

3-1 大型プロジェクトの紹介

▶ ハイテク・リサーチ・センター整備事業の成果報告概要 ◀

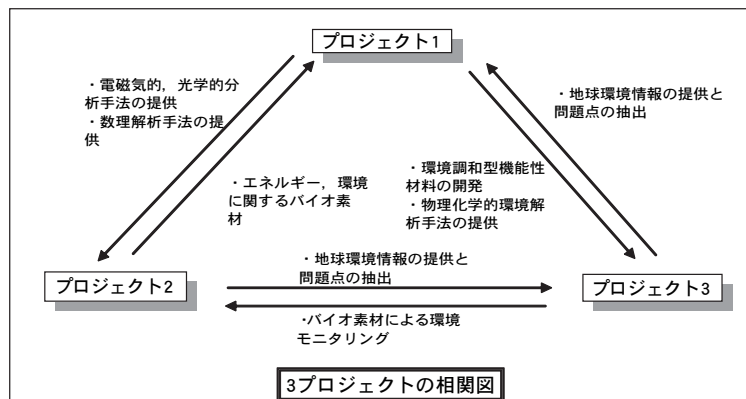
研究プロジェクト名

1. 先端的手法を用いた高度機能性材料の創製と研究
2. 物質科学的手法によるバイオマテリアルの創製と機能
3. エネルギー循環システムとしての地球環境変動の高精度解析手法の開発と応用

(1) 研究プロジェクトの目的・意義及び計画の概要

多様化する現代の基礎科学の世界において物質科学の果たす役割はきわめて大きく、広範囲にわたり、そのおのおので先端化している。特に現代の緊急課題であるエネルギー問題、環境問題などの解決への社会的期待と要求は大きく、物質科学の分野ではこれらに応えるために新素材開発や新エネルギー開発などが急務とされ、またこれらのエネルギーを利用する舞台となるわれわれの地球環境変動の解明も必要不可欠な研究要素となっている。

平成10年度、日本大学に設置された日本大学大学院総合基礎科学研究科では物質科学分野のなかでも、極端条件を用いた高度機能を有する新材料開発、燃料電池や太陽電池をはじめとする新エネルギー材料の開発評価、物質科学的手法によるバイオマテリアル（新素材）の開発評価、地球を物質循環システムとしてとらえたときの物質分析手法による地球環境変動の解明、などを目指したそれぞれオリジナリティの高いユニークな教育・研究が進められており、またこれからの発展が期待されている。本研究科では、これらの個別に行われてきた研究を相互に関連づけながら、また多角的な視点を持って進めていくことを目的としたプロジェクト型の研究体制の整備を行ってきたところ、平成12年度ハイテク・リサーチ・センター整備事業の選定をうけ、本格的にプロジェクト型研究を遂行していくことが可能となった。このように本事業では大学院総合基礎科学研究科の特徴を生かし、「先端的手法を用いた高度機能性材料の創製と研究」（プロジェクト1）、「物質科学的手法によるバイオマテリアルの創製と機能」（プロジェクト2）、「エネルギー循環システムとしての地球環境変動の高精度解析手法の開発と応用」（プロジェクト3）の3プロジェクトを柱とした生体材料から地球環境まで取り入れた物質科学的分野の新しい方向への研究が可能となった。3つのプロジェクト全体の最終目標は地球上で人類が永続的に生活していくための「エネルギー、生命、環境」に関する問題を物質科学的手法によって解決していくところにある。各プロジェクト相互には研究会の開催や装置の共同利用などを通し常時情報交換を行ってきた。



以下、に各プロジェクトの目的・意義及び概要を記す。

プロジェクト1 先端的手法を用いた高度機能性材料の創製と研究

高度機能性材料の研究は、現代社会にの大きな問題となっているエネルギー問題、環境問題等と密接に関連して多方面から注目されており、物質の性質から作製手法、評価手段にわたって基礎・応用の両面から精力的に進められている。本研究では超伝導材料や、燃料電池、太陽電池などの新エネルギー素子材料のほか、フォトメモリー用光学素子などに焦点を当て、1) 新しい手法を用いた高度機能性物質合成技術の確立、2) 高度機能性物質の評価方法の確立、3) 理論的評価と物質設計を目的とする。

プロジェクト2 物質科学的手法によるバイオマテリアル創製と機能

生体材料（素材）は、分子識別、情報変換、増幅等の高次機能をもつ。それらの機能を組織化することによって創製されるバイオマテリアルは、バイオリクター、創薬、医療、生体計測などに用いる新素材として多くの可能性を秘めている。本研究は、生体物質の特異的分子識別、情報変換、増幅機能を組織化するために、物質科学的手法に基づいて分子、遺伝子、細胞レベルでの研究を行い、新しいバイオマテリアルの創製を目指す。そのために、1) 分子、遺伝子、細胞レベルでのバイオ素材の基礎研究、2) 新規バイオマテリアルの構築とその構造の解明、3) 生体内の極微量素材を検出するためのセンシングシステムの創製、4) 新バイオ素材の有機化学的探索、5) バイオ素材及びマテリアルの画像解析法の開発を行い、それらの成果を相互に関連させ総合化することにより有用な新規バイオマテリアルの創製と高次機能の発現、評価を行う。具体的には、レセプター、遺伝子などの生体素子をバイオ及び人工マトリックスへ導入しシステム化を行い、分子識別能をもつバイオマテリアルとして構築することや代謝異常のマーカーとなる生体素材の探索と関連化合物の有機合成、疾患に関わるの酵素の遺伝子解析、生体素材を支持するマトリックスである細胞組織体の観察、生体卵母細胞の増殖、分化を制御する遺伝子の解析など計画に基づき、分子、遺伝子、蛋白質、細胞、組織レベルでのバイオマテリアルを探索し、それらを高機能マテリアルとして提案する。

本研究は、異なる分野からの物質科学的手法を基盤とする総合的アプローチによって、分子、遺伝子、細胞、生体組織レベルでマテリアルを設計し、組織化する。それらをバイオマテリアルとして活用する。新しいバイオマテリアルは、バイオリクター、バイオセンサー、ニューロコンピューター、創薬、医療診断への応用のみならず、基礎化学、生命科学などの学問分野への応用が期待される。

プロジェクト3 エネルギー循環システムとしての地球環境変動の高精度解析手法の開発と応用

気・水圏と地表の変化は大気・海洋のエネルギー・物質循環システムの中で起こるが、同時に地球表層や地下の物質循環によって制約される。この地球のエネルギー・物質循環システムの理解の中で地表における諸環境変動を捉え、そのメカニズムを総合的に解明する手法を開発し、応用を図る。このため、以下の研究を進めその成果を総合して、地球環境変動の高精度解析手法の評価を行いその応用を図る。

1) 日本と中国にまたがる大陸スケールで、最新の衛星データから得られる大量の環境情報に基づいて広域の環境モニタリングを行い、系統的・総合的なデータを背景に、この地域の気・水圏循環システムとその地表への影響を解析する手法を開発する。

2) 大気・海洋と陸水・表層堆積物との物質循環は、サブミクロンオーダーの微細粒子を含む碎屑物質、水、宇宙線生成核種やその他の主成分元素・微量元素、微化石等の時間・空間変動として堆積物中に記録される。これらの記録から様々な時間スケールでのエネルギー・物質循環と環境変動のメカニズムを高精度に解析する手法を開発する。

3) 地殻内部における環境変動、エネルギー・物質循環はマグマ活動に代表されるように、地球表層、さらに気・水圏にも大きな影響を与える。そのメカニズムは地下を構成する岩石の組成、組織や構造に反映された長い時間軸での記録の解析により初めて理解できるので、これらに基づいて地下における環境変動の仕組みを解明する手法を開発し応用を図る。

以上、3つのプロジェクトの主な研究者が同じキャンパスにあり、組織上のつながりも強化されたことから日常的な研究交流も盛んになり、各プロジェクト内はもとよりプロジェクト間または異なる専攻・学科間の共同研究体制もできつつある。たとえば分析機器のX線回折装置や走査型プローブ顕微鏡はプロジェクトの枠を越えて共同研究に供しており、また物理生命システム科学科と化学科の教員の間で生命科学の共通研究テーマが進行している。さらに、この事業選定を機会に規程を整備し、リサーチ・アシスタント(R・A)やポスト・ドクター(P・D)を積極的に採用した。加えて各研究グループでは多数の大学院生に研究への参画を促し、常に研究の活性化を図っている。

現在、優れた成果もいくつか出ており、学内のみならず産学官の共同研究を円滑に推進するコアの一つになることが期待されている。

(2) 研究組織

本事業では、3つのプロジェクトを相互に関連づけながら、多角的な視点を持って研究を推進するために統括管理責任者として、島方洗一大学院総合基礎科学研究科長を置き、その下に管理責任者の滝沢武男文理学部次長、更にその下に各プロジェクトごとの総括責任者(高橋博樹教授、菅原正雄教授、遠藤邦彦教授)を置いている。これによりプロジェクト間の積極的な連携が図られてきた。

プロジェクト1「先端的手法を用いた高度機能性材料の創製と研究」では、高度機能性材料開発として酸化物、化合物半導体などの物質合成や極端条件下での物質合成技術やレーザーアブレーションを利用したナノ結晶による新奇物性の開拓、高度機能性材料の物質評価として作製試料のX線による構造評価、SQUIDによる磁性の評価、光学的性質の評価、NMR・NQRによる電子状態の評価、熱分析、および高度機能性材料の理論解析を目的に高橋博樹を総括責任者として下記の研究者が役割分担して研究を行ってきた。

総括責任者	高橋博樹	極端条件を用いた材料開発と評価
共同研究者	望月章介	極端条件を用いた材料開発と評価
共同研究者	橋本拓也	高度機能を有する酸化物の研究とデバイスへの応用
共同研究者	滝沢武男	高度機能を有する半導体の研究とデバイスへの応用
共同研究者	浅地哲夫	有機無機複合材料における分子間相互作用の解明
共同研究者	藤森裕基	有機無機複合材料における分子間相互作用の解明
共同研究者	久保康則	固体内電子間相互作用の理論的解析
共同研究者	里子允敏	理論計算による分子設計
共同研究者	平本 尚	固体内電子間相互作用の理論的解析
共同研究者	石田 浩	固体表面の理論的解析
共同研究者	水野伸夫	物質間相互作用の理論的解析
共同研究者	鈴木俊夫	物質間相互作用の理論的解析

これらの研究グループは、定期的に研究成果発表会を行って相互評価し、研究の向上、効率化を目指している。プロジェクト1では理論解析グループと材料の開発グループにポスト・ドクター（P・D）を採用している。各研究グループは必要に応じて多数の大学院生に研究への参画を促し、常に研究の活性化と推進を図ってきた。

プロジェクト2「物質科学的手法によるバイオマテリアルの創製と機能」では、生体素材の分子、遺伝子、細胞レベルの研究を基に、将来の学術及び技術発展の基礎となる新規な高機能バイオマテリアルを創製することを目的に組織された。総括責任者を菅原正雄として、下記の研究者が役割分担して鋭意研究を行った。

総括責任者	菅原正雄	バイオセンシング材料の開発
共同研究者	石川 晃	バイオ材料の電子顕微鏡による観察
共同研究者	飯野熙彦	バイオ素材の遺伝子レベルでの解析
共同研究者	飯田 隆	バイオ素材の合成
共同研究者	斎藤 稔	機能評価のための画像処理法の開発
共同研究者	宮田昇平	バイオマテリアル創製のための遺伝子解析
共同研究者	矢田 智	バイオ素材の有機合成

これらの研究グループは、定期的に研究成果発表会を行って相互評価し、研究の向上、効率化を目指した。特に、菅原と斎藤グループはバイオセンシング材料の機能評価のための画像処理法について、飯田、矢田グループは胆汁酸の化学合成、飯野及び宮田グループはバイオ素子の遺伝子レベルでの機能解析の共同研究を進め、共著論文として公表した。各研究グループは必要に応じてRA他多数の大学院生に研究への参画を促し、常に研究の活性化と推進を図った。それにより若手の人材育成も行った。

プロジェクト3「エネルギー循環システムとしての地球環境変動の高精度解析手法の開発と応用」では、気水圏と地球表層の様々な物質の高精度解析に基づいて、日本から中国に至る東アジアの環境変動を大気、水圏、岩圏にわたって解析し、物質循環過程を解明する手法を確立することを目的として、遠藤邦彦を総括責任者として下記の研究者が役割分担して研究を行った。

総括責任者	遠藤邦彦	地球表層環境変動の高精度解析手法の開発
共同研究者	永井尚生	地球表層環境変動の高精度解析手法の開発
共同研究者	佐藤キエ子	地球表層環境変動の高精度解析手法の開発
共同研究者	小元久仁夫	地球表層環境変動の高精度解析手法の開発
共同研究者	中山裕則	環境情報に基づく地表・大気循環システムの解析手法の開発
共同研究者	野上道男	環境情報に基づく地表・大気循環システムの解析手法の開発
共同研究者	山川修治	環境情報に基づく地表・大気循環システムの解析手法の開発
共同研究者	小坂和夫	地下環境変動の解析手法の開発と応用
共同研究者	藁谷哲也	地下環境変動の解析手法の開発と応用

本プロジェクトは日本と中国における研究調査を中心に推進されるため、主として中国における現地調査におい

ては中国の下記研究機関の協力を得て行った。同時に中国の該当研究者との共同研究を推進し、研究成果のなかで現地に普及されるべきものについては、中国の専門雑誌に投稿を進めた。各グループはP・D, R・A他大学院生を含めて推進された。

(研究協力機関) 華東師範大学資源環境学院(上海市) 鄭 祥民教授
中国科学院測量与地球物理研究所(武漢市) 杜 耘助教授
中国科学院寒区乾区環境工程研究所(蘭州) Feng Qi 教授(蘭州大学兼任)
中国科学院新疆生態地理研究所(ウルムチ) Mu Guijin 教授

(3) 研究施設・設備等

本事業において購入した装置は研究者の所属する研究室に配置され、それらの施設を有効に活用して実施された。具体的には1号館(昭和12年度取得44.06m²)、5号館(昭和38年度取得245.00m²)、8号館(平成11年度取得866.47mm²)、動物実験室(昭和41年度取得20.05m²)、化学実験棟(昭和62年度取得186.99m²)を用いて行ってきた。研究設備の使用状況を以下に示す。

また主な研究装置・研究設備は以下の通りである。

プロジェクト1

1. SQUID マグネトメーター

日本カンタムデザイン, MPMS-XL7EL

使用目的: 物質の磁氣的性質の解析

通常の物質評価のみならず高圧力下, 強磁場下での測定にも使用

使用者数: 3名

平均稼働時間: 120時間/週

2. X線回折装置

リガク, XRD-SP

使用目的: 物質の特殊環境(高温ガス雰囲気制御下)下構造解析及び結晶構造同定

その他, 合成した単結晶, 粉末試料の結晶構造解析に使用

使用者数: 7名, プロジェクト3と共同で使用

平均稼働時間: 100時間/週

3. 広帯域フーリエ変換NMRスペクトロメーター

サムウェイ他, PROT3101MR

使用目的: 分子間相互作用・物質の電子状態の解析, 現時点では主に核四重極共鳴実験に使用

使用者数: 3名

平均稼働時間: 16時間/週

プロジェクト2

1. 全自動タンパク質一次構造解析システム

島津製作所 PPSQ-21A

- 使用目的：アミノ酸の配列解析
使用者数：2名
平均稼働時間：常時運転
2. **生体分取・精製装置**
アマシャムファルマシアバイオテック AKTA purifier
使用目的：生体試料の分取・精製
使用者数:2名
平均稼働時間：常時運転
3. **イメージング&画像処理システム**
浜松ホトニクス AQUA COSMOS レシオイメージングシステム
使用目的：細胞内カルシウム及び神経伝達物質イメージングの画像解析
使用者数：3名
稼働時間：30時間/週
4. **レーザー共焦点顕微鏡**
横川電機 CSU10
使用目的：生体微小空間の観察
使用者数：4名
平均稼働時間：5時間/週
5. **表面プラズモン共鳴装置**
ビアコア BIACORE2000 s
使用目的：生体物質相互作用の定量的観察
使用者数：3名
平均稼働時間：ほぼ常時運転
6. **高性能蛍光顕微鏡一式**
内訳 蛍光イメージアナライザー 日立ソフトウェアエンジニアリング HITACHI FMBIOII
落射蛍光顕微鏡 オリンパス光学工業 BX50-33-FLA-2
使用目的：性分化遺伝子の分析・解析
使用者数：2名
平均稼働時間：イメージアナライザー 3時間/日，蛍光顕微鏡 5時間/週
7. **超遠心機**
Beckman L-70K
使用目的：生体試料の精製
使用者数：2名
平均稼働時間：4時間/週
8. **電子顕微鏡（ガス雰囲気試料室装置装備）**
日本電子(株)製 JEM2000EX
使用目的：生体試料の構造解析
使用者数：2名
平均稼働時間：10時間/週

プロジェクト3

1. 走査型プローブ顕微鏡

島津製作所 SPM-9500J2Z
使用目的：微細表面組織の解析システム
使用者数：4名
平均稼働時間：12時間/週

2. レーザー粒度分析装置

島津製作所 SALD-3000Sz
使用目的：サブミクロンレベルの微細粒子の解析
使用者数：5名
平均稼働時間：16時間/週

3. 安定同位体比質量分析装置

MICROMASS ISO PRIME
使用目的：炭素同位体測定等の同位体測定
使用者数：5名
平均稼働時間：15時間/週

4. 多元素同時分析システム

島津製作所 ICPS-7500S
使用目的：高周波プラズマ発光分析
使用者数：4名
平均稼働時間：16時間/週

5. 高解像度画像出力装置

富士フィルム写真工業 PICTOROGRAPHY 3500
使用目的：画像データの高精度出力
使用者数：3名
平均稼働時間：10時間/週

(4) 研究成果の概要

本事業では大学院総合基礎科学研究科の特徴を生かし、「先端的手法を用いた高度機能性材料の創製と研究」（プロジェクト1）、「物質科学的手法によるバイオマテリアルの創製と機能」（プロジェクト2）、「エネルギー循環システムとしての地球環境変動の高精度解析手法の開発と応用」（プロジェクト3）の3プロジェクトを柱とした生体材料から地球環境まで取り入れた物質科学的分野の新しい方向への研究をプロジェクト内およびプロジェクト間で連携をとりながら進めてきた。以下に各プロジェクトによって得られた研究成果の概要と意義を記す。

プロジェクト1では、初年度は高度機能を有する物質合成、評価に関する装置の立ち上げと実験の開始、物質設計のための基礎データ収集をし、2年目以降は初年度に整備したシステムを利用した物質合成、評価が当初の年次進行計画である。主に、燃料電池、発光材料、超伝導材料、半導体、有機材料についての研究が進められ、合成、解析、評価が行われてきた。本事業によって得られた研究成果の概要と意義を以下に示す。

(物質合成)

(1) 燃料電池材料の開発と高温雰囲気制御X線回折システムの構築：

平成12年度はクリーンで高効率なエネルギー変換素子，固体酸化物型燃料電池に関係する酸化物材料を開発し評価するために，酸化物の結晶構造を高温・低温および各種ガス気流下で観測可能なX線回折システムの構築を行った。これを用いて燃料電池のインターコネクター材料として注目されている $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CrO}_3$ について -180°C から 300°C までの結晶構造を測定し，結晶構造相転移の存在を初めて明らかにした。

平成13，14年度はガス中の酸素分圧を測定するジルコニア酸素センサーをX線回折測定に設置して，各種酸素分圧下での結晶構造と機能性酸化物の酸素欠損量との相関を明らかに出来るようにした。測定対象とした物質は固体酸化物型燃料電池の新たな電解質として注目されている $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 系， $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 系，インターコネクターとして注目されている $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{CrO}_3$ 系 ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$) および熱膨張率制御材料として新たな用途が考えられている負の熱膨張を示す ZrW_2O_8 系である。特に $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ 系については還元膨張による破損防止のためには 600°C 以下での使用が望ましいこと， $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{CrO}_3$ 系 ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$) については相転移による破損防止のためには Ae として Sr の使用が望ましいことを明らかにした。平成13年度から引き続き $\text{Ce}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{2-\delta}$ 系 ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Sm}, \text{Y}$) の還元膨張を酸素分圧制御装置付き高温X線回折から明らかにし， Re の種類によらず酸素欠損量 δ の少ない組成と多い組成では相が異なり還元膨張挙動が異なることを明らかにした。また固体酸化物型燃料電池のカソード材料として高い電子伝導を持つ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ と高いイオン伝導を持つ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_3$ を複合化させ，両者の利点および熱膨張挙動を制御した複合体 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_3$ の作製に成功した。

平成15年度は実際に $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{O}_3$ を空気側電極， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ を固体電解質， Ni-YSZ を燃料極とした燃料電池を試作し，特性を解析した。空気側電極に本物質を使用したことにより，燃料電池作動温度を 800°C 程度まで低下させることに成功した。また $\text{La}_{1-x}\text{Ae}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 系 ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}$) について還元膨張挙動の測定を行った。本データと高温熱天秤による酸素不定比量測定の結果を組み合わせることにより， $\delta < 0.03$ では酸素欠損は理想溶液として近似できる挙動をとるが，それ以上では正則溶液として近似すべきであることを明らかに出来た。平成16年度は固体電解質として注目されている $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ について高温での結晶構造および組成による構造変化について初めて明らかにした。本物質の使用の際に問題となっている一次相転移による体積収縮は Sr あるいは Mg の置換固溶による構造制御により解消できることを明らかにした。また高温X線回折の結果のリートベルト解析を試み，結晶構造の正確な同定および相転移現象との相関解明に先鞭をつける実験データの提供を行うことができた。

(2) 発光素子としての化合物半導体の開発：

希土類元素 Ce や Eu を添加したアルカリ土類チオガレート化合物 CaGa_2S_4 ， SrGa_2S_4 は，フォノン放出を伴う青から緑色の幅広い発光を示す。また，高い発光効率を示し，その発光強度は，温度変化に対して安定であることから，青緑色領域の波長可変レーザー材料として有望視されている。現在の波長可変レーザーは， Ti 添加サファイアレーザーが代表的であるが，青緑色領域の光を得るためには，波長変換素子が必要である。さらに他の母体結晶をみても青緑領域での波長可変レーザーは存在しない。この化合物においてレーザー発振が観測されるならば，波長変換素子が不要な，今までにない青緑色領域のレーザー素子が実現できる。実際に， CaGa_2S_4 を母体として， Eu 添加による緑色領域での発振が，また， Dy 添加による中赤外領域での発振が報告されている。したがって， Ce 添加したアルカリ土類チオガレート化合物においてもレーザー発振の可能性が十分高いことが期待できる。レーザー材料に応用するためには，良質な単結晶が必要である。本研究では，良質な単結晶を作製し，その光学的特性を調べるために以下の実験を行った。

平成12年度では、単結晶作製を行うため、示差熱分析と粉末X線回折によってCaS-Ga₂S₃, SrS-Ga₂S₃系擬二元状態図を作成した。この結果、CaGa₂S₄, SrGa₂S₄は、調和融解することを確認した。また、どちらの状態図もGa₂S₃濃度が過剰な領域で共晶反応を示す。これらの結果から、融液からの単結晶作製が可能であること、また、Ga₂S₃を溶液として用いれば、実際の化合物の融点より低い温度から結晶成長させることが可能である。

平成13年度では、前年度のデータを基に単結晶作製を行った。出発原料にGa₂S₃を用いることで、その合成時の発熱反応と硫黄蒸気圧を抑えることができ、チオガレート化合物を合成できた。また、融液の最高温度、成長速度を様々に変え、良質な単結晶が得られる作製条件を調べた。その結果、融点近傍から単結晶成長を行うと結晶中の気泡は抑えられた。しかし、結晶性は作製条件に対して再現性がないことが問題点である。また、希土類元素Ceの添加量は、報告にある薄膜の場合にくらべ、10分の1の量しか入らず、Ceが過剰になると結晶性は急激に悪化した。

平成14年度は、光吸収スペクトルにより光学バンドギャップを求めた。また、発光スペクトルの温度変化を調べ、これらの結果からアルカリ土類チオガレート化合物中のCeイオンのエネルギー準位を決定した。

平成15年度はCe以外の希土類元素を添加した単結晶を作製した。とくにEuは、発光強度が強く、幅広い発光スペクトルを示す。また、アルカリ土類チオガレート化合物のアルカリ土類元素の位置を完全にEuで置換した化合物が存在する。Eu濃度が増加すると発光強度も増加すると考えられる。Ca_{1-x}Eu_xGa₂S₄ (0 ≤ x ≤ 1) 混晶が可能であるか状態図を作成し、この濃度領域で固溶体を形成することがわかった。発光スペクトルはx=0.25で最大をとることが分かった。

平成16年度はEuを添加したCaGa₂S₄の励起スペクトルとその温度変化を測定する。すでに室温では測定しており、この結果からEuの励起準位が3つ存在すると予想している。さらに温度変化を調べ、詳細に解析する予定である。

(3) 極端条件を用いた超伝導材料の開発：

平成12年度に新超伝導物質開発を目的としてダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置(DAC)を用いた高圧ガス圧力下での酸化物・窒化物合成システムとSQUIDを用いた生成物の磁気評価システムを構築し、平成13, 14年度にNb+NaNbNの直接反応、および酸化物超伝導体La₂CuO_{4+d}の過剰酸素取り込み反応について調べた。生成試料が微量であることから平成15, 16年度は微量試料の評価法の確立を行った。高圧合成の場合大気圧中に試料を取り出すことにより試料が変化する場合が多いので、DAC内で物質合成を行ったのち、DACから取り出すことなく、そのままの状態でもSQUIDを用いた磁気測定を行うシステムも構築した。当初の目標は80%達成している。微量試料の評価法を確立することにより、超高圧という極端条件を用いた新しい物質開発手法は完成する予定である。

(4) レーザーアブレーション法を利用した新しい光機能を有した物質の創製・探索：

近接場光学分野の進展に伴い、光誘起可逆現象を利用したナノサイエンス領域への光による情報の書き込み・消去が注目されているなか、平成12年度よりスパッタリング、レーザーアブレーション装置を立ち上げ、これによりEu₂O₃などの希土類金属酸化物の合成、可逆な光誘起物性変化を室温で安定に示す物質の探索を行い、可逆的光誘起フォトルミネッセンススペクトル変化現象を見出した。消去可能なフォトメモリー性を有した物質群(希土類金属酸化物Eu₂O₃, Sm₂O₃他)を発見するとともに、希土類金属酸化物とほかの金属酸化物(Al₂O₃, anatase TiO₂他)との複合体の界面効果を利用したフォトメモリー現象も見出した。平成15年度は超イオン導電体AgIと金属酸化物ナノ粒子(ZrO₂, ZnO, anatase TiO₂, SrTiO₃他)との複合体を作製し、レーザー光誘起スペクトル変化現象を研究し、これらについてエネルギー移動と酸素欠陥の生成と消滅に伴う消体を作製し、レーザー光誘起スペクトル変化現象を研究し、これらについてエネルギー移動と酸素欠陥の生成と消滅に伴う消去可能なフォトメモリー現象も見し

た。平成16年は光機能性物質や量子常誘電体として知られているSrTiO₃についてフォトルミネッセンス特性を研究し、内外の多くの研究者によって論文発表されてきた事の誤りを論文にて指摘した。ほかに、SrTiO₃-AgI複合体を作製して新しい光機能性を探索している。

(物性評価法の開発と物性研究)

(5) 強相関遷移金属酸化物の高圧下の物性研究：

電子相関効果の大きい銅酸化物 (La, Sr)₂CuO₄で1986年に高温超伝導が発見されて以来、新超伝導体の探索的研究が爆発的に進行し多数の新物質が報告されてきたが、これらの超伝導のメカニズムについてはまだ不明な点が多く、基礎、応用両面からの研究が続けられている。本研究では最近見出された強相関電子系遷移金属酸化物について圧力下で物性測定を行い基礎的性質について調べた。本研究グループでは高温超伝導体発見以来高圧下での物性測定を行い、Hg₂Ba₂Ca₂Cu₃O₈ (TC=134K)での圧力下での150Kを超えるTCの発見、圧力で誘起されたスピラダー系超伝導体Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁の発見など多くの成果を報告してきた。基礎的性質を明らかにすることにより今後の物質設計、デバイス応用への指針作りに寄与する。

1) 酸化物超伝導体の圧力効果

・銅酸化物超伝導体の中で唯一強磁性と超伝導が共存するRuSr₂GdCu₂O₈について、超伝導転移温度T_cと強磁性転移温度T_{Curie}の圧力効果を測定し、結果から強磁性の超伝導に及ぼす影響が大きいことを報告した。放射光利用による高圧X線回折実験で得られた結晶構造データを使用して解析を行った。磁気測定では平成12年度に導入したSQUIDマグネトメーターにダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置(DAC)を組み合わせ、10GPaまでの圧力範囲での磁化測定を可能とするシステムを確立した。

・銅酸化物超伝導体では銅原子サイトをNi, Znなどの遷移金属で置換するとキャリアの減少と超伝導の抑制が起こることが知られており、超伝導抑制のメカニズムを調べ、新超伝導体探索の指針を得るために、超伝導体Bi₂Sr₂Cu_{1-x}M_xO₆ (M=Ni, Zn)についてT_cの圧力効果を調べた。圧力を加えることでキャリアの増加が期待され、キャリアの補填によりTCの上昇が予想されたが、結果からは圧力でT_cは減少し、置換物質の超伝導抑制効果が増すことがわかった。

2) 絶縁体のスピラダー物質Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁は圧力により電気伝導率が上昇し、高圧下でのみ超伝導を示す物質である。同様のスピラダー構造を持つバナジウム酸化物Na_{0.31}Ca_{0.9}V₂O₅, Ca_{0.7}Li_{0.3}V₂O₅について超伝導の可能性を調べるため高圧下で電気抵抗測定を行った。1気圧では半導体的であった電気抵抗は圧力下で2桁程度減少したものの10GPaまでの範囲では金属化に到達しなかった。

3) 酸化物超伝導体(La, Sr)₂CuO₄と同じ結晶構造を持つ(La, Sr)₂NiO₄は電子構造も類似していることから精力的に超伝導の可能性が調べられてきた。本研究では、試料を合成し、圧力下で電気抵抗の測定を行った。電気抵抗は100 K以下で半導体的であり、高圧下で抵抗の減少は観測されたが金属化は観測できなかった。Sr濃度は現在のところ50%以下であり、今後Srの高濃度試料の合成を視野に入れて研究を継続する予定である。

4) 超伝導体として知られているY₂Ba₄Cu₇O_yのYをPrで全置換した物質(Pr247)は超伝導を示さないことが知られていたが、最近、還元処理を行うことにより超伝導を示すことが明らかになった。結晶構造、NMR測定からはCu-O二重鎖が超伝導発現の舞台となっていることが考えられている。Cu-O二重鎖による伝導は一次元的であり、これまでの銅酸化物とは超伝導のメカニズムが異なり、理論的には高圧下で強磁性を示すことが予想された。高圧下で磁化測定を行ったところ強磁性が確認され、この物質が一次元超伝導体であることを支持している。

5) デラフォサイト型構造を持つCuFeO₂は遷移金属元素が2次元三角格子層を形成する磁気フラストレーション系物質として知られており、約9Kと12Kで反強磁性転移を示す絶縁体である。高圧下での磁化測定では2つの反

強磁性転移温度が圧力で減少することが観測された。圧力誘起量子臨界点近傍ではU化合物やCe化合物で観測されているような新しいタイプの超伝導が見出される可能性があり、本研究においても圧力による反強磁性の消失にともない新しい物性が見えてくるのではないかと期待され高圧まで測定が行われた。現時点ではまだ臨界点に到達しておらず今後の測定に結果が期待される。また同様の結晶構造を持つCuCrO₂も低温で反強磁性を示すが、Crサイトを他の遷移金属元素で置換することにより伝導性が増すことがわかった。現在、高圧まで条件を拡大して磁気測定、電気抵抗測定を行っている。

(6) シリコン・ナノ微結晶（ポーラス・シリコン）の発光過程の研究：

シリコン・ナノ微結晶（ポーラス・シリコン）の発光過程を明らかにするため、平成12年度はポーラスシリコンの共鳴励起発光の研究を行った。共鳴励起することにより、特定のサイズのシリコン微粒子が選択的に励起され、バンドギャップと発光ピークの関係が明らかになる。光源としてチタンサファイアレーザーを用いた。励起エネルギーから0.2eVの高エネルギー領域までアンチストークス発光の詳細な測定を行った結果、この発光は、量子サイズ効果で拡大したシリコン微粒子のバンド構造の伝導帯の電子と価電子帯のホールの再結合によるものとして理解できることが分かった。

平成13年度は特にフォノンと結合したポーラスシリコン発光の選択則に注目した。バルクシリコン結晶は間接遷移型バンドギャップをもつ半導体で、1個のフォノンと結合した吸収、発光過程が観測される。この考えに基づいてポーラスシリコンの微結晶の共鳴励起発光スペクトルも解析を行うことができると報告されている。しかし、我々が観測したスペクトルは0個のフォノン結合した発光、1個のフォノン結合したフォノン発光、2個のフォノン結合したフォノン発光、3個のフォノン結合したフォノンと結合した発光がほとんど同じ遷移確率で起こることを示していた。この研究によってポーラスシリコンのナノ微結晶からの発光はナノ結晶の表面付近の発光中心における電子とホールの再結合によるもの結論づけることができた。

また、平成15年度にはアモルファスシリコンにおける電子の異常拡散について研究を行った。アモルファスシリコン（a-Si:H）のタイムオブフライ実験で観測される分散型過渡電流波形はこの物質では電子または正孔が異常拡散を起こすことを示している。この異常拡散は電子または正孔がホッピングによって、フラクタルゆらぎをもったバンドテイル局在状態を移動するものとして理解できることが分かった。さらに、発光のパワーロー減衰も異常拡散と関係し、同じホッピングモデルを用いて説明できることが分かった。

(7) ダイヤモンドCVD薄膜半導体の研究：

ダイヤモンドCVD薄膜のバンドギャップ近傍の電子状態の知見を得るため、光伝導の実験を行った。重水素放電管を光源として用い、分光器によって単色化し光電流スペクトルを測定した。気相成長で作成したダイヤモンドun-dope膜そしてB-dope膜について測定した。観測された光電流スペクトルにはダイヤモンドのエネルギーギャップに対応した5.5eV付近に光電流の鋭い立ち上がりがあった。さらに、un-dope膜そしてB-dope膜のいずれにも4.8eVに明確なステップがあることを発見した。

(8) 有機無機複合材料における分子間相互作用：

無機金属錯体と有機化合物とからなる複合体は、有機物質に新規な環境を与える可能性や無機金属錯体の空間配列についての低次元化の可能性等を提供する場として注目され、新しい機能性の発現が期待される。このような複合体における構成分子間の相互作用に関する知見は、物性の理解に欠くことができない。

1) アンモニウム塩における分子間相互作用（平成12年度）：イオン等原子団の運動の励起にともなって分子間相

相互作用がどの程度変化するかについて基礎的な知見を得ることを目的とした。NH₄ICl₂結晶について、アンモニウムイオンの分子運動の励起にともなって、対アニオンであるICl₂⁻イオンの電子状態が著しく温度変化することを塩素核四極共鳴の共鳴周波数の温度変化より見出した。イオン間の水素結合切断に要するエネルギーが温度に換算して約700 Kであると決定した。

2) 臭素吸着による混合原子価錯体の電子状態変化及びピリジニウム塩の構造相転移に関する熱力学的研究(平成13年度):ハロゲン架橋混合原子価錯体では、金属イオンの一次元鎖が大きな有機配位子によって周囲から隔離されている。この一次元鎖上を励起原子価状態が拡散することが予想されている。[Pd(chxn)₂][PdBr₂(chxn)₂]Br₄について、過剰なBr₂吸着による電子状態の変化をESRスペクトル強度の温度変化ならびに¹H NMRの磁化回復過程の測定から検討した。Br₂吸着により金属一次元鎖の中性ソリトンが荷電ソリトンに変わることが予想された。精密熱容量測定および誘電率測定により(PyH)AuX₄(X=Br, Cl)におけるピリジニウムイオンの配向の秩序化過程に関する知見を得た。¹H NMR, ³⁵Cl NQRの知見と併せて、配向間のエネルギー差が温度変化することを定量的に予想した。

3) 層状ペロブスカイト型化合物の相転移(平成14年度):¹H, ²H, ¹³C NMRおよび³⁵Cl NQRを用いて層状ペロブスカイト型化合物の構造相転移と有機分子イオンの運動状態の相関についての水素結合にもたらされた変化が、有機分子イオンの電子状態や結晶構造相転移、あるいは無機層の二次元性に由来する磁性の二次元性等にどのように影響するかについて検討した。クロロアニリニウムイオン層で隔てられた銅錯イオンの二次元配列を有する層状ペロブスカイトでは、磁氣的秩序状態が磁気共鳴で通常用いられる高周波磁場で擾乱され、容易に破壊される現象が見出された。

4) ピリジンN-オキサイドと塩化金酸との錯体の構造と物性(平成15年度):ピリジンN-オキサイド等の中性Lewis塩基のプロトン付加体には単量体のほかに水素イオンによって二つの塩基が架橋された構造をもつものがある。また、テトラクロロ金酸イオンAuCl₄⁻は結晶中でのAuの配位数が6となるようなイオン間相互作用を有する場合がしばしば見られる。このためピリジンN-オキサイドと塩化金酸との錯体には様々な組成のものがあることを単結晶X線構造解析により明らかにした。この研究では、水素イオンを重水素イオンに置換することによって二量体イオンの分子構造が変化するだけでなく、結晶中のイオンのパッキングが変化して全く異なる結晶構造が得られる例を見出した。このことは同位体置換によって分子間相互作用を著しく変え得ることを示唆する。

5) ピリジンN-オキサイドと塩化金酸の1:1錯体の不整合相転移(平成16年度):単量体型のピリジンN-オキサイドプロトン付加体は結晶中でしばしば配向ディスオーダーを示す。この分子イオンの配向の秩序・無秩序に関係した構造相転移を見出し、その分子運動を¹H NMR, ³⁵Cl NQRのスピン格子緩和時間の測定から議論した。[(PyO)D][AuCl₄]では、熱容量測定ならびに³⁵Cl NQR測定の結果から予想して、正常-不整合-整合相転移系列と思われる相転移系列が見出され注目される。

(9) 有機-無機ハイブリッド化合物の研究:

有機-無機ハイブリッド化合物はこれまでの有機物・無機物には無い新たな機能を有する可能性のある化合物として注目を集めている。新機能を有する材料を物理・化学的に評価するためには、従来の評価法では解析できなくなるのは当然である。そこで新機能・物性を有する可能性のあるハイブリッド化合物を合成し、その基礎的評価法の開発を目的として研究を行った。プロジェクト開始当初の平成12~13年度は、新機能を評価するために、熱容量に関する新しい基礎物性評価法の開発を開始した。合成した化合物において新物性は出現しなかったが、平成14年度には四臭化金(III)酸ピリジニウム結晶の精密熱容量測定から、ピリジニウムイオンの秩序化が相転移とショットキー型過程の中間的過程を通じて進行することを見出し、その後、理論的解明に成功した。

(理論的解析)

(10) フラーレン分子の電子状態：

平成12年度から平成13年度にかけて、分子素子の例としてアルカリ金属により修飾されたフルーレン分子の電子状態について調べた。フルーレン分子は、電荷の入出力制御のできるコンデンサー素子として分子回路に用いられる可能性があり、修飾子によるフルーレンの電子状態変化を調べた。質量スペクトル、光電子スペクトルの実験からフルーレン表面上のアルカリ原子吸着構造が推測されていたが、安定構造を実験で決めるのは難しいので、第1原理計算により安定構造を調べた。 $Mx\text{C}_{60}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) について密度汎関数法構造最適化計算を行い、アルカリ原子の種類による吸着の性質の違いを明らかにし、これらの結果を、2002年 *Eur.Phys.J.D* に論文として発表した。

平成14年度には分子素子の力学的・電気的性質の計算を行った。 $\text{Na}x\text{C}_{60}$ の電気双極子モーメントを測定する実験が行なわれ、報告がなされた。我々は、実験温度が高く、ナトリウムクラスターは C_{60} 上で運動している可能性が高いと推測し、前年までの電子状態計算に基づき、 Na 原子クラスターが独立ではなく、アルカリ金属が相互作用し、お互いに連携して運動しているモデルを考え、電気双極子モーメント温度変化実験結果を説明した。これらの結果は、2003年 *Trans. Material Research Society of Japan* に論文として発表した。

(11) 遷移金属クラスターの安定構造と磁性：

平成12年度から13年度には遷移金属クラスターの安定構造と磁性の性質について研究をした。磁性の研究を進めるにあたり、密度汎関数法による第1原理計算から、3d多重項状態エネルギーを求め、実験値と比較検討を行った。現在、用いられている種々の密度汎関数ポテンシャルにより求めたが、d電子の電子相関相互作用を大きく見積もりする傾向のあることが分かり、必ずしも実験値との一致はよくなかった。そのために、平成14年度から16年度にかけて、密度汎関数法の問題点を探るために、Optimized Effective Potential法の検討を行った。OEP法により、遷移金属原子の種々の多重項電子状態を定量的に求められるポテンシャル構築を検討した結果、これまでの密度汎関数ポテンシャルでは取り入れられていない、全エネルギーに運動量演算子、スピン演算子などを含んだポテンシャルが必要であることを見出した。従来の $X\alpha$ 、B88などの密度汎関数ポテンシャルは、3d遷移金属原子の平均電子配置のエネルギーに対し、0.1a.u.程度の違いで有効である。しかし、OEPに比べると、エネルギー密度は一桁異なり、ポテンシャルに関しては、原子核近傍や、遠方で定性的にも違いがあることが分かった。また、遷移金属原子の3d多重項状態に対してOEPポテンシャルを求めた結果、多重項状態のエネルギーを正しく得るために、密度汎関数ポテンシャルは、d軌道のスピン演算子・軌道角運動量演算子を含めた形で記述しなければならないことが分かった。OEP法による有効ポテンシャルをすべての遷移金属原子の3d多重項状態について調べ、以上の結果を2004年 *J. of Physics B* に論文として発表した。

最近、スピンの向きの情報を利用するナノデバイスも研究されている。電子状態の計算として密度汎関数法が有力な方法であるが、このような系に対して適用が難しかった。しかし、我々の方法が完成すると、軌道角運動量、スピン角運動量などを取り入れて、定量的に電子状態計算が可能になり、ナノ錯体・遷移金属化合物の構造相転移、光スピン高スピン・低スピン相転移など多彩な性質を持つ物質の電子状態を理論的に調べることが、可能になると考えている。また、p, d軌道だけでなくf軌道の多重項計算に使えるよう拡張したポテンシャルを作る予定である。

(12) 遷移金属の磁気コンプトンプロファイルと電子相関：

3d-遷移金属中の電子は局在性を持つ3d-電子と比較的自由電子的なsp-電子が混在し、電子気体モデルが適用できない多電子系である。そこで、これらの電子間相互作用(電子相関)のモデル化は非常に困難である。ここでは平成12年度より第一原理による取り扱いとして有力視されるGW-近似を採用し、原子の基底状態の電子配置と

して3d54s1を取るCrについて、その金属中の電子相関効果を評価した。基礎となる電子状態はFLAPW法から求め、GWを取り込むことでCrのコンプトン・プロファイルによる運動量分布 $J(pz)$ がどのように影響を受けるかをFLAPW法によるLDAを基準にして調べた。その結果、 pz の典型的な3方向 $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ で観測される $J(pz)$ の特徴をリーズナブルに再現することが示された。

平成13年度は遷移金属の中で局在性の緩い4d-系と3d-系を比較のために選び、電子相関の様相を調べてみた。3d-系としてV、4d-系としてNbを選んだ。これらの $J(pz)$ の観測値とLDAとの差は $pz > 1a.u.$ でVの場合、顕著に見られる。GWの適用によりsp-的電子に起因する $pz < 1a.u.$ での観測値は両者ともかなり再現されたが、 $pz > 1a.u.$ に見られるVの顕著な差は有意に小さくは出来なかった。

平成14年度は3d-遷移金属・合金fcc-Ni、fcc-Fe0.5Ni0.5とhcp-Coの磁気運動量分布 $J_{mag}(pz)$ をLDA内で系統的に調べた。3d価電子数から見るとfcc-Fe0.5Ni0.5はfcc-Coに相当する。NiのMajority-spinバンドはd-電子5個、Minority-spinバンドはd-電子4個と概算され、Minority-spinバンドのd-holeが相関効果を強くすることが示唆されている。この特徴が $J_{mag}(pz)$ を評価することでどの程度解明できるかがポイントになる。結果として、LDAによるNiのMinority-spinバンドの第5番目の結果が悪く、 $J_{mag}(pz)$ の観測値との顕著な相違に繋がっていることが示された。

平成15年度は強磁性Niの磁気運動量分布 $J_{mag}(pz)$ に見られるLDAと観測結果の相違をFLAPW法をベースにしたGW近似により評価した。GWを考慮するとd-バンドがかなり狭くなる。特にこの影響がMinority-spinバンドに現れ、LDAで見られた第5番目の電子状態による $J_{mag}(pz)$ への顕著な寄与が小さくなり、LDAで特徴的に見られたウムクラップに起因したピーク構造が有意に弱くなった。

平成16年度は価電子配置3d104s1を取る貴金属Cuの電子相関効果をGW近似により評価し、観測された $J(pz)$ との比較からその有効性を調べた。この系ではd-状態にホールがなく、ホール間の相関はないため、GW近似が良く成り立つことが推測される。実際、GWによる動的遮蔽効果はd-バンドの局在性を強くするとともにバンド全体を狭くし観測された $J(pz)$ を非常に良く再現することが示された。

以上、ここ5年間に亘って遷移金属の電子相関効果をGW近似による第一原理計算により系統的に調べてきたが、sp-電子については有効に働くことを指摘することができ、d-電子についてもその有効な部分と限界を明らかにすることができた。この成果は今後LDA+Uとの関係を吟味しながら、強相関系の第一原理的な研究に生かしていくつもりである。

(13) 固体表面の理論的解析：

固体表面や界面を用いたナノスケール電子デバイスの開発が盛んになりつつある。本研究の目的は、第一原理の電子構造計算を用いて、これら新材料の物性を調べることである。まず各年度の成果をまとめると、

1) 平成12年度は、線形化補強平面波(LAPW)基底関数とGreen関数法の一つであるエムベディング法を組合せて、密度汎関数法(LSDA)の範囲内で、半無限結晶の電子構造を第一原理から計算するプログラムを開発した。

2) 平成13年度は、MRAM等のトンネル磁気抵抗を利用した電子デバイスの解析を目指し、エムベディング法を用いて一電子波動関数の転送行列を計算する手法を開発した。これを用いて遷移金属や半導体の複素エネルギーバンド構造を計算した。

3) 平成14年度は、エムベディング法を用いてLandauer公式を書き直すことにより、磁性体/絶縁体/磁性体など界面サンドイッチ構造における電子トンネル伝導度を、効率的に計算する手法を開発した。これを用いてCu/Co/Cu(001)遷移金属界面でのトンネル電子伝導度を調べた。またMPIを用いて、半無限結晶表面Green関数計算プログラムを並列化した。

4) 平成15年度は、このトンネル電流計算法を電界放出に応用して、貴金属電極表面 (Cu, Au) から真空への電子トンネル電流の、電場強度依存性、結晶面依存性を明らかにした。この際、Landauer公式には含まれない表面局在状態からのトンネル電流を、共鳴準位の幅から計算して、バルク状態からのトンネル電流の寄与を比較した。本計算は、ジェリウム模型以外の電極表面からの最初の第一原理の電界放出計算である。また半無限結晶表面Green関数計算プログラムに交換相関ポテンシャルに関する一般化勾配近似 (GGA) を取り入れた。

5) 平成16年度は、表面局在準位からのトンネル電流を効率的に計算する式をエムベディング法から導出し、これにバルク状態からのトンネル電流の寄与であるLandauer公式を加えることにより、全トンネル電流に対する新公式を導いた。またトンネル電流に関するBardeenの式をエムベディング法で書き直し、これとLandauer公式、我々の新公式との関係を明らかにした。

現在、固体表面の電子構造計算が数多く行われているが、殆どの場合、表面は10原子層程度の薄膜で近似される。一方、表面局在状態・共鳴状態や、電気伝導を支配するフェルミ面近傍の連続エネルギースペクトルを正確に記述するためには半無限系を扱う必要がある。本研究で開発されたエムベディング法とLAPW基底を組み合わせたGreen関数計算プログラムは、半無限遷移金属表面を扱える、現在、国内唯一の方法である。最近、電界放出を応用した次世代平面ディスプレイの開発が進んでいる。また遷移金属、遷移金属酸化物のスピン、軌道自由度を応用した電子デバイスがスピントロニクス、オービトロニクスとして注目を集めている。我々は本研究で、貴金属電極表面からの電界放出や、代表的なMRAM系であるFe/MgO/Feトンネル接合の伝導度を計算したが、今後もこれら電子デバイスの理論解析を行いたい。ただし遷移金属酸化物など強電子相関系においては、密度汎関数法による電子構造の記述は破綻する。今後、LDA+U、LDA+動的平均場理論 (DMFT) など強相関系の電子構造を記述する方法を取り入れたい。またをGW近似用いて固体表面の電子励起をより正確に記述することも考えたい。

(14) 準結晶の電子状態に対するシミュレーション計算：

準結晶等の空間的に準周期的な構造を持つ物質中での電子状態・電子過程に対する次元性の効果・電子間相互作用の効果等を明らかにすることを目的として、計算機シミュレーションを中心とする手法により研究を行った。

平成12年度には、1次元準周期系 (特に、Fibonacci列格子) での電子量子拡散に対する電子間相互作用の効果を探るために、平均場近似の範囲で電子間相互作用の効果を取り入れたポテンシャル中での1電子の量子拡散の数値実験を行い、電子間相互作用があっても異常量子拡散 ($\langle \Delta x^2 \rangle \propto t^\gamma$) が見られ指数 γ が相互作用強度に弱く依存すること等を明らかにした。準周期系の理論的研究で確実な結果が知られているのは、1次元Fibonacci系等の特殊の場合にはほぼ限定されていて、現実的な準周期系の性質について明らかになっているとは言い難いことを踏まえて、平成13年度からは、2、3次元まで含むやや一般的な準周期的モデル上での電子間相互作用の効果まで含む電子ダイナミクスの計算機シミュレーションを実行上での電子間相互作用の効果まで含む電子ダイナミクスの計算機シミュレーションを実行できるコードを開発とそれを用いた数値実験に取り組んだ。

平成13年度には、2次元準周期格子上での量子電子拡散の計算機シミュレーションプログラムの開発を行った。

平成14年度には、前年度に開発したプログラムをいくつかの2次元準周期系に適用し、特に第2近接格子点間ホッピングまであるペンローズ格子では1次元の場合と類似した異常量子拡散が出現することを見いだした。さらに、電子間相互作用まで含むモデルに対する計算を開始した。

平成15年度は、前年度からの2次元準周期系での量子拡散に対する電子間相互作用の効果に関する数値実験を継続したが、信頼できるデータを得るためにはさらに大きいシステムサイズでのシミュレーションが必要であることが判明し完全に信頼できる結論を得ることができなかった。一方、この研究のために開発した偏微分方程式数値シミュレーションコードの一部が他の応用 (PDPセル中の放電のシミュレーション) に有用であることがわかり、そ

れに適用するためのプログラムの改良を行った。

平成16年度には、2次元準周期系の量子拡散の数値実験をより大きいサイズで実行できるための計算方法の改良に取り組むとともに、PDPセルのシミュレーションを開始しプログラム・計算手法がこの系に対して極めて有効であることを実証した。

(15) プラズマ型中性子源における高エネルギーイオンと中性子フラックスのシミュレーション計算：

DT核融合炉において発生する高エネルギー中性子の照射による炉材料試験のための中性子源の条件を調べることを目的とする。本研究ではミラー装置を用いたプラズマ型中性子源について、Fokker-Planckシミュレーションにより計算を行い以下の成果が得られた。

1) ターゲットプラズマとNBIによる高エネルギーイオンから成る2成分プラズマモデルを考え、ターゲットプラズマと高エネルギーイオンの密度と温度の時間変化と発生する中性子フラックスを計算し、約 2MW/m^2 の中性子フラックスを得るための条件を調べた。

2) DTプラズマではNBIによる高速イオンの他にDT反応によるアルファ粒子も生成され、プラズマに影響をおよぼす可能性がある。そこで、高速イオンとアルファ粒子について計算を行った。その結果、現在考えている条件ではアルファ粒子の密度は低く、その影響は小さいが、プラズマの電子温度が高くなると無視できなくなる可能性があることがわかった。

3) ミラー型中性子源ではNBIにより高速イオンを生成するとき、NBIを斜め入射しスロッシングイオン分布を作ること考えている。そこで、入射角度と中性子フラックスとの関係を調べたが、その影響は小さいことがわかった。

4) ミラー装置に閉じこめられたプラズマはロスコーン分布となり、その速度分布の非等方正により不安定波を励起する可能性がある。そこで、高速イオンとアルファ粒子による波の成長率を計算した。そして、高速イオンによる成長率ははるかに大きいことがわかった。

5) これまでのシミュレーションを検討し、 2MW/m^2 クラスの中性子フラックスを持つミラー型中性子源に対するプラズマパラメーターの最適条件を示した。

ターゲットプラズマと高速イオンの2成分プラズマに対するシミュレーションコード作成し計算を行った。ここで、ミラー装置に特有な電子エネルギーの異常損失の効果を人工的に入れたが、物理的な検討ができればより完成度の高いものになるであろう。また、不安定波としてはAlfven波を考えたが、ミラー装置におけるものとしてDCLC不安定性も検討する必要がある。

(16) 核内相互作用と原子核の磁気モーメント：

最近、 π 中間子等の交換に起因するスピン・アイソスピン依存型の力の核内での重要な役割が新たに明らかになってきている。この力のためにこれまでの魔法数 $N=8, 20$ は不安定核では魔法数ではなくなり $N=6, 16, 34$ が新たな魔法数の可能性を持ってくると考えられた。

平成12年度は崩壊線近傍核 ^{11}Li , ^{12}Be , ^{13}O において低励起エネルギー領域で電気双極子遷移強度が増大することを示した。これは崩壊線近傍での殻構造の変化を示し、崩壊線近傍では $N=8, Z=8$ はもはや魔法数ではないことが確立した。

平成13年度には ^{24}O の構造を粒子-振動結合模型で研究し、 $N=16$ が新しい魔法数である可能性を指摘し、平成14年度にはC同位体の変形と電気双極子遷移強度、電気四重極モーメント、磁気モーメントの中性子数依存性について研究し、モーメントと変形の明確な関係を示した。

平成15年度は新しい魔法数の出現において重要な役割をしている核内のスピン・アイソスピン依存力のために現れる核構造の新しい局面を、p殻核のガモフ・テラー遷移、磁気モーメント、 μ 捕獲反応を調べることによって研究した。その結果、中間結合による遷移の減少効果が緩和される場合があり、特に磁気モーメントにおいて実験との整合性が系統的に著しく改善されることがわかった。

また平成16年度にはC同位体の電気四重極遷移強度が中性子数の増加と共に減少することを示し、観測の傾向を説明できたが、特に16Cでの異常に小さい実験値を説明するには至っていない。中性子過剰核の性質のより定量的な説明を行うことが残された問題であり、安定核と崩壊線近傍核両方を統一的に記述する相互作用やモデルを探ることが今後の課題である。不安定核ビーム実験のさらなる進展に伴い、天体現象との関連も研究の発展の可能な一方向として期待される。

(17) 原子核のガモフ・テラー状態とニュートリノ-原子核反応：

ニュートリノを含む原子核反応を調べるためにガモフ・テラーおよびスピン双極子強度の研究が行われている。平成12年度にはガモフ・テラー状態の強度における減少と分散の効果を調べ、ガモフ・テラー遷移における Δ -空孔励起の寄与は10-20%程度で大きくないことを示し、平成14年度はガモフ・テラー、スピン双極子モードの研究を進展させ、208Pbを標的とするニュートリノ反応の研究を行ない、加速器および超新星からのニュートリノによる反応横断面積を評価した。平成15年度はニュートリノ-原子核反応における核構造、特にガモフ・テラー遷移強度の分散の効果の重要性を指摘した。

<優れた成果があがった点>

高度機能性材料の研究は独自の指針や新手法による新物質合成、物性測定による物質評価法の開拓、最新の理論を駆使した解析手法の開発などにより進歩してきた。本研究では固体酸化物型燃料電池の使用条件下でのX線回折が可能となったため、材料選択指針が立て易くなり、実際に新たなタイプの燃料電池の作製に成功し、化学熱力学と材料工学の相関を明確にでき、学術的にも価値の高いデータを得ることができた。また、青緑色領域の波長可変レーザー材料として有望視されている化合物半導体の良質単結晶が合成され、基礎物性の測定が行われた。希土類酸化物では消去可能なフォトメモリー性を有した物質群(希土類金属酸化物Eu₂O₃, Sm₂O₃他)を発見するとともに、希土類金属酸化物とほかの金属酸化物(Al₂O₃, anatase TiO₂他)との複合体の界面効果を利用したフォトメモリー現象も発見した。他に、超イオン導電体AgIと金属酸化物ナノ粒子(ZrO₂, ZnO, anatase TiO₂, SrTiO₃他)との複合体を作製し、エネルギー移動と酸素欠陥の生成と消滅に伴うフォトメモリー現象も発見した。物質合成手法としては超高压下での合成手法の開発が挙げられる。

物性測定では高压下の物性測定システムが確立され、スピンラダー系超伝導体、強磁性共存型超伝導体Ru1212、新しい一次元超伝導体Pr247などの新しい範疇の超伝導体が高压下で詳しく調べられそれぞれ重要な知見が得られている。また、ポーラスシリコンの発光現象についての理解が深められたのも大きな成果の一つである。有機無機複合材料では原子団の運動状態の変化や一部の同位体置換が分子間相互作用に顕著な変化を及ぼ得ることを明らかにし、有機分子層によって大きく隔てられた二次元磁性体では、磁氣的秩序状態が高周波磁場によって容易に破壊される程、磁気異方性が小さい磁性体を実現されることがわかった。また[(PyO)D][AuCl₄]において、ピリジンN-オキサイドプロトン付加体の配向の秩序・無秩序に関連すると予想される正常-不整合-整合相転移系列と予想される相転移系列を見出した。これは無機錯イオンとの塩とすることにより、有機分子イオンの特異な配列が実現されたことと関係があるものと思われる。また、このような系の研究は、電極材料や気体吸蔵材料の基礎研究として重要である。四臭化金(Ⅲ)酸ピリジニウム結晶において見出されたピリジニウムイオンの秩序化過程は四塩

化金(Ⅲ)酸ピリジニウム結晶においても見出され。この秩序化過程を我々は擬ショットキー型秩序化過程と命名した。熱測定データを基に得られた定量的解析結果を用いると、核磁気共鳴で観測された水素核の二次モーメントの特異な温度依存性をも説明することができた。

理論的解析では、密度汎関数法の範囲の第一原理電子状態計算により半無限の結晶表面の電子構造計算を可能とし、フラーレンのアルカリ金属原子の吸着や遷移金属クラスターの安定構造と磁性について解析することができた。また、電子相関効果の強い系に対する理論計算として密度汎関数法を基礎として電子状態を計算できるGW近似が遷移金属元素に適用し、コンプトン散乱実験結果と比較検討を行った。最近、第一原理の電子構造計算から固体表面や界面を用いたナノスケール電子デバイスに応用される新材料の物性を調べることが盛んに行われているが、本研究で開発されたエムベディング法とLAPW基底を組み合わせたGreen関数計算プログラムは半無限遷移金属表面を扱える、コードがPDPセルのシミュレーション等の応用技術的に重要な研究・開発に利用できることがわかり、今後その面での成果が期待されている。

<問題点>

従来、高温X線回折ではBragg角の正確性が乏しいと言われていたが、固体酸化物型燃料電池の高温使用条件下でのX線回折の成果では、熱膨張などによる試料ホルダーのゆがみの補正に成功し、室温用のX線回折測定との比較により、正確かつ熱分析と合致するデータを得ることが出来た。希土類酸化物のフォトメモリー材料ではメモリーに要する時間がかかるため、高速化するためにフォトメモリー現象のダイナミクスの研究を計画している。高压合成法の開発では、生成試料がごく微量でありX線および磁化の測定は可能であるが、電気抵抗測定の難易度が高く簡易な方法によるルーチン化が期待される。有機無機ハイブリッドでは[(PyO)D][AuCl₄]結晶の不整合相転移で不整合相を与える原因となっている原子変位が何であるのか明らかにしなければならない。この目的には²H NMRスペクトルの線形を調べるのが有用と予想される。本事業で購入したNMR分光計は広幅の²H NMRスペクトルを完全に励起するには高周波出力が十分ではないので、磁場を段階的に掃引してスペクトルの全容を測定する計画である。本プロジェクトで見出した擬ショットキー型秩序化過程は、二準位間のエネルギー差が温度に依存して連続的に変化する現象であり、その解析には物性測定を広い温度域において行う必要がある。また定量的解析を行うためには精密熱容量測定が重要であり、結晶構造解析も行う必要がある等、実験的難易度が高い。そのため擬ショットキー型秩序化過程を検出するためのより簡易の実験法の開発が期待される。最近、スピンの向きの情報を利用するナノデバイスも研究されている。電子状態の計算として密度汎関数法が有力な方法であるが。このような系に対して適用が難しい。しかし、本研究で開発している方法が完成すると、軌道角運動量、スピン角運動量などを取り入れて、定量的に電子状態計算が可能になり、ナノ錯体・遷移金属化合物の構造相転移、序化過程を検出するためのより簡易の実験法の開発が期待される。最近、スピンの向きの情報を利用するナノデバイスも研究されている。電子状態の計算として密度汎関数法が有力な方法であるが。このような系に対して適用が難しい。しかし、本研究で開発している方法が完成すると、軌道角運動量、スピン角運動量などを取り入れて、定量的に電子状態計算が可能になり、ナノ錯体・遷移金属化合物の構造相転移、光スピン高スピン・低スピン相転移など多彩な性質を持つ物質の電子状態を理論的に調べることが、可能になると考えている。また、p、d軌道だけでなくf軌道の多重項計算に使えるよう拡張したポテンシャルを作る予定である。また、遷移金属酸化物など強電子相関系においては、密度汎関数法による電子構造の記述は破綻するため、今後、LDA+U、LDA+動的平均場理論(DMFT)など強相関系の電子構造を記述する方法を取り入れこれらの物質の理論解析を進める予定である。またをGW近似を用いて固体表面の電子励起をより正確に記述することも計画している。

<評価体制>

個々の研究者の研究成果は主に審査体制の整った学術雑誌に公表，専門分野の研究者からの評価を受けた。さらに，各年度末に全プロジェクトの研究者が参加し，外部からも研究者を招いて公開研究発表会を開催したほか，研究成果報告書を作成して，学外研究機関に配布したほか，研究員相互び他のプロジェクト間での評価を行った。

また，平成14年度には学内（法人内）での監査チームにより，プロジェクトの研究内容，進捗状況，研究費の使用状況等について，厳格な監査を受けた。

<研究期間終了後の展望>

本ハイテク・リサーチ・センター事業によって数多くの成果が得られ，それらは既に公表済みか，公表準備中である。本プロジェクトの終了後も，得られた成果の蓄積を基に高度機能性材料の研究を継続する。特にプロジェクト3では，地球規模の物質循環という視点から地球環境変動の解析および解析手法の開発を行い，プロジェクト1ではエネルギー材料である燃料電池や省エネルギー材料となる超伝導材料など環境に優しい材料の開発を進めてきたことから，未来社会の我々の生活に直接関係するエネルギー，地球環境問題をテーマとして，プロジェクト1と3で本事業の継続を申請する予定である。研究方針としては以下の3点を考えている。

- 1) 異常気象，自然災害，水質，土壌，特定微粒子の分布など太陽エネルギーの地球環境に及ぼす影響のモニタリングを行い，地球環境変動の予測を行う。
- 2) 炭酸ガス排出節減などの環境保全を考慮したクリーンなエネルギーを有効に利用するため，太陽エネルギーを利用する熱電素子太陽電池や，水素を資源化する光触媒材料，水素を資源とする燃料電池材料などの材料開発を行う。また省エネルギー材料として超伝導材料の開発を行う。
- 3) 地球環境保全のため，有害物質を使用しない機能性材料の開発，省資源材料の開発，高レベル放射性廃棄物の長期地下保存のための地下環境の解明を行う。

この継続プロジェクトは太陽エネルギーに基づく地球環境変動とエネルギー問題について地球科学的視点と物質科学的視点を有機的に連携させ研究を進めるところに特徴がある。気・水・地圏にわたる地球環境モニタリングの最新成果を共有し，物質科学の手法として環境保全のために適切なものを検討する体制のもとに，エネルギー関係材料や環境に優しい材料について新規物質の開発を進める。また，物質科学の手法を環境解析に応用することで新規な環境解析手法を開拓する。

このプロジェクトにより異常気象や温暖化現象をはじめとする地球環境変動のメカニズムを明らかにすることは学術的に大きな意義があると同時に，よりグローバルな長期にわたる気象環境変動の動向の評価が可能となる点で社会への貢献度が大きい。さらに気象災害等の自然災害予測に貢献するほか，地下地質環境の研究成果は風化作用からの文化財保存にも貢献することが可能である。エネルギーに関係した機能性材料の開発は，学術的には物質の電氣的，光学的性質が明らかになることで基礎物性の発展に貢献し，応用上は化石燃料など環境への負荷の大きなエネルギー源依存の縮小が期待される。天然材料をはじめとする環境に負荷をかけない材料の開発や核廃棄物保管のための地下環境解析は，省資源化および地球環境保全の観点から社会に貢献可能である。さらにこれらの研究を有機的に実施し，成果をデータベース化して公開することにより「環境とエネルギー」に関する学際的研究の研究拠点となることが期待される。

<研究成果の副次的効果>

本研究で得られた燃料電池材料は東京ガスなどのガス会社に注目していただき，共同で研究を行うことができた。超伝導材料，発光材料，フォトメモリー材料は高度機能性材料として様々な分野で応用され，発展すること

が期待される。また、応用のみならず物理学、化学や工学の基礎分野への貢献も期待される。

フォトメモリー現象を利用した超高密度光情報記録法、光学的酸素分圧センサー、示差走査熱量計（DSC）等の熱測定装置の解析方法などについて特許申請を準備しており、本研究で得られた研究成果については次の国内特許2件が申請されている。

1. 化合物の熱異常の測定方法及び測定装置（特願2003－016591）
2. $M_{1-x}Eu_xGa_2S_4$ (M=Ca, Sr, Ba, 0.01<x<0.7) 混晶系レーザー（特願2004－055465）

プロジェクト2では、DNA、酵素、蛋白質などを素材としてとらえ、新規素材の探索やその組織化によって機能をもつバイオマテリアルを創製することを目的としている。そのために、分子、細胞、遺伝子レベルでの研究を i) バイオセンシング材料の創製、(ii) バイオ材料の構造解析、(iii) バイオ素子及び材料の創製及び (iv) バイオ素子及び材料の機能解析の視点から行い、それらの知見をバイオセンサー、創薬、医療診断などの基盤技術として役立てることを目指している。本事業によって得られた研究成果の概要と意義を以下に示す。

（バイオセンシング材料の創製）

(1) 生体素子及び生体素材を活用して数種の新規バイオセンシング法を開発、脳機能計測に応用した。具体的には、バイオ素子の酵素と生体適合性高分子膜との融合により、虚血マウス海馬におけるグルタミン酸放出のフラックスを可視化する酵素膜を開発、実際に虚血下のグルタミン酸放出を可視化することに成功した。また、グルタミン酸局所濃度測定のため超微小の酵素キャピラリーセンサーを開発し、脳虚血時のグルタミン酸放出量を海馬の領野ごとに定めることに成功した。これらの検知法は、脳機能計測のための高感度センシング法として有用であり、脳機能解析の有力な計測手段になることが期待される。

(2) DNA 損傷 (AP サイト) を高感度、かつ短時間で蛍光検出するためのアビジン修飾基板を開発した。この基板を用いると数 ng の DNA 量で損傷を検出できる。現在、特許を申請中である。

(3) 生体膜自身を用いる高感度アラキドン酸センサーを開発、マウス脳スライスを用いグルタミン酸刺激により放出されるアラキドン酸を実際に検出した。このほか天然チャンネル分子と人工脂質膜を用いる高感度バイオセンサーを開発した。これらのセンシング法は、生体イオン、分子の高感度検出法として今後の応用が期待される。

（バイオ材料の構造解析）

(4) バイオ材料の構造を観測する観点からは含水試料の構造観察が必須である。電子顕微鏡により含水試料の構造を観察するための隔膜型のガス雰囲気試料室 (EC と略記) 及び密閉型 E.C. を開発した。隔膜型 EC は、電子線は透過するがガス分子は透過しない特殊な隔膜を用いるので試料環境を外部から制御できる特徴をもつ。一方、密閉型 E.C. はそれ単独で密封するため、試料環境を制御できないが、構造が簡単である。いずれも電子顕微鏡による含水試料の構造観測手法として広く実用化が期待できる。

（バイオ素子及び材料の合成）

(5) 生体内酵素シトクロム p-450 の発現・制御する作用に類似したバイオミメティック反応特性を有する新規酸化剤ジメチルジオキシラン (DMDO) 及び酸素ドナー／オキソ金属ポルフィリン系触媒の反応特性 (酸化能、位置

選択性, 立体選択性)を種々のステロイドを反応基質とした場合について明らかにした。本反応はバイオミメティックな遠隔酸化反応を利用するものであり, 生理・薬理・生物活性ステロイドの短段階・高効率合成法として種々のステロイド標品の合成に有用である。

(6) 脊椎動物における潜在的な胆汁酸代謝産物の代謝過程, 体内動態の解明を目指して, その手がかりとなる標品, $\Delta 22-\beta$ -ムリコール酸 ($3\alpha, 6\beta, 7\beta$ -Trihydroxy-5 β -chol-22-en-24-oic acid) (ラットの主要胆汁酸成分) 及び $3\alpha, 7\alpha, 14\alpha$ -Trihydroxy-5 β -cholan-24-oic acid (種々脊椎動物の潜在的な主要代謝産物) の化学合成に成功した。これらの標品は生体内の胆汁酸の代謝過程, 体内動態の解明及び肝胆道疾患の病態解析のための道具として役立つ。

(7) ニーマン・ピック病C型患者尿中に特異的に出現する $3\beta, 7\beta$ -ジヒドロキシ-5-コレン酸のグリシン (およびタウリン)-スルフェート-N-アセチルグルコサミン三重抱合体と 3β -ヒドロキシ-7-オキソ-5-コレン酸の二重抱合体の標品合成に初めて成功した。ニーマン・ピック病C型の疾患マーカーとして, 発病の機構解明と疾患の診断への応用における標品として使用が期待される。

(8) ヒト尿中に新しいタイプの胆汁酸抱合体が存在することを高速液体クロマトグラフィー/質量分析 (LC/MS) 法によって初めて明らかにし, その構造をデオキシコール酸およびコール酸のアシル $24-\beta$ -D-ガラクトシドと推定した。この新規抱合体の構造確認と生理学的意義解明のため, 一連のアシル 24 -ガラクトシド胆汁酸標品の化学合成を達成し, 推定構造が正しいことを立証した。さらに, ガスクロマトグラフィー/MS法による胆汁酸アシルグリコシド抱合体の直接一斉分離・分析法を開発した。

(9) 生理活性が期待できるステロイドアミンの合成を目的として, ステロイドケトンのエストロン (女性ホルモンの一種) 及び 5α -コレスタン-3オンから β -アミノ体を高収率で, 高選択的に合成できる白金金属触媒を見出した。反応基質と白金族金属触媒の特性を選択することで, 特定のアミンを高選択的に合成でき工業的規模での生理活性アミンの製造合成に有用である。

(生体材料の画像解析)

(10) 近年, ステロイドホルモンの1つであるコルチコステロンやアルドステロンが脳内においても合成され, 急性的に脳に影響を与えることが示唆されている。Ca²⁺感受性色素を用いたイメージング技術によってコルチコステロンがNMDA受容体を介するマウスの海馬スライス細胞内へのCa²⁺流入を強く抑制することを見出した。作用機序として, コルチコステロンは核内受容体ではなく細胞膜上に作用すること及びこの抑制効果は遺伝子発現を伴わない急性的なものであることを見出した。この成果は, ステロイドホルモンが急性的に脳に影響を与えるという最近の知見を裏付けるものである。海馬における細胞内へのCa²⁺流入に対する影響を明らかにしたものであり, 今後, 海馬での脳機能に及ぼすステロイドホルモンの影響を調べていく上で重要な知見である。

(バイオ素子の機能解析)

(11) テトラヒドロbiopterin (BH4) 欠損症はヒトに重度の神経・筋障害を引き起こす遺伝病である。BH4はGTPから数段階の酵素反応を経て合成されるが, セピアプテリン還元酵素 (SPR) は合成系の最終段階で働く必須の酵素である。BH4欠損症の患者の内, SPR欠損の患者は, 本プロジェクト開始の時点では, 一人も報告例がなかった。

た。SPR欠損の患者が見つからない原因として、SPRの代替の酵素の存在の可能性を考え、新たな酵素の存在を
探求した結果、カイコのレモンミュータント中に、SPRの関与しない2種類のカルボニル還元酵素（CR I, CR II）
による新たなBH4生合成系の存在を発見した。本成果は、ヒトBH4欠損症の機構解明のための基礎知見として次
項12の発見につながった。

（12）カイコに存在するカルボニル還元酵素と同様な機能を持つヒトのカルボニル還元酵素の存在を明らかにし
た。具体的には、ヒトAKR1 family memberに属するヒトCRのrecombinant酵素を用いてBH4合成の中間体であ
る6-ピルボイルテトラヒドロプテリン（PPH4）からBH4合成の可能性を検索し、CRのrecombinant酵素のう
ち、AKR1B1（aldose reductase）は、BH4合成の中間体の一つである1'-OX-PH4を、AKR1C3（3 α -hydroxysteroid
dehydrogenase typeII）は2'-OX-PH4を合成する事、さらにAKR1B1とAKR1C3を組み合わせるとBH4合成が起こ
ることを明らかにした。今後、ヒトでの新たなBH4生合成系の脳内発現部位および発現量を検索することにより、
BH4欠損症の新たな治療法の開発につながると期待される。

（13）アフリカツメガエルの性分化は、ある限定された期間（Stage50～52）にエストロゲン処理することにより
遺伝的に雄のオタマジャクシも性転換を起し雌化する。この性転換限定時期にアロマターゼ遺伝子が発現し、テ
ストステロンをエストロゲンに変換して雌化している事を見出した。また、アロマターゼ遺伝子の発現に働くプロ
モーター領域のクローニングを行った。さらに、雌化の際にアロマターゼ遺伝子発現に働く可能性のある因子とし
てATF4遺伝子を見つけた。これらのバイオ素子は、細胞周期を制御するものであり、エストロゲン依存性乳癌の
発ガン機構の解明と、その治療法の確立に役立つと期待される。

（14）近年、発癌に関与する遺伝子として、トポイソメラーゼ遺伝子が含まれている可能性が指摘されている。
特に乳癌ではトポイソメラーゼ遺伝子の発現が高くなる事が報告されている。乳癌細胞の増殖を特異的に阻害する
ジテルペン化合物を発見した。また、特異性は未だ不明であるが7種類の細胞増殖を阻害し、トポイソメラーゼ活
性を阻害する化合物を分離し、構造式を決定した。さらに、増殖を阻害する細胞と増殖阻害が低い細胞で、トポイ
ソメラーゼ遺伝子発現量の比較を行い、これらの化合物が制癌剤として有効か否かをトポイソメラーゼ遺伝子発現
量と関係づけて検定することが可能な系を確立した。本発見の化合物は、乳癌の機構解明の道具として有用なほか、
乳癌治療の創薬につながると期待される。

以下にプロジェクト2の計画と成果対比を示す。

年 度	当初計画の概要	研究成果の概要
平成 12 年度	レセプターの分子認識能の解析 酵素の遺伝子解析 細胞組織体の観察	キャピラリ - センサーの開発 神経活動の多点計測法の検討 BH4 関連新酵素 (カイコ) の発見 隔膜型試料室の開発
平成 13 年度	生体素子のマトリックスへの導入 代謝異常マーカーの探索と合成 細胞増殖に関する遺伝子の解析 細胞組織体の観察	新しい膜センサーの開発 ステロイドの高効率合成法の開発 BH4 関連新酵素の精製法の検討 密閉型試料室の開発
平成 14 年度	生体素材のマトリックスへの導入 代謝異常マーカーの探索と合成 細胞増殖に関する遺伝子の解析 細胞組織体の観察	グルタミン酸酵素膜イメージング法の開発 BH4 関連酵素 CRI の精製 ステロイド合成法の選択性の検討 システイン系タンパク質分解酵素の検討 エストロゲン受容体遺伝子の役割の解明
平成 15 年度	生体素材のマトリックスへの導入とセンシング材料の開発 代謝異常マーカーの探索と合成 細胞増殖に関する遺伝子解析 細胞組織体の観察	グラミシジン包埋脂質膜センサーの開発 ステロイド標品の合成 ヒト BH4 関連酵素の発見 乳がん細胞増殖を阻害するジテルペンの発見 エストロゲン受容体遺伝子の役割の解明
平成 16 年度	センシング材料の創製と脳機能解析への応用 代謝異常マーカーの探索, 合成と応用 細胞増殖に関する遺伝子の単離, 解析と応用 細胞組織体の観察と応用 研究の総括	虚血脳内グルタミン酸濃度の測定 DNA 固定化基板の開発 生体膜アラキドン酸センサーの開発 隔膜型試料室の改良 Ca ²⁺ イメージング法によるコルチコステロンの脳機能への影響の発見 潜在的な胆汁酸代謝物標品の合成 ヒト尿中の新規胆汁酸の同定と標品合成 ステロイドアミン高効率合成の触媒の開発 乳がん細胞増殖抑制物質の探索 エストロゲン受容体遺伝子のプロモーターの解明 AFT4 遺伝子の発見

<優れた成果があがった点>

バイオ素子に基づくバイオセンシング法の開発は、特に虚血、学習・記憶機構に関する脳機能について微視的な知見と巨視的な知見が同時に収集できる脳計測の有用な手段となる。また、ステロイドホルモンが脳海馬で局所的に合成され急性的作用を及ぼすことはごく最近発見されたことであり、Ca²⁺ イメージング法により得られたそれらを裏付ける実験結果は、今後の脳機能の研究に大きな影響を与える。電子顕微鏡により含水試料を観察するためのガス雰囲気試料室の開発は極めて実用性が高く汎用化が期待できる。さらに、新規ステロイド標品の高効率合成法の開発、潜在的胆汁酸代謝物の標品合成は、胆疾患の診断、治療につながると期待される。ヒトカルボニル還元酵素の同定、エストロゲン受容体遺伝子の役割の解明及び細胞増殖を阻害するジテルペンの発見は、これらの化合物が関与する疾病の発現機構の解明や治療薬の開発、疾病のスクリーニング法の構築につながるものであり、学術的意義にとどまらず、医療や創薬など社会的意義が高い成果である。

<問題点>

本事業によって数多くのバイオマテリアルを検索，あるいは創製して学術的及び社会的意義の高い研究成果を得た。本プロジェクトでの研究内容は多様，複雑な生体機能にかかわるために長期間を要するものが多い。そのため，実用レベルのバイオマテリアルとして展開するためにはこの先さらに研究を進めていくことが必要である。

<評価体制>

研究者の個々の研究成果は主に審査体制の整った学術雑誌に公表，専門分野の研究者からの評価を受けた。さらに，各年度末に全プロジェクトの研究者が参加する研究発表会を開催したほか，研究成果報告書を作成して，研究者相互及び他のプロジェクト間での評価を行った。

また，平成14年度には学内（法人内）での監査チームにより，プロジェクトの研究内容，進捗状況，研究費の使用状況等について，厳格な監査を受けた。

<研究期間終了後の展望>

本事業によって数多くの成果が得られ，それらは既に公表済みか，公表準備中である。本プロジェクトの終了後も，得られた成果の蓄積を基にバイオセンサー，スクリーニング法などの実用化に向けた研究を継続する。さらに，本プロジェクトでの研究成果を発展させて，生命科学の進歩に貢献するために，学外の共同研究者を加えた新規プロジェクトを企画，学術フロンティア事業として申請する準備を進めている。

<研究成果の副次的効果>

本研究で得られた新しいバイオマテリアルは，新規バイオセンサー，乳がんの治療薬，病気のスクリーニング法，疾病の診断法へ応用され，発展することが期待される。また，創薬，医療診断への応用のみならず，基礎化学，生命科学などの学問分野への応用も期待される。本研究で得られた研究成果のいくつかについて国内特許5件が申請され，1件は開示され，残りは申請中である。国際特許1件も申請中である。

1. 動電的サンプリング能をもつ超微小ガラスキャピラリー電極（特開2002－340856）
2. DNAを静電的相互作用により固定化するアビジン修飾ガラス板（特願2003－298928）
3. アミノ化合物の製造方法（特願2003－318271）
4. アミノ化環状化合物の製造方法（国際出願PCT/JP2004/013029）
5. 新規なジテルペン類，及びこれを用いた組成物，抗炎症，抗癌剤（特願2001－238341）
6. 新規なジテルペン化合物（特願2003－201339）

プロジェクト3では，1環境情報に基づく地表・大気循環システムの解析手法の開発，2エネルギー・物質循環と環境変動のメカニズムを高精度に解析する手法の開発，3地下における環境変動の仕組みを解明する手法の開発と応用の3つに分けて報告する。

1 環境情報に基づく地表・大気循環システムの解析手法の開発

(1) 衛星データを用いたアジア地域の環境変化と災害発生に関する解析手法：

1998年，大洪水をはじめしばしば洪水が発生し地域環境への影響が大きい長江中下流域，および近年ダスト発生地として問題化している中国西部（新疆・内モンゴル）からカザフスタンに至る地域を詳細解析地域とし，多時

期・他種類衛星データセットの構築を行った。これらを用いた解析結果と地上観測データや社会統計情報等を統合して、顕著に生じている環境変動を把握し、そのメカニズムを解明する手法を開発した。特に中国西域では、山岳積雪・氷河域、山麓灌漑農地、湖沼の水位変動の関連から、開発と気候変動の影響の評価を試みた。長江中下流域では、洪水発生と湖沼域の変動との関連性が検討された。

(2) 1998 長江大洪水の発生要因：

1998 年夏季の長江大洪水の発生要因は、

- ①インド洋・南シナ海・熱帯西太平洋から収束してくる湿舌の存在、
- ②その南北に乾燥空気が進入したこと、
- ③北側の乾気は寒冷渦、南側の乾気は亜熱帯高圧帯の張り出しに伴うものであること、それらの結果、④激しい対流活動が生じ、集中豪雨や長雨をもたらした。
- 更に、⑤チベット高原での冬季積雪が多く、長江へ流入する融雪水が例年を上回ったこと、
- ⑥多量の残雪・土壌水分による熱源効果の弱化的ため、前線が北上成分を強められなかったことも関与した。

また、⑦台風の上陸も豪雨の一要因であった。さらに、⑧流域の緑地減少や土地改変も要因に加った。以上の複合的要因が重なった結果、半世紀に一度というレベルの大洪水が生じた。

(3) 成層圏 QBO とエルニーニョ・台風・モンスーンとの関係について：

成層圏の準 2 年周期振動 (quasi-biennial oscillation = QBO) は熱帯領域で卓越する東西風の平均 28 か月周期の現象であるが、対流圏の気候システムに及ぼす影響の研究は初期段階である。以下の点が明らかになった。

- ① QBO が E フェイズのとき、熱帯対流圏下層は W 風になりやすく、El Nino を励起する傾向となる。W フェイズのときは El Nino を終息させ、La Nina を励起する傾向となる。1998 年 5 月はその例で、長江大洪水の誘因となった。
- ② E フェイズの 8 月を中心に、チベット高気圧の東縁部、北太平洋高気圧の西縁部にあたる 130 ~ 140° E 付近を台風が北上しやすくなる。その典型例が 2004 年で、史上最高の上陸数 (年間 10 個) を記録した主因と考えられる。
- ③ E フェイズ時にモンスーンの W 風成分が大きくなり、東南アジア方面で雨季が明瞭化、東アジアで梅雨前線が活発化しやすい。

(4) 太陽活動の海面水温、気候システムへの影響について：

未解明の問題の一つである太陽活動変動が気候システムへ与える影響を検討するため、黒点相対数変動とグローバル海面水温 (SST) との相関係数を月別に調べた結果、

- ①有意水準 95% 以上の正相関域はインド洋、太平洋低緯度帯・中緯度帯域、大西洋低緯度帯・高緯度で高い出現状況を示す。
- ②日本の東方海域 (黒潮統流域) は顕著な正相関海域であり、太陽活動隆盛化期に活発化する北太平洋高気圧が黒潮を発達させた結果と推察された。
- この海域の SST 変動はアリューシャン低気圧や 35 ~ 40° N の停滞前線活動に作用するなど、気候システムに大きな影響を与える。
- ③太陽活動の極大期には、La Nina へ向かわせる傾向が認められた。

以上 (2)、(3)、(4) の結果は、地球温暖化の中での社会の対応に資する重要な基礎資料となり、また気象・気

候予測の上で有用な基礎データとなる。

(5) 中国内陸部における環境変動の解明：

タクラマカン沙漠、ジュンガル盆地、内モンゴル沙漠等において沙漠環境堆積物の実態と環境の変動過程を調査し、これら主たるダスト発生域で現在生じている急激な乾燥化の要因やダストストームの発生メカニズムを検討した。さらに、湖沼堆積物や砂丘・レス堆積物の分析に基づいて過去2万年間の、特に最近2000年間の極めてドラステックな環境変動を経てきた要因を明らかにした。その中で、長期的には北大西洋に発するダンスガードサイクルの波及効果がこの地域にも認められること、中世の温暖期や小氷期をはじめ、最近2000年間における環境変動と太陽活動の盛衰との間に関連性があることを提起した。

(6) 水域環境の変化：

亜熱帯気候にある中国の長江中・下流域の水域における水質汚染の実態を調査し、温帯の日本、亜熱帯の台湾など、気候的にも、経済的発展状況や環境整備の状況も異なる地域の水域との比較をおこなった。長江中流域の洪湖は2001年には湖底まで見える箇所も珍しくなかったが、2003年には透明度が0となった。溶存無機窒素の形態も、2001年には硝酸性窒素が多かったのが、2003年にはアンモニア性窒素が優勢になり、急激に栄養化が進んだ。その背景に経済効率の高い魚の養殖、ことに蟹養殖が急速に導入され、2002年からは人工飼料が過剰に与えられ、余剰の人工飼料が湖の富栄養化を促していることが明らかになった。ようやく緒ついた水質浄化を図る上での基礎資料が得られた。

(7) DEM利用による環境情報表現の高度化：

地形の表現法としてDigital Elevation Model (DEM) が使われることが多くなった。そこでDEM利用のさらなる高度化を目的として、DEM処理技術の開発とそれを用いた研究を行った。

DEM作成技術の開発：過去の蓄積が多い空中写真からDEMを作成する技術を改良し、作成された高精度DEMと既存の各種DEMについて、地形表現特性の比較検討を行った。この研究で作成したDEMの空間解像度は10mである。

空中写真のオルソ化とその応用：上記で作成したDEMを用いて、空中写真をオルソ(正射投影)変換する。オルソ化された写真上で行われた判読結果(この研究では植生)はDEMやその他の地理情報と重ね合わせがそのまま可能となる。そこで植生の地形的立地条件に関する研究に応用し、定量的な分析を行った。

DEMを用いた流域自動抽出技術・データ処理技術の開発：通常のDEMは長方形(台形・正方形を含む)のグリッド標高マトリックスを用いるが、本研究では過去に実用例がない正六角形DEMを採用し、その作成法とそれを利用した地形計測法のアルゴリズムを考案し、Cプログラムとして実現した。とくに再帰関数を用いて流路網を探索するアルゴリズムは流域処理(流域面積測定・距離測定・フラックス計算)を著しく簡明にした。このフラックスを「水」とすると、この技術は流出モデルあるいは水収支モデルに応用できる。また「土砂セディメント」とすると地形変化(発達)モデルに応用できる。

流域処理技術の応用：気候値メッシュデータを入力とする分散型タンクモデルによる流域水収支モデルを構築した。これは流域内のグリッドごとに菅原正巳考案のタンクモデルを設置して、その出力(流出量)を流域集計するもので、従来の1流域1タンクというモデルに比べれば、画期的に適合精度が向上すると期待され、国際学界で注目されている手法である。日本では気候値メッシュデータが気象庁によって整備されているので、研究実施上のアドバンテージがある。

2 エネルギー・物質循環と環境変動のメカニズムを高精度に解析する手法の開発

(8) 宇宙線生成核種を用いた物質循環：

宇宙線生成核種の 7Be 、 10Be は成層圏および対流圏上部で生成後酸化されエアロゾルとして大気中を移動するので、 7Be 、 10Be の分布及びフラックスから、物質移動を検討できる。本研究では陸上におけるベリリウム同位体の高精度解析法を開発・確立し、そのデータから陸上での物質移動に関する情報を得ることを試みた。海洋におけるベリリウム同位体フラックスは、赤道付近において極小値、南北両半球において、 $20-30^\circ$ 付近で極大値、 $40-50^\circ$ 付近で極小値を示すが、陸上においてもこの濃度分布が基本となる。また、ベリリウム同位体生成速度の時間変化は、陸上（東京）および離島で通年連続観察され、大気および雨水中のベリリウム同位体比（ $10\text{Be}/7\text{Be}$ ）は、最小値は海洋とほぼ同じであり、最大となる3-5月では海洋と比べ高い値、すなわち土壌粒子の寄与が観察された。これらの中で離島の大气中濃度比は海洋大気の数値に近く、疑似海洋環境における通年観測を行い季節変動と年平均を求めるといった目的は達成された。また、離島と陸上の大气中濃度比の差は10%程度以内であることも判明した。

(9) ビーチロック：

物質循環の発生する場所および物質として海陸の境界である潮間帯で形成される南西諸島のビーチロックに着目し、その動向を解明することを目指した。ビーチロックは、膠結した海浜堆積物の中に貝化石や化石サンゴを含んでおり、放射性炭素年代測定試料として最適であり、物質移動や環境変遷の時期を正しく決定できる。試料の安定同位体比（ $\delta 13\text{C}$ ）の測定は、放射性炭素年代の同位体分別補正に供されたばかりでなく、ビーチロックの形成に関わった炭酸カルシウムの起源が海水か真水か、あるいは汽水かを判定する資料となった。安定同位体比（ $\delta 13\text{C}$ ）にもとづき算出された放射性炭素年代の補正值を使用して、調査地域の海水準変動や地殻変動を正確な時間目盛りで解明できた。

(10) ダスト、ダストストームとその供給地・堆積地：

ダスト発生域からその堆積域にかけて、表層物質の現状、表層有機物質の量的分布を明らかにした。ダストストームの発生とその移動の過程を検討した。周辺部では中国南東部においてダストの堆積物であるレス堆積物に初めて詳細な検討を加えた。その結果、上海の沖合まで、黄土高原と基本的には同様の層序でレスが堆積していることが判明した。また黄土高原と同様にその粒度組成から、冬季モンスーンの強弱が読みとれることが判明した。さらにダストの量は物質循環の中で大きなウェイトを占めることを再確認した。

3 地下における環境変動の仕組みを解明する手法の開発と応用

(11) 地下環境の解明—岩盤内の水みち—：

断層および断層岩の性情と地下環境

断層面および断層ガウジは地下における物質循環の経路として第一級の研究対象である。断層面の形状をフラクタル解析することによって、断層形成の地殻テクトニクスとの関連を吟味した結果、地下における水および物質循環経路としての断層面の特徴の把握、および、断層面の特徴と地殻テクトニクスとの関連が、地下環境変動の解析手法の開発と応用において有効であることが示された。

断層ガウジの微細構造を解析し、地下における水循環との関連性を吟味した結果、断層ガウジの微細構造解析では偏光顕微鏡画像の画像解析から3つの型が識別され、断層ガウジ内における地下水との接触時間との関連性が認められた。断層ガウジを含む地下領域における地下水循環システムの変動については主に地震時と平穏時とにおける相違に着目して、断層周辺における水循環システムのモデル化を行った。

関東山地の低角断層をテストフィールドとして断層ガウジの鉱物・組織解析を行った結果、断層ガウジ形成プロセス-地下水・熱水移動-鉱脈形成の三者が密接に関連しながら地下環境変動を規定していることが明らかになった。また、地下数1000メートルの深さの低角断層近傍では200~300MPaの差応力が働いていたことが分かった。この値は高レベル放射性廃棄物の地層処分研究が進められているスイスアルプスにおいて造山運動期のものとして推定されている値とほぼ同じである。変動帯における地殻応力履歴を国際的に比較する場合の基礎資料の一つとして利用される。

結晶質岩盤の微細・極微細空隙構造と地下環境

結晶質岩盤は地下における物質移行の隔離媒体として第一級の研究対象である。結晶質岩盤中の微細な水みちを研究するために、中国南東部の黄山の花崗岩類、甲府花崗岩（山梨県）および土岐花崗岩（岐阜県）を試料とし、変形微小構造をScanning-Probe Microscope (SPM) を用いてマイクロメータからナノメータのスケールで観察した。その結果、ミクロン・サブミクロンサイズの空隙構造に関する深さ方向の数値データが得られ、岩盤内の透水係数に影響を与える変形微小構造を従来とは比較にならないほどの精度で可視化できることが確認された。これは、透水係数が10-10 m/sec というような岩盤における微細な水みちを捉えているものであり、数千年から数万年という時間スケールでの地下環境を考える場合にもっとも重要になる研究対象である。

多孔質岩盤の地質特性と地下環境

地下環境を考える上で、断層、結晶質岩盤と並んで重要な意義を有する堆積岩について、水-岩石相互作用によってもたらされた塩類の産状という視点から観察を進めた結果、岩石表面における塩類の微細構造などの産状は岩石の粒度組成などの微細構造と密接に関連していることが判明した。

(12) 岩石の風化過程：

寒冷砂漠気候下に発達するカルクリートの形成：フンザヴァレーに位置するバトゥーラ氷河のラテラルモレーンに発達するカルクリートを例に、その構造や化学・鉱物組成の分析を通じて、形成プロセスを明らかにした。2層構造をなすカルクリートの形成は、バトゥーラ氷河の融氷水が一時的に滞留したことによって始まり、その後の氷河の縮小による停滞水の解消と乾燥した気候環境のもとで固定された。

海水飛沫帯における岩石の溶解過程：タフォニやハニカムを構成する岩石を材料に溶解実験が実施され、反応溶液から、 Na^+ と Cl^- に加えて Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ および SO_4^{2-} が認められた。これらは塩化物、炭酸塩、硫酸塩などが岩石の空隙中に含まれていたことを示し、タフォニ壁面で Halite と Bloedite が確認されたことから、主要イオンの起源が海水飛沫や風送塩などであることを示す。

熱帯気候下における岩石の風化抵抗性：石造文化遺産のアンコール・ワットにおいて微気象観測するとともに、遺跡を構成する砂岩とラテライトの風化抵抗性を検討した。空隙率が小さく、引張強度の大きい砂岩が、ラテライトより緻密で硬い。スレーキング実験では、砂岩ではスレーキングによる分解は認められないが、ラテライトではスレーキングによって10~15%分解した。これらは、風化に対する抵抗性は砂岩に大きく、ラテライトに小さいことを示す。

(13) マグマ活動によるサブミクロン粒子の生成：

有珠火山2000年噴火は、マグマ水蒸気爆発によってマグマが微細に破壊され、放出された火山灰は札幌周辺にまで達した。雪面上に堆積した火山灰の詳細な検討を行い、爆発によって初生的に生じたサイズ分布を極めて正確に復元することに成功した。分析結果は、全体のサイズ分布がロジネーラム分布に近いこと、ミクロン~サブミクロンサイズの粒子が、火口近くでは粗い粒子に付着して落下し、遠方では凝集粒子として落下したこと、また

凝集が静電気力によるものと、水滴によるものに分かれることを明らかにした。

雲仙普賢岳2001－2005年噴火についても火砕流、火砕サージの発生機構とサイズ分布を検討した。特に、火砕サージの発生が火砕流が流下中に急崖を落下することがきっかけとなっていることを現地調査や噴火時のビデオや写真の解析によって明らかにした。研究発表されたものでは世界で2例目で、注目されている。

<優れた成果があがった点>

従来まとまったデータに乏しかった中国内陸地域における環境データが詳細に収集され、多年次に亘るデータセットが蓄積された。これらに基づき、近年発生した長江大洪水、ダストストームの多発とその波及、様々な異常気象などの発生の過程、メカニズムなどが詳細に検討された。これらは地球温暖化の中で内陸部を含めた東アジアでどのように異常気象が発生し大陸東岸地域に伝搬するかを理解する上で極めて重要な意義を持つ。さらに過去のデータから、太陽活動が環境変動に大きな影響を与え得ることを明らかにした。短周期の環境変動の要因を探る上で意義のある研究である。環境情報を地形データの上で展開するGISの研究では、DEMデータの開発とこれを応用した流域処理技術の開発がなされたが、今後多様な目的に応用できるものである。ベリリウムや炭素の同位体を用いた環境変動および物質循環解析手法に関する研究では、手法の確立とビーチロックによる海面変動研究への応用が図られ、今後の展望が切り拓かれた。高レベル放射性廃棄物処理などに関わる地層処分において問題になる、極めて緩やかな水の移動にかかわる岩盤内における微小領域の水みち形状が原子間力顕微鏡（SPM）等を用いて検討され、重要な基礎資料を提供した。マグマ活動によるサブミクロン粒子の生成に関する研究は、火砕サージ現象の発生過程とのかかわりにおいてその実態を明らかにした。

<問題点>

環境変動はグローバルな変動の影響をうけつつ、リージョナル、ローカルに展開される複雑さを有しており、広域のデータに基づき多くの研究者の協力を必要とする研究である。本事業においては衛星データを活用しつつ中国との研究交流を通じて多くの新知見が得られたが、今後さらに周辺領域とのつながりを明らかにしていく必要がある。また、環境変動の研究は様々な大きさの変動周期を持っており、より大きな変動周期を持つ現象にはより継続的で長期にわたるデータセットを取得する必要がある。

<評価体制>

各年度末に全体で研究発表会および研究成果報告書を作成して、研究者相互及び他のプロジェクト間の評価を行った。プロジェクト内においては定期的報告会、打ち合わせ会の開催実施を通じて内部評価を進めてきた。各研究者にとっては論文の公表、国内外の学会・研究会における発表及び討論を通じて、広く専門家の評価を受けた。また、海外協力機関（研究者）との共同研究、交流は、広い視野から本研究を見直すいい機会となった。特にプロジェクト3では協力機関である華東師範大学や中国科学院との緊密な交流は相互に刺激となり、研究推進に貢献した。

また、平成14年度には学内（法人内）での監査チームにより、プロジェクトの研究内容、進捗状況、研究費の使用状況等について、厳格な監査を受けた。

<研究期間終了後の展望>

本事業で得られた多くの研究成果は公表され、また公表準備中である。さらに得られた数多くのデータセットや確立することのできた環境解析手法を用いて研究を継続し、気圏・水圏・地表・地下を通じた地球環境変動の真の理解に結び付けていきたいと考えている。このため、本事業の継続を申請する予定である。

<副次的効果>

成層圏QBOとエルニーニョ・台風・モンスーンとの関係の研究：

この研究や長江大洪水の研究などは、天気予報や長期予報の精度向上に資するところが大きい。
中国における環境変動調査：

幅広い環境政策，水資源管理，水質浄化対策等に活用されるものである。

DEMデータの開発と応用の研究：

この成果はすでに広く注目されており，応用範囲は広い。災害予測への応用なども期待される。
岩石の風化の研究：

石像遺跡の保全のために有用な基礎データとなる。

マグマ活動によるサブミクロン粒子の生成に関する研究：

有珠山2000年噴火，および雲仙普賢岳の研究成果は新聞紙上で取り上げられた。最も破壊的な火山災害であるにも関わらず，発生メカニズムが未解明の火砕サージ現象について，雲仙普賢岳噴火の研究からその発生メカニズムが解明された。このニュースは世界的にも2例目であり，注目を集めた。火山のハザードマップにこの知識が反映されることが期待される。