが最近見出されており、その機構の解明が重要な課題となっている。センシングの基本原理は表面の酸化還元反応であることから、ドーブされたWが表面で何らかの役割を果たしていると思われる。そこで光電子回折により、W原子周辺の局所構造の温度変化を詳細に調べたところ 1000°Cで表面第2層のZnサイトがWで置換される結果、特異な構造を有するW-ZnO薄膜が形成されることが分かった。このように、ドーピングによるセンシング特性向上の理解に向けて大きく前進した。(④ A04 鈴木 G(公募)、A02 木下 G)



5. 研究成果の公表の状況（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（142 篇、全て査読有）

・研究項目 A01
<計画研究 4 班>

- ◎▲A. Sato-Tomita, N. Shibayama, N. Happo, K. Kimura, T. Okabe, T. Matsushita, S.-Y. Park, Y.C. Sasaki, and *K. Hayashi, “Development of an X-ray fluorescence holographic measurement system for protein crystals”, *Rev. Sci. Instrum.* 査読有 87, 063707-(1-9), (2016).
- ◎▲S. Kawasaki, R. Takahashi, T. Yamamoto, M. Kobayashi, H. Kumigashira, J. Yoshinobu, F. Komori, A. Kudo, *M. Lippmaa, “Photoelectrochemical water splitting enhanced by self-assembled metal nanopillars embedded in an oxide semiconductor photoelectrode”, *Nature Commun.*, 査読有, 7, 11818-(1-6), (2016).
- ◎▲A. Igarashi, E. L. Kolychev, *M. Tamm, *K. Nomura, “Synthesis of (imido)vanadium(V) dichloride complexes containing anionic N-heterocyclic carbenes that contain a weakly coordinating borate moiety: New MAO-free ethylene polymerization catalysts”, *Organometallics*, 査読有, in-press, (2016).
- ◎▲K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, *T. Baba, “A Pd-bisphosphine complex and organic functionalities immobilized on the same SiO₂ surface: detailed characterization and its use as an efficient catalyst for allylation”, *Catal. Sci. Technol.*, 査読有, in-press, (2016).
- ◎▲S. Changsu, and *A. Inagaki, “Synthesis and photocatalytic activity of a naphthyl-substituted photosensitizing BINAP-palladium complex”, *Dalton Trans.*, 査読有, 45, 1331-1334, (2016).
- ◎▲S. Phungsripheng, K. Kozawa, M. Akita, and *A. Inagaki, “Photocatalytic pxygenation of sulfides and alkenes by trinuclear ruthenium clusters”, *Inorg. Chem.*, 査読有, 55, 3750-3758, (2016).
- ◎▲K. Kaminaga, R. Sei, K. Hayashi, N. Happo, H. Tajiri, D. Oka, *T. Fukumura, T. Hasegawa, “A divalent rare earth oxide semiconductor: Yttrium monoxide”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 108, 122102-(1-4), (2016).
- ◎▲*N. Uchitomi, H. Toyota, T. Takahashi, “Crystalline quality and structure of MBE-grown ferromagnetic semiconductor ZnSnAs₂:Mn thin films revealed by high-resolution x-ray diffraction measurements”, *Z. Physik. Chem.*, 査読有, 230, 499-508, (2016).
- ▲M. Tomita, Y. Mizuno, H. Takakura, D. Kambayashi, *S. Naritsuka, T. Maruyama, “Experimental determination of dependence of vertical growth rate on surface supersaturation in GaAs(001) microchannel epitaxy and growth optimization”, *J. Cryst. Growth*, 査読有, 440, 13-16, (2016).
- ◎▲*J. Nishitani, T. Nagashima, M. Lippmaa, and T. Suemoto, “Optical pump-THz probe analysis of long-lived d-electrons and relaxation to self-trapped exciton states in MnO”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 108, 162101-(1-5), (2016).
- ◎▲K. Motokura, K. Saitoh, H. Noda, Y. Uemura, W.-J. Chun, A. Miyaji, S. Yamaguchi, *T. Baba, “Co-immobilization of a palladium-bisphosphine complex and strong organic base on a silica surface for heterogeneous synergistic catalysis”, *ChemCatChem*, 査読有, 8, 331-335, (2016).
- ◎▲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.*, 査読有, 22, 5113-5117, (2016).
- ◎▲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.*, 査読有, 6, 666-670, (2016).
- ▲M. Suzuki, Y. Yamaguchi, K. Takahashi, K. Takahira, T. Koganezawa, S. Masuo, *K. Nakayama, *H. Yamada, “Photoprecursor Approach Enables Preparation of Well-Performing Bulk-Heterojunction Layers Comprising a Highly Aggregating Molecular Semiconductor”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 8, 8644-8651, (2016).
- ▲Y. Shimo, T. Mikami, S. Hamao, H. Goto, H. Okamoto, R. Eguchi, S. Gohda, Y. Hayashi, *Y. Kubozono, “Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9]phenacene”, *Sci. Rep.*, 査読有, 6, 21008-(1-13), (2016).
- ▲T. S. Krasienapibal, *T. Fukumura, T. Hasegawa, “Observation of magnetic domain structure in anatase Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} thin film at room temperature”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 106, 202402-(1-4), (2015).
- ◎▲S. Kojima, T. Fukumura, *T. Hasegawa, “Effect of central metals on Langmuir-Blodgett monolayers of phthalocyanines with flexible substituents”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, 13, 155-158, (2015).
- ◎▲*N. Uchitomi, H. Inoue, T. Kato, H. Toyota, H. Uchida, “Inhomogeneous distribution of manganese atoms in ferromagnetic ZnSnAs₂:Mn thin films on InP revealed three-dimensional atom probe investigation”, *J. Appl. Phys.*, 査読有, 117, 17B906-(1-4), (2015).
- ◎▲R. Tanaka, R. Takahashi, S. Takata, M. Lippmaa, and *Y. Matsumoto, “Photo-electrochemical epitaxy of silver-oxide clathrate Ag₇O₈M (M=NO₃, HSO₄) on rutile-type Nb-doped TiO₂ single crystals”, *Cryst. Eng. Comm.*, 査読有, 17, 3701-3707, (2015).

20. ▲*R. Takahashi, I. Ohkubo, K. Yamauchi, M. Kitamura, Y. Sakurai, M. Oshima, T. Oguchi, Y. Cho, M. Lippmaa, “A-site-driven ferroelectricity in strained ferromagnetic $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **91**, 134107-(1-9), (2015).
21. ▲T. Mitsudome, M. Yamamoto, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *K. Kaneda, “One-step synthesis of core-gold/shell-ceria nano-material and its catalysis for highly selective semihydrogenation of alkynes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **137**, 13452-13455, (2015).
22. ▲T. Mitsudome, T. Urayama, Z. Maeno, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, *K. Kaneda, “Highly efficient dehydrogenative coupling of hydrosilanes with amines or amides using supported gold nanoparticle”, *Chem. Eur. J.*, 査読有, **21**, 3202-3205, (2015).
23. ◎▲K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, and *T. Baba, “Reductive transformation of CO_2 with hydrosilanes catalyzed by simple fluoride and carbonate salts”, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 1217-1219, (2015).
24. ◎▲K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, and *T. Baba, “Silicone wastes as reducing agents for carbon dioxide transformation: Fluoride-catalyzed formic acid synthesis from CO_2 , H_2O , and disilanes”, *Chem. Lett.*, 査読有, **44**, 1464-1466, (2015).
25. ◎▲X. Hou, *K. Nomura, “(Arylimido)vanadium(V)-alkylidene complexes containing fluorinated aryloxo, alkoxo ligands for fast living ring-opening metathesis polymerization (ROMP), highly cis-specific ROMP”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **137**, 4662-4665, (2015).
26. ▲A. Matsumoto, M. Suzuki, D. Kuzuhara, H. Hayashi, *N. Aratani, *H. Yamada, “A Tetrabenzoperipentacene Having Stable Five-electron Donating Ability and a Discrete Triple-Layered β -Graphite Form in Crystal”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **54**, 8175-8178, (2015).
27. ▲K. Takahashi, N. Yamada, D. Kumagai, D. Kuzuhara, M. Suzuki, Y. Yamaguchi, N. Aratani, K. Nakayama, *H. Yamada, “Effect of alkyl substituents: 5,15-bis(trimethylsilylethynyl)- vs 5,15-bis(triisopropylsilylethynyl)- tetrabenzoporphyrins and their metal complexes”, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 査読有, **19**, 465-478, (2015).
28. ◎▲Y. Matsushita, H. Sekiguchi, N. Ohta, K. Ichianagi, K. Ikezaki, Y. Goto, and *Y.C. Sasaki, “Time-resolved X-ray Tracking of Expansion and Compression Dynamics in Supersaturating Ion-Networks”, *Sci. Rep.*, 査読有, **5**, 17647-(1-8), (2015).
29. ◎▲K. Ichianagi, H. Sekiguchi, T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Adachi, and *Y.C. Sasaki, “Cooling dynamics of self-assembled monolayer coating for integrated gold nanocrystals on a glass substrate”, *J. Synchrotron Rad.*, 査読有, **22**, 29-33, (2015).
30. ▲*H. Kozono, Y. Matsushita, N. Ogawa, Y. Kozono, T. Miyabe, H. Sekiguchi, K. Ichianagi, N. Okimoto M. Taiji, O. Kanagawa, and *Y.C. Sasaki, “Single Molecular Motions of MHC Class II Rely on Bound Peptides”, *Biophys. J.*, 査読有, **108**, 350-359, (2015).
31. ▲K. Hatagami, *K. Nomura, “Synthesis of (adamantylmido)vanadium(V)-alkyl, alkylidene complex trapped with PMe_3 : Reactions of the alkylidene complexes with phenols”, *Organometallics*, 査読有, **33**, 6585-6592, (2014).
- <公募研究 8 班>
32. ◎▲*E. Paris, L. Simonelli, T. Wakita, C. Marini, J.-H. Lee, W. Olszewski, K. Terashima, T. Kakuto, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, T. Kambe, M. Nohara, T. Yokoya, and N.L. Saini, “Temperature dependent local atomic displacements in ammonia intercalated iron selenide superconductor”, *Sci. Rep.*, 査読有, in-press, (2016).
33. ◎▲*T. Kondo, T. Masuda, N. Aoki, and 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*, 査読有, in-press, (2016).
34. ◎▲S.Y. Lee, C. Adachi, and *T. Yasuda, “High-efficiency blue organic light-emitting diodes based on thermally activated delayed fluorescence from phenoxaphosphine and phenoxathiin derivatives”, *Adv. Mater.*, 査読有, **28**, in-press, (2016).
35. ◎▲R. Furue, T. Nishimoto, I. S. Park, J. Lee, and *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.*, 査読有, **55**, in-press, (2016).
36. ◎▲I.S. Park, M. Numata, C. Adachi, and *T. Yasuda, “A phenoxaborin-based high-efficiency blue delayed fluorescence material”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **89**, in-press, (2016).
37. ◎▲*K. Kudo, H. Ishii, and *M. Nohara, “Composition-induced structural instability and strong-coupling superconductivity in $\text{Au}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Te}_2$ ”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **93**, 140505(R)-(1-5), (2016).
38. ◎▲Y. Takahei, K. Tomita, Y. Itoh, K. Ashida, J.-H. Lee, N. Nishimoto, T. Kimura, K. Kudo, M. Nohara, Y. Kubozono, *T. Kambe, “A new way to synthesize superconducting metal-intercalated C_{60} and FeSe”, *Sci. Rep.*, 査読有, **6**, 18931-(1-7), (2016).
39. ◎▲A. Park, A. Mine, T. Yamada, F. Ohtake, H. Akiyama, Y. Sun, S. Pyon, *T. Tamegai, Y. Kitahama, T. Mizukami, K. Kudo, M. Nohara, and H. Kitamura, “Enhancement of critical current density in a $\text{Ca}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Fe}(\text{As}_{0.92}\text{Sb}_{0.08})_2$ superconductor with $T_c = 47$ K through 3 MeV proton irradiation”, *Supercond. Sci. Technol.*, 査読有, **29**, 055006(1-6), (2016).
40. ◎▲I.S. Park, S. Y. Lee, C. Adachi, *T. Yasuda, “Full-color delayed fluorescence materials based on wedge-shaped phthalonitriles and dicyanopyrazines: systematic design, tunable photophysical properties, and OLED performance”, *Adv. Funct. Mater.*, 査読有, **26**, 1813-1821, (2016).
41. ▲*M. Takahashi, M. Kozu, and 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. Appl. Phys.*, 査読有, **55**, 04EJ04-(1-4), (2016).
42. ▲L. An, Y. Park, Y. Sohn, and *H. Onishi, “Effect of Etching on Electron-Hole Recombination in Sr-doped NaTaO_3 Photocatalysts”, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, **119**, 28440-28447, (2015).

・研究項目 A02

<計画研究 4 班>

43. ◎▲*N. Maejima, M. Horita, H. Matsui, T. Matsushita, H. Daimon, *F. Matsui, “Interfacial atomic-site characterization by photoelectron diffraction for 4H-AlN/4H-SiC(11-20) hetero junction”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 査読有, accepted, (2016).
44. ◎▲*J. Stello, S. Hosokawa, W.-Ch. Pilgrim, N. Blanc, N. Boudet, and H. Tajiri, “Short- and intermediate-range order in amorphous GeTe”, *Physica Status Solidi B*, 査読有, published online, (2016).
45. ◎▲*K. Hayashi, N. Uchitomi, K. Yamagami, A. Suzuki, H. Yoshizawa, J. T. Asubar, N. Happo, and S. Hosokawa, “Large As sublattice distortion in sphalerite ZnSnAs₂ thin films revealed by x-ray fluorescence holography”, *J. Appl. Phys.*, 査読有, **119**, 125703-(1-9), (2016).
46. ◎▲*J. Stello, S. Hosokawa, Y. Kawakita, D. Gies, W.-C. Pilgrim, K. Hayashi, K. Ohoyama, N. Blanc, N. Boudet, “Local structure of room-temperature superionic Ag-GeSe₃ glasses”, *J. Non-Crystalline Solids*, 査読有, **431**, 68-71, (2016).
47. ◎▲K. Sugita, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Matsushita, *F. Matsui, “Development of Micro-Photoelectron Diffraction at SPring-8 BL25SU”, *e-J. Surf. Sci., Nanotechnol.*, 査読有, **14**, 59-62, (2016).
48. ◎▲*F. Matsui, N. Maejima, H. Matsui, H. Nishikawa, H. Daimon, T. Matsushita, M. Muntwiler, R. Stania, T. Greber, “Circular Dichroism in Cu Resonant Auger Electron Diffraction”, *Z. Physik. Chem.*, 査読有, **230**, 519-535, (2016).
49. ▲*Y. Wakabayashi, D. Nakajima, Y. Ishiguro, K. Kimura, T. Kimura, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron, K. Hayashi, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, and S. Nakatsuji, “Chemical and orbital fluctuations in Ba₃CuSb₂O₉”, *Phys. Rev. B*, 査読有, in- press, (2016).
50. ◎▲*Y. Wakabayashi, H. Fujii, T. Kimura, O. Sakata, H. Tajiri, T. Koyama, and D. Chiba, “Confirmation of no structural and chemical changes in Curie temperature variable Co ultrathin films by electric field”, *Z. Physik. Chem.*, 査読有, **230**, 569-575, (2016).
51. ▲*K. Hayashi, K. Ohoyama, S. Orimo, H. Takahashi, and K. Shibata, “Neutron holography and diffuse scattering of palladium hydride”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **91**, 024102-(1-7), (2015).
52. ◎▲*S. Hosokawa, K. Kamimura, H. Ikemoto, N. Happo, K. Mimura, K. Hayashi, K. Takahashi, K. Wakita, and N. Mamedov, “Structural studies on TlInSe₂ thermoelectric material by x-ray fluorescence holography, XAFS, and x-ray diffraction”, *Phys. Status Solidi B*, 査読有, **252**, 1225-1229 (2015).
53. ◎▲*W. Hu, K. Hayashi, T. Fukumura, K. Akagi, M. Tsukada, N. Happo, S. Hosokawa, K. Ohwada, M. Takahashi, M. Suzuki, and M. Kawasaki “Spontaneous formation of suboxidic coordination around Co in ferromagnetic rutile Ti_{1-x}Co_xO₂ (x = 0.05) film”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **106**, 222403-(1-6), (2015).
54. ▲*R. Horie, F. Matsui, H. Daimon, M. Takizawa, H. Namba, S. Otani, T. Aizawa, “Atomic-Orbital Analysis of ZrB₂ Valence-Band by Two-Dimensional Photoelectron Spectroscopy”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **13**, 324-328, (2015).
55. ◎▲*H. Matsui, F. Matsui, N. Maejima, T. Matsushita, H. Daimon, “Stacking registry determination of graphene grown on the SiC(0001) by photoelectron holography”, *Surf. Sci.*, 査読有, **635**, 1-4, (2015).
56. ◎▲*F. Matsui, M. Fujita, T. Ohta, N. Maejima, H. Matsui, H. Nishikawa, T. Matsushita, H. Daimon, “Selective Detection of Angular-Momentum-Polarized Auger Electrons by Atomic Stereography”, *Phys. Rev. Lett.*, 査読有, **114**, 015501(1-4), (2015).
57. ◎▲*R. Kadowaki, M. Kuriyama, T. Abukawa, K. Sagisaka and D. Fujita, “PEEM and Micro PES Study of Graphene Growth on Ni(110) Substrate”, *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, 査読有, **13**, 347-351, (2015).
58. ◎▲*Y. Wakabayashi, H. Maeda, T. Kimura, O. Sakata, E. Sakai and H. Kumigashira, “Microscopic observation of degradation of LaNiO₃ ultrathin films caused by air exposure”, *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, 査読有, **14**, 14-16, (2015).
59. ▲H. Morisaki, T. Koretsune, C. Hotta, J. Takeya, T. Kimura and *Y. Wakabayashi, “Large surface relaxation in the organic semiconductor tetracene”, *Nature Commun.*, 査読有, **5**, 5400-1-6, (2014).
60. ▲*J. Yamasaki, M. Mori, A. Hirata, Y. Hirotsu, and N. Tanaka, “Depth-resolution imaging of crystalline nanoclusters attached on and embedded in amorphous films using aberration-corrected TEM”, *Ultramicroscopy*, 査読有, **151**, 224-231, (2014).
- <公募研究3班>
61. ◎▲*W. Voegeli, E. Arakawa, T. Matsushita, O. Sakata, and 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. Physik. Chem.*, 査読有, **230**, 577-585, (2016).
62. ◎▲M. Sakaguchi, T. Kimura, T. Nishida, T. Tosha, H. Sugimoto, Y. Yamaguchi, S. Yanagisawa, G. Ueno, H. Murakami, H. Ago, M. Yamamoto, T. Ogura, *Y. Shiro, and *M. Kubo, “A nearly on-axis spectroscopic system for simultaneously measuring UV-visible absorption and X-ray diffraction in the SPring-8 structural genomics beamline”, *J. Synchrotron Rad.*, 査読有, **23**, 334-338, (2016).
63. ◎▲M. Yamamoto, R. Suizu, S. Dutta, P. Mishra, T. Nakayama, K. Sakamoto, K. Wakabayashi, T. Uchihashi, and *K. Awaga, “Self-assembled honeycomb lattice in the monolayer of cyclic thiazyl diradical BDTDA (=4,4'-bis(1,2,3,5-dithiadiazolyl)) on Cu(111) with a zero-bias tunneling spectra anomaly”, *Sci. Rep.*, 査読有, **5**, 18359-(1-7), (2015).
- ・研究項目 A03
- <計画研究4班>
64. ◎▲*Y. Hamamoto, I. Hamada, K. Inagaki, and Y. Morikawa, “Self-consistent van der Waals density functional study of benzene adsorption on Si(100)”, *Phys. Rev. B*, 査読有, accepted, (2016).
65. ◎▲*Y. Kanematsu, M. Tachikawa, *Y. Takano, “Inverse Ubbelohde effect in the short hydrogen bond of photosystem II: Relation between H/D isotope effect and symmetry in potential energy profile”, *J. Comput. Chem.*, 査読有, in-press, (2016).
66. ◎▲*S. Yanagisawa, S. Hatada, and Y. Morikawa, “Theoretical Study on Electronic Structure of Bathocuproine: Renormalization of the Band Gap in the Crystalline State and the Large Exciton Binding Energy”, *J. Chin. Chem. Soc.*, **63**, 1-8, (2016).

67. ◎▲*T. Kawamura, H. Imabayashi, M. Maruyama, M. Imade, M. Yoshimura, Y. Mori, and Y. Morikawa, “Mechanism for enhanced single-crystal GaN growth in the C-assisted Na-flux method”, *Appl. Phys. Express*, **9**, 015601-1-4, (2016).
68. ◎▲T. Kubo, R. Häusermann, J. Tsurumi, J. Soeda, Y. Okada, Y. Yamashita, N. Akamatsu, *A. Shishido, C. Mitsui, T. Okamoto, S. Yanagisawa, *H. Matsui and *J. Takeya, “Suppressing molecular vibrations in organic semiconductors by inducing strain”, *Nature Commun.*, 査読有, **7**, 11156-(1-7), (2016).
69. ▲*R. Harada, *Y. Takano, *Y. Shigeta, “TaBoo SeArch (TBSA) algorithm with a modified inverse histogram for reproducing biologically relevant rare-events of proteins”, *J. Chem. Theory Comput.*, 査読有, **12**, 2436-2445, (2016).
70. ◎▲*Y. Takano, K. Nakata, Y. Yonezawa, H. Nakamura, “Development of massive multi-level molecular dynamics simulation program, Platypus (PLATform for dYnamic Protein Unified Simulation), for the elucidation of protein functions”, *J. Comput. Chem.*, 査読有, **37**, 1125-1132, (2016).
71. ◎▲*Y. Takano, A. Kusaka, H. Nakamura, “Density functional study of molecular interactions in secondary structures of proteins”, *Biophys. Physicobiol.*, 査読有, **13**, 27-35, (2016).
72. ◎▲*T. Matsushita, “Atomic image reconstruction from atomic resolution holography using L1-regularized linear regression”, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 査読有, **14**, 158-160, (2016).
73. ▲K. Sugita, N. Maejima, H. Nishikawa, T. Matsushita, *F. Matsui, “Development of Micro-Photoelectron Diffraction at SPring-8 BL25SU”, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, 査読有, **14**, 59-62, (2016).
74. ◎▲*T. Matsushita, A. Kubota, N. Happo, K. Akagi, N. Yoshinaga, and K. Hayashi, “Fast Calculation Algorithm Using Barton’s Method for Reconstructing Three-Dimensional Atomic Images from X-ray Fluorescence Holograms”, *Z. Physik. Chem.*, **230**, 449-455, (2015).
75. ◎▲P.V. Bui, A. Isohashi, H. Kizaki, Y. Sano, *K. Yamauchi, *Y. Morikawa, and K. Inagaki, “Study on the mechanism of platinum-assisted hydrofluoric acid etching of SiC using density functional theory calculations”, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 201601-(1-4), (2015).
76. ◎▲*S. Yanagisawa, K. Okuma, T. Inaoka, and I. Hamada, “Recent progress in predicting structural and electronic properties of organic solids with the van der Waals density functional”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 査読有, **204**, 159-167, (2015).
77. ▲K. Saito, A. William Rutherford, *H. Ishikita, “Energetics of proton release on the first oxidation step in the water oxidizing enzyme”, *Nature Commun.*, 査読有, **6**, 8488-(1-10), (2015).
78. ▲*M. Shoji, M. Kayanuma, H. Umeda, Y. Shigeta, “Performance of the divide-and-conquer approach used as an initial guess”, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, **634**, 181-187, (2015).
79. ▲*S. Kawasaki, R. Takahashi, K. Akagi, J. Yoshinobu, F. Komori, K. Horiba, H. Kumigashira, K. Iwashina, A. Kudo and *M. Lippmaa, “Electronic Structure and Photoelectrochemical Properties of an Ir-Doped SrTiO₃ Photocatalyst”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20222-20228, (2014).
80. ▲S. Yanagisawa, K. Yamauchi, T. Inaoka, T. Oguchi, *I. Hamada, “Origin of the band dispersion in a metal phthalocyanine crystal”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **90**, 245141-(1-6), (2014).

・研究項目 A04

<計画研究 1 班>

81. ▲*S.N. Takeda, A. Kuwako, M. Nishide, and H. Daimon, “Disentangling hole subbands dispersion in Si(111): In- and out-of-plane effective masses and anisotropy”, *Phys. Rev. B*, 査読有, **93**, 125418(1-7), (2016).
82. ▲*Y. Takei, K. Tsutsui, W. Saito, K. Kakushima, H. Wakabayashi, and H. Iwai, “Dependence of ohmic contact properties on AlGaIn layer thickness for AlGaIn/GaN high electron mobility transistors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **55**, 040306(1-4), (2016).
83. ▲*T. Sakata, *S.N. Takeda, N.I. Ayob, H. Daimon, “Effect of the Flash Annealing on the Impurity Distribution and the Electronic Structure in the Inversion Layer”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 査読有, **13**, 75-78, (2015).
84. ◎▲N.I. Ayob, S.N. Takeda, T. Sakata, M. Yoshikawa, M. Morita, H. Daimon, “Unusual energy separation of subbands in Si(111) p-channels induced by In adsorption”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **54**, 065702-1-7, (2015).
85. ▲*Y. Takei, M. Kamiya, K. Tsutsui, W. Saito, K. Kakushima, H. Wakabayashi, Y. Kataoka, H. Iwai, “Reduction of Contact Resistance on AlGaIn/GaN HEMT Structures by Introducing Uneven AlGaIn Layers”, *Phys. Status Solidi A*, 査読有, **212**, 1104-1109, (2015).
86. ◎▲*T. Ohashi, K. Suda, S. Ishihara, N. Sawamoto, S. Yamaguchi, K. Matsuura, K. Kakushima, N. Sugii, A. Nishiyama, Y. Kataoka, K. Natori, K. Tsutsui, H. Iwai, A. Ogura and H. Wakabayashi, “Multi-layered MoS₂ film formed by high-temperature sputtering for enhancement-mode nMOSFETs”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, **54**, 04DN08-(1-4), (2015).
87. ▲*T. Shirasawa, S.N. Takeda, and T. Takahashi, “Structure determination of the clean (001) surface of strained Si on Si_{1-x}Ge_x”, *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, **106**, 061604-(1-4), (2015).

<公募研究 3 班>

88. ▲*T.T. Suzuki, and I. Sakaguchi, “Temperature Programmed Desorption of Quench-condensed Krypton and Acetone in Air; Selective Concentration of Ultra-trace Gas Components”, *Ana.Sci.*, 査読有, **32**, 449-454, (2016).
89. ◎▲*T. Yamamoto, K. Hayashi, N. Happo, and S. Hosokawa, “X-ray Fluorescence Holography for a Ti-Nb Binary Alloy Consisting of the Martensite”, *Z. Physik. Chem.*, 査読有, **230**, 509-517, (2016).

他 53 篇

著書・総説 (6 篇)

・計画研究 A01

1. ▲関口博史, 一柳光平, 八木直人, 佐々木裕次, “放射光 X 線をプローブとする多量体タンパク質の機能的分子内運動・1 分子解析”, *生物物理*, **55**, 192-195, (2015).

他 5 篇

特許 (1 件)

・計画研究 A03

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, 111 件）

・計画研究 A01

1. ▲K. Nomura, “(Imido)vanadium(V) “Design of efficient molecular catalysis for synthesis of advanced polymers by precise polymerization”, *8th AUN/SEED-Net Regional Conference on Chemical Engineering, Chemical Innovation for a Progress in ASEAN Industry and Society*, 基調講演, (Nov. 2015, Hanoi, Vietnam).

・計画研究 A02

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).

3. ▲K. Gohara, “Electron diffractive imaging for 3D atomic resolution”, *10th Japanese-Polish Joint Seminar on Micro and Nano Analysis*, 招待講演, (Oct. 25, 2014, Sapporo).

・計画研究 A03

4. ▲Y. Morikawa, “First-principles Study on Catalytic Reactions in Crystal Growth and Etching Processes at Semiconductor Surfaces”, *Symposium & Workshop Nanotechnology 2015*, 基調講演, (Nov. 2015, Bandung, Indonesia).

5. ▲T. Matsushita, “Atomic image reconstruction algorithm for photoelectron holography and X-ray fluorescence holography”, 588. *WE-Heraeus Seminar “Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales using modern X-Ray and Neutron Techniques”*, 招待講演, (Apr. 26-30, 2015, Bad Honnef, Germany).

他 106 件

国内講演、学会発表（招待講演のみ, 16 件）

・計画研究 A02

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).

・計画研究 A03

2. ▲Y. Takano, “Theoretical study of the relationship between heme distortion and redox potential”, *第53 回日本生体物理学学会年会*, 招待講演, (2015 年 9 月, 金沢).

他 14 件

ホームページ

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

報道記事・プレス発表等（24 件）

・研究項目 A01

1. “太陽光による水分解を高効率化するナノコンポジット結晶を開発”, http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20160603.pdf, (2016 年 6 月 3 日, 東京大学).

2. “東大佐々木裕次教授ら、結晶化の過飽和状態運動を X 線 1 分子追跡法で観察”, <https://bio.nikkeibp.co.jp/atcl/news/15/092800003/121600239/>, (日経バイオテク, 2015 年 12 月 17 日).

・研究項目 A02

3. “酸化物高温強磁性半導体に潜む 特異な原子配列の 3D 原子像化に成功 -高温強磁性の謎解明へ-”, <http://www.tohoku.ac.jp/japanese/2015/06/press20150604-03.html>, (2015 年 6 月 4 日, 東北大学).

4. “有機半導体の表面構造 結晶内部と異なる 阪大など発見”, (日刊工業新聞, 2014 年 11 月 21 日).

・研究項目 A03

5. “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～”, http://www.rcast.u-tokyo.ac.jp/pressrelease/2015_ja.html#20151007, (2015 年 10 月 7 日, 東京大学).

他 19 件

主催シンポジウム等（主催 10 件、共催・企画 14 件）

・主催イベント

1. 領域成果報告会, (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”, (Apr. 26-30, 2015, Bad Honned, Germany).

3. 第 1 回「3D 活性サイト科学」公開ワークショップ, (2014 年 11 月 21 日, CIVI 研修センター).

他 5 件

・共催・企画イベント

1. 学融合ビジュアルライゼーションシンポジウム, (2016 年 3 月 18 日, 2015 年 6 月 30 日, 2014 年 10 月 31 日, 東京大学).

2. 第 11 回 SSSJ 表面科学・SPRUC 顕微ナノ合同シンポジウム, (2016 年 3 月 14-15 日, SPring-8).

3. 国際シンポジウム “表面・ナノ科学シンポジウム 2016(SSNS'16)”, (2016 年 1 月 13 日, 富良野).

4. 物性科学領域横断研究会, (2015 年 11 月 13-15 日, 東京大).

5. 国際会議 ALC'15 特別講演 “3D holographic imaging and characterizations of active atomic sites”, (2015 年 10 月 28 日, Shimane).

他 7 件

アウトリーチ活動（50 件）

1. 大山研司, “中性子線で切り拓く物質科学の最先端”, 物理学会主催公開講座 “結晶と粒子線回折—ブロッグ反射 100 年”, (2015 年 11 月 7 日, 東京大学).

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).

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).

4. 定期ニュースレター（既刊 4 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 45 件



ホログラムシール



ひらめき☆ときめきサイエンス

6. 研究組織（公募研究を含む）と各研究項目の連携状況（2 ページ以内）

領域内の計画研究及び公募研究を含んだ研究組織と領域において設定している各研究項目との関係を記述し、研究組織間の連携状況について組織図や図表などを用いて具体的かつ明確に記述してください。

		グループ間連携組み合わせ数													
		□共同研究実施中 22 組		○論文準備中及び投稿中 29 組		◎論文印刷中及び印刷済 24 組		計 75 組							
計画研究	試料班	福村													
		野村													
		山田	◎	□											
		佐々木		□											
	手法班	林	◎		○	◎									
		木下	○	□	○	□	○								
		若林	◎	◎	○										
		郷原	□	◎	○	□									
	理論班	森川	◎	○	○		◎	○	□	○					
		小林			○			○	□		◎				
		鷹野			○	□	□			□	□				
		松下	◎		○	◎	◎	◎	◎		◎	○			
	応用班	筒井	□		○	○	◎	◎	□				○		
公募研究	試料班	8人	○	○	◎	□	○	◎	◎	□	□	○		□	
	手法班	3人			○	□	□	◎	◎				○	◎	
	理論班	1人		○								○			
	応用班	3人					◎	○		□			◎	□	
		福村	野村	山田	佐々木	林	木下	若林	郷原	森川	小林	鷹野	松下	筒井	
		試料班				手法班				理論班				応用	
		計画研究													

上図は計画班と公募班の連携をマトリクスにしたものである。非常に多くの連携(75組)が、領域代表のリーダーシップの下に実践されていることが分かる。その中でも、24組が公募班を含む連携であることは強調すべき点である。また、「4. 主な研究成果」の全トピックスが連携研究によるものであり、「活性サイト科学」が当初の予想を遥かに超えて展開されていることが実感できる。連携マトリクスからは、試料班→手法班連携を中心とした成果の進行がやや先んじているように思われる。これは、当初計画が「A01 材料合成」→「A02 活性サイト測定」→「A03 理論解析」→「A04 応用」という流れを想定していたためであるが、平成 28 年度以降の活動により、理論班・応用班をも含めた連携成果へと確実に移行すると考えられる。

① ドープ原子ホログラフィー連携

光電子(A02 木下 G)・蛍光 X 線(A02 林 G)ホログラフィーなどのドープ原子ホログラフィーは、光電子と蛍光 X 線の違いはあるが基本的には同じ原理に基づく手法である。このため、解析も 3D_AIR_AIR 上で同時に解析できる環境を構築している(A03 松下 G)。また、同一試料を両手法で測定するための領域内プロジェクトも進行しており、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)にも採択されている。特にここでは、A01 福村 G のリップマー T との連携で、光触媒薄膜 Rh ドープ SrTiO₃ について重点的に解析を進めている。添加元素である Rh に対し、価数の違いによる 3D 局所構造を表面とバルクの両面から評価しており、原子像から得られる情報を用いて第一原理計算(A03 森川 G)を駆使し、触媒活性のメカニズムに迫りつつある。

② バイオ物質連携

バイオ物質連携については、A01 佐々木 G、A01 中村 G(公募)、A01 久保 G(公募)、A02 林 G、A03 鷹野 G を中心としたホログラム計測チームが立ち上がっている。目下の問題は、ホログラム測定に適した単結晶試料の育成と、バックグラウンド信号や放射線損傷のなるべく低減させた測定システムの構築であったが、多くのミーティングと試行錯誤を繰り返すことによって高品質なホログラムデータを得ることができ

た。放射線損傷については領域内で特別テーマを設け、A02 森川 G において内殻に正孔を持つ擬ポテンシャルを用いた第一原理計算に基づく BEDT-TTF 結晶のアニオン層の解析も進めている。A03 鷹野 G は、A01 佐々木 G・A02 林 G と共同で、光合成光化学系 II(PSII)の Mn クラスターの分子構造・電子状態の精緻化および反応機構の解明を開始している。また、A01 久保 G(公募)はX線自由電子レーザー施設 SACLA や SPring-8 の赤外ビームラインを用いて得られたデータと理論解析(A03 鷹野 G)を組み合わせることによって、P450Nor の中間体構造の分子構造・電子状態の精緻化および反応機構の解明にも取り組んでいる。

③有機薄膜・界面連携

有機材料については、A01 山田 G、A01 安田 G(公募)、A02 若林 G、A02 Voegeli G、A03 小林 G を中心とした連携研究が進められている。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)にも採択されており、有機材料を中心とした表面・界面ホログラフィーの実験が進められている。手法的な特に時分割測定可能なシステムを既に開発済みであり、A02 Voegeli による有機薄膜—基板界面の反応時リアルタイム観測が進められている。また、A01 野村 A02 若林 G との共同研究により、ナノ有機触媒の表面構造が決定され、さらにこの知見を基にした触媒の合成にも成功しておる。理論的側面からは、有機材料のような弱い相互作用有する物質の電子状態評価については、A03 森川 G と A03 小林 G が共同で高精度・自己無撞着・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 STATE-Senri へ組み込みを行い、従来にはない高精度な理論的予測が可能になった。領域内で進められている実験データと組み合わせることにより、非常に強力なツールとなる。

④ナノ構造体・一分子イメージング連携

各種原子分解能ホログラフィーは平均的な局所構造を観測する技術であるが、本新学術領域においては、個々の領域を個別に原子イメージングする技術の開発も進めている。A02 郷原 G による電子回折イメージングは最終的にはタンパク質 1 分子イメージングを目指しているが、材料面では A01 山田 G、理論面では A03 鷹野 G と連携して、グラフェンに吸着させた Pd-porphycene 錯体分子のイメージングを行い、理論的なアプローチも行われている。また、A01 佐々木 G による X線 1 分子追跡法(DXT: diffracted x-ray tracking)とも組み合わせ、タンパク質 1 分子の動的構造変化を決定する手法も検討されている。また、ナノ構造体の観測については、A02 野村 G との連携でコアシェル型ナノ構造体のイメージングに成功している。さらに、ナノ構造体の最小サイズである単原子をグラフェン上でイメージングする研究も進められ、理論班の A03 森川 G と連携して白金単原子の触媒作用と活性サイトを明らかにする研究が行われており、着実な連携研究の成果が得られている。

⑤先端デバイス連携

A04 筒井 G を中心とした連携チームであり、特に光電子ホログラフィー(A02 木下 G)による、次世代実デバイスを想定した試料の、サイト選択イメージングを大きな目標に掲げている。「4. 主な研究成果」にも記載したように、平成 28 年度に入り、As ドープ Si に対し、3つのサイトのホログラムを選択的に測定することに成功した。今後は、A02 木下 G や総括班による軟X線マイクロビームの利用を確立し、実デバイスの観測もできるようにする。他の応用連携のミッションは、企業との共同研究であり、A02 林 G と A04 筒井 G の共同研究員である川村朋晃氏(日亜化学工業(株))は発光ダイオードの構造解析について実験を行っている。また、A04 山本 G(公募)、A04 鈴木 G(公募)、A04 加藤 G(公募)とは、ドープ原子ホログラフィーによる研究を進めているが、この成果の一部が、新たな企業との共同研究の呼び水となったのは特筆すべき成果の一つである。

7. 若手研究者の育成に係る取組状況（1 ページ以内）

領域内の若手研究者の育成に係る取組状況について記述してください。

【若手研究者のための「学校」開催とプラットフォーム・ソフト講習会開催】

「3D活性サイト科学」推進の根幹となる知識・技術の普及のため、若手研究者・学生向けの学校・講習会を積極的に開催した。これまでに2回「春の学校」を開催した。第1回は平成27年5月30・31日に奈良春日野国際フォーラム 薨 I・RA・KA(旧奈良県新公会堂)で基礎講座・応用講座を開催し、ポスター発表28件を含む76名が参加した。講義内容はYouTubeで公開し、自由にアクセス可能とした(http://www.3d-activesite.jp/history/spring_school)。第2回は平成28年5月28・29日東北大学青葉山キャンパスにてチュートリアル形式で行われ39名が参加した。学生・若手に好評のため第3回は東京地区での開催を予定している。また、若手研究者向けに「共通3D解析プラットフォーム」オリジナルソフトウェア 3D-AIR-IMAGEによるホログラム解析講習会を実施し、ソフトはフリーウェアで公開した(<http://www.3d-activesite.jp/measurement>)。理論・実験研究者対象に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・チュートリアルを組み合わせたコンピューテーショナル・マテリアルズ・デザイン(CMD)・ワークショップを共同主催者として4回開催した(参加者190名)。

【若手研究者のための教科書出版と英語版の出版決定】

丸善から平成28年7月31日に学部3-4年生から大学院生向け教科書「機能構造科学入門」(副題-3D活性サイト科学と物質デザイン-)の出版が決定した。本教科書出版の目的は領域内で共通に使えるプラットフォームとして提供し、若手研究者の研究を加速することである。8章で構成され、A5判並製280ページで本価格3800円(初版部数1000部)である。出版社側から高い評価を得て、英語版教科書を来年度に出版する予定である(Wiley-Blackwell/丸善との合同出版)。英語版は、上記日本語版の単純な英訳ではなく、より多様な物質系の機能に関する特性とその評価計測法について包括的な内容とし、若手研究者が中心に執筆する予定である。また、Journal of Physical Society of Japanにおいて、3D活性サイト科学の特集号を企画し、現在、若手研究者を中心に執筆を進めている。

【学生・若手研究者のための学会活動支援・教育】

第1-3回成果報告会で学生・若手研究者に「大門賞」を授与し、国際ワークショップ参加の旅費を支給し、海外での口頭発表・ポスター発表の機会を与えた。これまで8人が受賞し、平成27年4月26-30日Bad Honnef開催の国際WS "Element Specific Structure Determination in Materials on Nanometer and Sub-Nanometer Scales Using Modern X-Ray and Neutron Techniques"と平成28年7月3-8日Zurich開催のVUVX2016 conference サテライトWS "Local 3D atomic and electronic structure imaging of functionally active sites"へ支援を受けて参加した。後者WSでは当該分野を導いてきたC. S. Fadley教授らや現在先端の研究を展開している新進気鋭の研究者10余名を招き、新学術領域での成果を海外にアピールし、国際的な若手研究者のネットワークを密にすることができた。

もう1つの支援として、大学院生2名が研究生としてSPring-8に滞在し、施設スタッフと密接に連携研究を行った。その他にも、多くの各グループの学生・若手研究員が、SPring-8での共同研究を実施し実践的教育を受けている。また、ダブルディグリープログラムの一環で、大学院生が1年間Université Paul Sabatierに滞在し3D活性サイト科学での融合研究を国際展開している。

【若手研究者の受賞・昇進状況】

計画班 福村知昭 東京大学准教授が東北大学教授など、本領域の教授が4名誕生し、白澤徹郎 東京大学助教が産総研主任研究員に昇任するなど、若手研究者のアカデミアへの就職・昇進が、計画班8名、公募班3名、学術振興会特別研究員採択が計画班8名、公募班1名、表彰が計画班4件、公募班7件、学生発表賞34件に上る。

8. 研究費の使用状況（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総括班研究課題の活動状況と併せて記述してください。

本研究領域では、SPring-8 などの大型研究施設で研究を推進するための共通的な基盤整備予算を総括班に計上し、各計画班ではそれぞれの班での装置や手法開発（A02 手法班）、試料作製環境整備（A01 試料・A04 応用班）、理論計算環境整備（A03 理論班）、研究員人件費などに使用している。本領域では、参画研究者の数が多いため、領域代表者のリーダーシップのもと、頻繁に会合（メール会議、TV会議を含む）が繰り返され、連携による効果的な研究推進を図るための経費にも利用されてきた。（若手ワークショップ、成果報告会、サイトビジットなど）。ホームページ作成やニュースレターなどの発行、SPring-8 における拠点部屋の確保などにも利用されている。本領域の枠組み以外ではなし得ない、有機的な連携のための予算執行に努め、各班の予算執行状況も3か月に一度ずつ、総括班に報告するようにしている。

以下に大型の設備導入実績と、その活用状況を記述する。

「総括班」では、平成26年度に「蛍光X線ホログラフィー実験装置」を導入し（SPring-8, BL13XU）、27年度から利用が開始された。従来よりも3倍の効率でデータが取得できるようになり、領域内の多くのグループがビームタイムを申請し、成果をあげている。29年度には2次元検出器が導入され、さらに数倍の計測効率が達成される予定である。また、共用設備として「X線回折用真空装置」も納入され、超高真空環境での分子線エピタキシー法による試料のその場作製およびX線回折のその場観察が可能となった。平成28年度より供用を開始する。BL25SUでは、SPring-8で整備を進めていた高分解能光電子分析器を利用した光電子ホログラフィー実験を実現するための、超高真空対応ゴニオメーターなどを導入し、整備を行っている。領域、或いは、連携に加わった新メンバーなどビームタイム申請による利用が進んでいる。

「A01 試料班」では、様々なサンプルを作製し、手法班との連携による測定を開始する前に必要な評価を行うための装置を導入している。例えば、A01 福村 G では、レーザラマン顕微鏡（白方）による単相の確認、レーザー顕微鏡（成塚：計画していた原子間力顕微鏡よりも、目的に合致していると判断）による薄膜成長における平坦性の評価、などに利用されており、班内での共通利用も計画している。福村の所属変更があり、領域研究遂行に必要な試料作製、評価のために必要不可欠な反射高速電子回折装置、四重極質量分析計等の導入を行う。「A04 応用班」も同様に、試料評価を重視している。ホール効果測定システム（筒井）を導入しており、これは、不純物の活性化状態を電気的特性から把握するために、必須の測定システムである。

「A02 手法班」では、大型施設の利用前の予備的測定、いずれ、共用設備として利用に供するための装置開発などを行っている。光電子ホログラフィーは BL25SU が基盤であるが、その他 BL07LSU では大門らが開発中の DELMA を低温での測定、他のビームラインでの測定、さらには予備実験に利用するための設備を導入し、改造を進めている。松井らは PESCATORA を開発し、この装置はマイクロビームを利用する際、あるいは国際共同研究を行う際に利用される。これらの装置はすでに共用になっているか、あるいはその予定で開発中のものである。若林、白澤らは CTR 散乱の高性能化、多機能化を並行して進めており、26年度に導入したガス反応中界面構造 XRD 観察装置は、今後時間分解測定システムに組み込まれ、薄膜材料におけるガス触媒反応中や水素吸蔵反応中の界面構造変化を解析し、新規界面現象の観測や新規材料開発への貢献を目指すことになっている。郷原は、低加速電子回折顕微鏡装置の高度化のために、26年度に Gatan 社製新型カメラを導入した。当初は光学系の高度化を行う予定であったが、予算額が予定に満たなかったため、カメラの方を前倒しで導入することで、測定の効率化に成功した。本領域内で対象とする試料ダメージに敏感な有機、無機さらにバイオ試料の測定に応用することが期待できる。

以上のように、研究費は効率的に使用され、共有できる設備・装置・知的資源は領域内外で有効に活用されている。

9. 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】

学術界からは東北大学 WPI-AIMR 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、東京大学名誉教授の尾嶋正治先生、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頂いた。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】

本新学術領域研究は、光電子や蛍光 X 線などによる回折ホログラムから、無機結晶、半導体デバイス、表面・界面、有機分子、触媒、たんぱく質分子など多岐にわたる試料内の活性点周辺の局所 3 次元構造を決定し、これらの物質の物性や機能発現機構を解明することを目指す。この 3 次元ホログラフィー法に関しては、我が国では従来から気鋭な研究者の層が厚く、世界を先導する先駆的な成果を挙げてきたが、本新学術領域の形成により、さらに世界を凌駕する研究分野を構築することが期待される。

研究対象が広く、参加研究者数が多いことが本領域の特色である。また、軌道放射光施設を活用するため、共通の装置開発、マシンタイムの確保など、全体計画を推進する総括班の役割は大きい。これまで総括班は優れた指導力を発揮し、広い分野にわたる領域内を統括し、さらに軌道放射光施設の利用にも最良の努力を発揮して領域活動を牽引してきたことは大きく評価できる。また計測されたホログラム像から活性サイト周辺の 3 次元原子構造を再現することは、逆問題を如何に正確に効率的に解くかという理論の困難な課題だが、理論班では実験との協働により、像再生のための共通 3 D 解析法プラットフォームの開発・整備に成果をあげた。

その他、個々の研究対象については各分野で多くの注目すべき研究が進み、成果が得られている。例えば蛍光 X 線ホログラフィー用のヘモグロビン結晶の大きな試料作製に成功し、ヘム分子の多様な配向から、整合性のあるデータ抽出に成功した。ホログラムの解析に向けて大きな展開が期待できる。手法班による室温強磁性酸化物 Co ドープ TiO_2 の蛍光 X 線ホログラフィー解析も特筆すべき研究である。Co 周辺の局所構造と磁性の起源との関連という興味ある課題がすすめられ、成果を挙げている。

【川合眞紀先生による研究領域に対する評価コメント】

本領域「3 D 活性サイト科学」は、三次元原子イメージングの技術を広範な材料に展開し、機能発現の震源近傍の状態（幾何および電子構造）解明に適応させることが目的である。そのために、学術的な深化、周辺技術の開拓、さらには、国際的な活動展開を目指して活動している。適応する材料系を広げるために、多種多彩な材料の専門家をメンバーに加えたため、領域発足当初はいささかまとまりに欠く感があったが、3 年度目に入り、領域代表の意図が結実してきている。領域会議でのディスカッションを通じて、それぞれの材料の適性に依じて「活性サイト」の定義を明らかにする作業を地道に続けたことが、領域の意図を浸透させる秘訣であろう。これからの展開が楽しみである。

具体的な成果として、半導体のドーパント周辺の情報取得に成功するなど、これまで得られなかった知見を着実に蓄積している。我が国が先導する技術分野なので、海外の放射光施設への設置を促す活動にも精力的に取り組んでいる。領域会議の一つの展開として、この夏に海外での国際会議を海外の施設と共催する企画も強力な活動である。このような研究活動は、個々別々の研究活動の範囲をはるかに超えており、研究領域提案型の新学術領域研究の特徴をよく反映している。

【尾嶋正治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「3 D 活性サイト科学」は、機能材料において機能発現の重要な役割を担っている「活性サイト」に着目し、構成メンバーが持つ原子分解能 3 D イメージング技術を駆使、発展させてその構造、電子状態、物性を解明しようという画期的なプロジェクトである。メンバーはこの分野で活躍しているメンバーがキラ星の如く参加したオールジャパン体制になっており、また、グループも試料班、手法班、理

論班、応用班と適切な構成となっている。グループ間の交流も活発に進められており、物質中のドーパント、ヘテロ界面、ナノ物質などの局所的な構造体の活性サイトが蛍光 X 線ホログラムなどの手法で解明されつつある。

しかし、3月に行われた第3回成果報告会の印象としては、個別には特筆すべき成果が見られるものの、全体として「3D活性サイトは何なのか、なぜその構造が活性サイトになっているのか、さらに活性を向上させるにはどうすればいいか」という視点がやや欠けており、この段階では「3D活性サイト科学」という学理の構築、という方向性が見えないように思われた。この点を指摘し、その後、代表者、各班リーダーの指導力が発揮され、現状では学理の構築に向けた方向付けが行われている。

公募班の発表には興味深い研究が多く含まれており、人材育成の点でもさらなる発展を期待したい。

また、「世界拠点 Center for 3D active site science」を具体的にどう構築するか、を示すことが必要であるが、7月の VUVX2016@Zurich のサテライトとして開催する本領域の国際ワークショップなど、その方向性が示されつつあり、今後の活動が期待される。

【新村信雄先生による研究領域に対する評価コメント】

ヘモグロビン単結晶を用いて、鉄原子からの蛍光 X 線を用いてタンパク質のホログラムを取得できたことは大きな成果である。これにより、金属活性サイト周囲の原子位置情報が得られる事が期待される。今後、この分野でのホログラフィー取得およびその解析法の開発は重要なものとなるだろう。ヘモグロビン単結晶によるタンパク質のホログラフィーから得られる構造情報の意義を、他の手法で得られる構造情報と徹底的に比較検討して欲しい。また、大型単結晶が得られる金属を含むタンパク質としては、インスリン (Zn)、ミオグロビン(Fe)があるので、それらのホログラフィー観測を試みられることを勧める。

X線を利用していることから、ダメージ効果は無視できない。従って、タンパク質ホログラフィーから活性金属周囲の配位原子の詳細な構造情報を得る技術は、詳細なダメージ効果も定量的に議論されるようになる。それと同時に、ホログラフィーで得られた構造情報の精度の比較、コントロールとして、(高ドーズ及び低ドーズ X 線での) 精密 X 線結晶構造解析、および精密中性子結晶構造解析を行っておくことは必須である。ここで中性子結晶構造解析を挙げたのは、中性子は放射線損傷をタンパク質分子に与えていない事が明確になっているからである。タンパク質の中性子ホログラフィーを取得することが、究極的なバイオホログラフィーになるのではないかと、夢のようなことを考えてしまう。また、QM/MM シミュレーションで活性サイトの詳細構造が予測されてきているが、そこで得られる構造情報がホログラムにはどのようなパターンとなって観測出来るかを是非示して欲しい。

【大岩 烈先生による研究領域に対する評価コメント】

このプログラムは、日本国の産業界が特にアジアの中で将来においてリーダーシップを担うであろう分野の最先端材料を試料の作製から、計測だけでなく理論・応用もふくめた各分野の気鋭の研究者を集めてスタートした。

研究内容の成果も評価できるが、試料作製班、計測班、理論班がこのプログラムの特異性をよく理解し機能していると評価した。従来の研究スタイルに比べてスピード感ある研究が進められていると評価できる。

報告会でも、それぞれの専門性が生かされ、完成度の高い試料の提供、放射光を利用した高度な計測結果とともに理論的な裏付けを構築してゆく本プログラムの取り組み方に多くの参加している研究者自身が高く評価していると感じた。また、成果も現れている。

それぞれの研究テーマで進捗状況が異なるのを、今後、どのように調整していくかが課題。途中からでも、特に試料作製に実績のある企業を含めた研究者が連携すると研究者間の交流と活性化を図る目的からも有効と思われる。

従来存在しなかった「活性サイト科学」という学術分野を明確に示すという高い取組に期待する。

10. 今後の研究領域の推進方策（2ページ以内）

今後どのように領域研究を推進していく予定であるか、研究領域の推進方策について記述してください。また、領域研究を推進する上での問題点がある場合は、その問題点と今後の対応策についても記述してください。また、目標達成に向け、不足していると考えているスキルを有する研究者の公募研究での重点的な補充や国内外の研究者との連携による組織の強化についても記述してください。

【今後の基本的な研究戦略】

本領域が開始され、短期間の間に、多様な分野にまたがる非常に数多くの融合研究が進められてきた。次のフェーズでは、これら数多くの融合研究を整理・統合し、以下に示す重点項目を達成することにより「3D活性サイト科学」という学理の構築を推進する。

① 時分割及び多面3Dイメージング測定

A02 手法班が取り組んでいる3D原子イメージング技術のさらなる高度化を進める。これまでに、時分割計測に対するハードウェアの準備は重点的に進められており、表面・界面ホログラフィーについては公募班との連携研究においても成果を既に上げている。一方、ドーブ原子ホログラフィーの応用研究についてはこれからであるが、A01 試料班との準備は着実に進められている。特に、触媒反応時等における3D原子動画を構築することを目標とし、その動的構造情報から化学反応に関するメカニズムをA03 理論班の連携とともにより高い次元で理解する。

ドーブ原子ホログラフィーである光電子ホログラフィーと蛍光X線ホログラフィーを同一試料に対して適用するといった融合研究は既に行われており、表面とバルク構造両面から統合的に材料物性を解明する試みが現在進行形である。多面測定が効果的な試料を選定する必要があるが、今後は、ドーブ原子ホログラフィー、表面・界面ホログラフィー、ナノ構造体イメージングとの組み合わせも推進していく。また、現在、国際支援班を中心として欧州を拠点とした海外展開を進めているが、本新学術領域本体としても強力にバックアップする。平成29年度に募集する、主にA02 手法班に帰属する公募班については、時分割・多面3Dイメージング測定・国際化研究の加速を期待できる提案を採択したい。

② バイオ活性サイトイメージングによる生体機能解明

A01 試料班バイオGとA02 手法班の連携により、タンパク質における活性サイトの原子分解能ホログラムを測定する技術開発については、プロジェクト前半に目途が立った。今後は、A03 理論班原子像再生Gとの連携を深めることにより、より正確な情報を得るための構造精密化を進めていく。また、非常に難易度の高い課題であるが、ヘモグロビンにおける鉄の価数選択イメージング、光合成光化学系 II(Photo System II)におけるマンガンの価数選択イメージングを行うための、X線異常散乱を駆使した手法の開発の高度化も引き続き進めていく。多くのタンパク質の結晶構造は従来のX線回折法によって解かれているが、生物機能に深く関係する価数変化に伴う活性サイトの構造変化については不明瞭な部分が多い。ここで取り組む価数選択イメージングからの情報を統合し、A03 理論班による分子動力学理論を活用することにより、これまで生物物理において未解決とされてきた諸現象の解明に迫る。また、バイオ物質の根源的な問題である放射線損傷についても、理論的な側面から取り組んでいる。このようなユニークな研究課題についてもさらに発展させ、放射光実験におけるタンパク質の放射線損傷の低減に関する知見を得る。

③ 活性サイト設計と活性サイト原子構造データベース構築

A03 理論班においては、実験的に得られた3D原子像を元に、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・磁性・光物性、反応性について迫っている。今後は、これらの知見を基に、機能を支配する要因を明らかにすると共に、より望ましい機能を持つ局所構造をデザインする指針を与えることを目指す。これを、A01 試料班などの実験グループと連携して新次元の機能材料開発を行う。なお、今後は、実デバイスに近い試料についても活性サイトに関する情報がA02 手法班を通して得られる筈である。実デバイス開発への還元を目指し、A04 応用班と共同でプロセス設計などの提言を理論面から行う。A03 理論班に帰属する公募研究についても、上記のような観点から連携を推進できる提案を積極的に採用したい。また、現在、準備を進めている活性サイト データベース構築については、データ

フォーマットの決定が完了した。現在はこのフォーマットで領域内のデータ交換が進んでいる。今後、逐次一般に公開し普及させるとともに、統合的な物質科学理解の礎とする。

④「3D活性サイト科学」を基盤とした応用研究の展開

これまで、A01 試料班が、「3D活性サイト科学」に基づく、次世代の材料創製を目指した材料探索・試料調整・基礎物性評価という役割を担っており、早期産業応用を強くし指向した A04 応用班が、半導体産業の基幹である Si のドーピングの極限制御や、原子層状半導体である MoS₂ 膜による 2D FET の開発を行ってきた。プロジェクト後半では、これまで以上に試料班と応用班の垣根を取り払い、明確な出口に向けた研究を推進する。当初計画においても領域研究がある段階まで達したら、応用班がデバイス作製に最適な素材やプロセスの提案を試料班に対して行うことが明記されていた。平成 28 年度の早い段階において、そのための具体的な枠組みを総括班において策定する。加えて、これまで強く意識してこなかった企業との共同研究についても、応用班主導による産業界への働きかけを強め、複数の産学共同研究を立ち上げる。また、平成 27,28 年度の公募研究では、A04 応用班に帰属する公募研究が 3 件であったが、平成 29,30 年度の公募研究ではこれより多い件数の採択を目標とする。そのため、公募研究において応用研究を重視するポリシーを初めから明確にする。今年の秋に行う公募研究の説明会をはじめ、公募活動ではこの点をアピールし、より多くの応用研究課題を実施できるように努める。

【各計画研究の継続の必要性】

上記 4 項目は、これまでの 2 年間の順調な成果を踏まえ、継続が必要なものと判断される。これらは、それぞれ独立して進めるのではなく、公募班と計画班の、これまで以上の強力な有機的連携による相乗効果も狙っていく。計画班間の親和性はここ 2 年程の間に格段に向上しており、個別の計画は経費の妥当性も含めて各々の計画研究を参照されたいが、継続によるさらなる飛躍も期待できる。ここでは、上記目標を高いレベルで結実させ、最終年度においては、確固たる「3D活性サイト科学」の学理を確立し、日本の科学技術の大幅な向上・強化を行う世界拠点を形成する。

【領域研究を推進する上での問題点と対応】

領域内における個別の連携研究は極めて数多く、高いレベルで推移していると考えるが、一方で目指すべき「活性サイトの学理」の方向性が不徹底な人も居た。この点については、総括班戦略策定会議を中心に議論を集中的に重ね、個別打合せを通じて明確な方向性を浸透した。今後もサイトビジットなどを通じて領域の方向性の徹底を図る。

放射光実験施設等の大型実験施設を利用しているために、ビームタイムの獲得時間には今後も懸念がある。これまでの SPring-8 の長期利用課題、Photon Factory の S 課題、あいちシンクロトン産業利用枠の利用に加え、国際支援班との連携のもと海外放射光実験施設の利用を積極的に進める。中性子線ホログラフィーについては J-PARC の事故などが重なり、十分なビームタイムが得られない問題があった。この点も同様で、今後は、中性子利用においても海外施設の利用も想定する必要がある。

SPring-8 を拠点として、領域メンバーが共通で利用できる装置の整備を行ってきたが、これは計測に関わるものだけであった。しかしながら、実際は A01 試料班や A04 応用班が利用できるグローブボックスなどの試料周りの共通装置も準備しなければならず、現状では、総括班や計画班の予算を組み合わせ、整備を進めるように検討している状況である。

また、本領域は二年度目に海外ワークショップを主催するなど、海外展開の志向の強いグループであるが、国際支援班の増設によりその活動がさらに強まっている。いくつかの欧州放射光実験施設での実験が既に実施・計画されており、平成 29 年度には二度にわたる欧州での国際会議またはワークショップを企画している。（一つは領域全体の報告会を兼ねている。）領域メンバーも 100 名近い大所帯であり、当初の構想を十分に達成するためには、旅費や滞在費についてやり繰りを検討せざるを得ない。国際支援班の予算には、国際会議参加への使途に制限があるが、この点について緩めてもらえると有りがたい。