

喜多村 昇きたむら のぼる

専門分野：マイクロ化学・光化学・顕微分光計測

研究テーマ：顕微レーザー光化学の研究展開

学歴

- 1976年 3月 東京都立大学工学部工業化学科 卒
- 1978年 3月 東京工業大学大学院総合理工学研究科電子化学専攻 修了
- 1983年 9月 理学博士（東京工業大学）

職歴

- 1978年 5月 東京工業大学資源化学研究所・技官（教育職）
- 1980年 6月 東京工業大学資源化学研究所・助手
- 1988年 10月 新技術開発事業団（現（独）科学技術振興機構）・創造科学技術推進事業『極微変換プロジェクト』技術参事
- 1993年 4月 北海道大学理学部化学科・教授
- 1995年 4月 北海道大学大学院理学研究科化学専攻・教授
- 2006年 4月 北海道大学大学院理学研究院化学部門・教授
- 2019年 3月 同上・定年退職
- 2019年 4月 豊田理化学研究所・客員フェロー

これまでの研究成果

1. マイクロ光化学・分析化学に関する研究

1.1 単一微粒子のレーザー捕捉・顕微計測

溶液中における単一微粒子のレーザー捕捉・顕微計測に関する研究に多くの成果を挙げている。溶液中のマイクロメートルサイズの単一微粒子に集光レーザー光を照射することにより発生する輻射圧を利用し、任意の単一微粒子（固体微粒子・液滴・細胞等）を非接触的・非破壊的に捕捉・操作することが可能である（図1）。また、レーザー捕捉により微粒子の熱運動をほぼ完全に制止させることが可能である

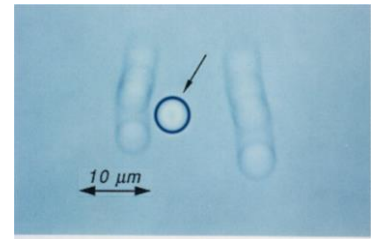


図1. 単一微粒子のレーザー捕捉（水中）

ため、捕捉微粒子を顕微計測（吸収・発光・ラマン・電気化学）することもできる。これにより、単一イオン交換樹脂内のイオン拡散過程や単一油滴／水界面を経由するイオン移動過程の直接測定、単一油滴／水界面において進行する芳香族炭化水素の光反応に対する油滴サイズ効果を明らかにする等、単一微粒子のレーザー捕捉・顕微計測でしか成し得ない研究成果を挙げている。

1.2 レーザー誘起単一微粒子形成・捕捉とレーザー誘起抽出への展開

トリエチルアミン（TEA）や1-ブタノール（BuOH）水溶液、あるいは温度応答性高分子である Poly(*N*-isopropylacrylamide)（PNIPAM）の水溶液は室温では均一溶液であるが、温度上昇に伴って熱相転移を起こし、2相分離あるいは微粒子生成（PNIPAM）を引き起こす。水（H₂O）は1064 nm に吸収を持つため、上記の水溶液に集光1064 nm レーザー光を照射することにより焦点近傍の溶液の光熱変換相転移を介して単一微粒子（液滴）生成を誘起することが可能である（図2）。水溶液中に溶質が存在する場合、単一微粒子形成に伴い水溶液から微粒子中に溶質が抽出される。

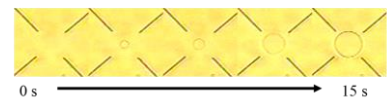


図2. BuOH水溶液（7.1 wt%）のレーザー誘起単一液滴形成・捕捉

単一微粒子の体積はサブ pL～pL レベルであるとともに微粒子の表面積／体積比は極めて大きいため、速やかに高効率抽出が進行する。レーザー誘起溶液／微粒子抽出は世界初めての試みである。さらに、10⁻¹⁵ M 濃度のローダミン B（RhB）を溶解させた PNIPAM/BuOH 水溶液の場合、単一分子レベルで微粒子中に RhB がレーザー誘起抽出されることを、微粒子からの RhB 蛍光強度が階段状に増加することから確認している。

1.3 単一エアロゾル液滴のレーザー捕捉と過冷却相の発現

2008年、国内では初めて、また世界では Bristol 大について2例目として単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微分光に成功している。また、球形微粒子（共振器）に特徴的な光の Whispering Gallery Mode 共鳴とその解析に基づいたエアロゾル液滴の nm レベルでのサイズ計測技術も確立している。さらに、図3に示すように、エアロゾル水滴は-60℃近辺まで凍結せず、過冷却水として存在する事を顕微鏡下の明視野観察とラマン計測から明らかにしている。ジメチルスルホキシド（DMSO、凍結温度（*f_p*）=+18.5℃）や *tert*-ブチルアルコール（*t*-BuOH、*f_p* = +25.7℃）のエアロゾル液滴も、各々+10℃、

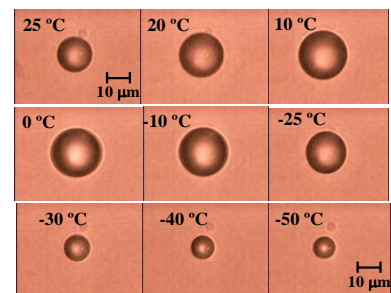


図3. 単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉と過冷却状態の生成

-60°Cまで凍結しないことを確認している。エアロゾル液体は空気以外に接触面を持たず浮遊しているために結晶核を生成することができず、容易に過冷却液体になることを明らかにした。

1.4 パルスレーザー衝撃波法による有機結晶の摩擦発光現象の定量化：有機・無機結晶の摩擦発光（トリボルミネッセンス，TL）が知られているが，TLはガラス棒等による結晶への機械刺激による発光であるため，TL発光の定量的な研究・考察は行われていなかった。そこで，パルスレーザー光を固体表面に照射した際に発生する衝撃波（パルスレーザー衝撃波：pulse-laser shock wave (PLSW))法を利用することにより，TL現象の定量化を試みた。実際に，*N*-イソプロピルカルバゾール（NICz）結晶の場合，図4に示すように，あるレーザー強度を閾値（図中の赤矢印）としてTLが誘起されることを示し，PLSW法が機械力学現象の定量化法として有効であることを明らかにした。本手法はショ糖（論文16）等の他の結晶のTL現象の研究にも応用されている。応募者が知る限り，PLSWを用いた機械力学現象の研究例は本研究だけである。

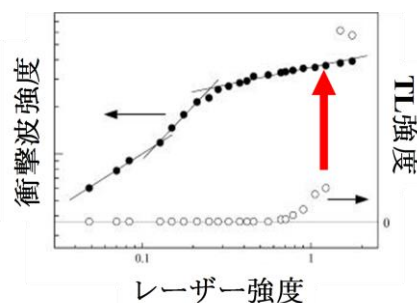


図4. PLSW法によるNICz結晶のTL現象の定量化

2. 有機・遷移金属錯体の光化学：これまで，種々のトリアリールホウ素誘導体等および種々の遷移金属錯体（Ru(II)，Pt(II)，Re(I)，Re(III)，Mo(II)，W(II)錯体等）の合成・光化学研究に多くの成果を挙げている。一例として，最近，図5に示した正八面体型金属6核クラスター（ $[\{M_6Q_8\}L_6]^{2-}$ ）錯体の発光状態である励起三重項（ T_1 ）状態の解明に成功している。 $M=Mo(II)$ 等の $[\{M_6Q_8\}L_6]^{2-}$ 錯体の発光特性（エネルギー・寿命）は3～300 Kにおいて大きな温度依存性を示すが，これはスピン軌道カップリングによる T_1 状態のゼロ磁場分裂に起因することを示した。また，図6中に構造を示した1～3の錯体の光物性の温度依存性測定・解析から，これらの錯体の T_1 状態におけるスピン副準位間のゼロ磁場分裂エネルギー（ $\Delta E_{1n}, n=3, 4$ ）を決定した。その結果，式(1)のSOCパラメータ（ ξ ）の理論的な予測に一致して ΔE_{1n} 値が構成原子であるハロゲン(X)の原子番号（ Z ）の4乗（ $\{Z(X)\}^4$ ）に比例する事を明らかにした（図6）。これは，分子系および遷移金属錯体のゼロ磁場分裂エネルギーの Z^4 依存性を実験的に示した初めての例であり，錯体光化学のみならず光化学全般にとって極めて重要な知見である。さらに，1～3以外のMo(II)6核クラスター錯体についても， ΔE_{1n} 値の Z^4 依存性を明らかにしている。

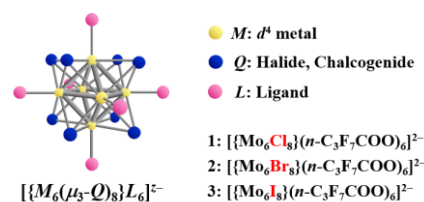


図5. 正八面体型金属6核クラスターの構造

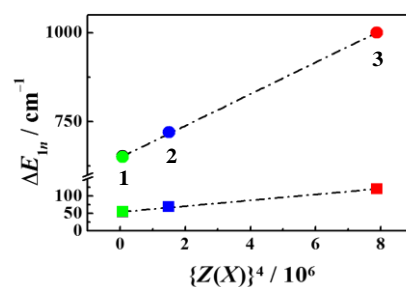


図6. Mo(II)クラスターのゼロ磁場分裂エネルギー（ ΔE_{1n} ）の Z^4 依存性

論文リスト

原著論文

1. Terminal Ligand (L) Effects on Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of $[\{\text{Mo}_6\text{Br}_8\}\text{L}_6]^{2-}$ (L = Aromatic Carboxylates), S. Akagi, T. Horiguchi, S. Fujii, and N. Kitamura. *Inorg. Chem.*, **2019**, *58*, 703 – 714.
2. Emission Tuning of Heteroleptic Arylborane-Ruthenium(II) Complexes by Ancillary Ligands: Observation of Strickler-Berg Relation, A. Nakagawa, A. Ito, E. Sakuda, S. Fujii, and N. Kitamura. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 9055 – 9066.
3. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, I), S. Akagi, S. Fujii, and N. Kitamura. *J. Phys. Chem. A*, **2018**, *122*, 9014 – 9024.
4. A Study on the Redox, Spectroscopic, and Photophysical Characteristics of a Series of Octahedral Hexamolybdenum(II) Clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}\text{Y}_6]^{2-}$ (X, Y = Cl, Br, I), S. Akagi, S. Fujii, and N. Kitamura. *Dalton Trans.*, **2018**, *47*, 1131 – 1139.
5. Laser-Induced Single Microdroplet Formation and Simultaneous Water-to-Single Microdroplet Extraction/ Detection in Aqueous 1-Butanol Solutions, N. Kitamura, K. Konno, and S. Ishizaka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 404 – 410.
6. Zero-Magnetic-Field Splitting in the Excited Triplet States of Octahedral Hexanuclear Molybdenum(II) Clusters: $[\{\text{Mo}_6\text{X}_8\}(n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO})_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I), S. Akagi, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura. *J. Phys. Chem. A*, **2017**, *121*, 7148 – 7156.
7. Excited Triplet States of $[\{\text{Mo}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$, $[\{\text{Re}_6\text{S}_8\}\text{Cl}_6]^{4+}$, and $[\{\text{W}_6\text{Cl}_8\}\text{Cl}_6]^{2-}$ Clusters, N. Kitamura, Y. Kuwahara, Y. Ueda, Y. Ito, S. Ishizaka, Y. Sasaki, K. Tsuge, and S. Akagi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2017**, *90*, 1174 – 1179.
8. Synthetic Tuning of Redox, Spectroscopic, and Photophysical Properties of $\{\text{Mo}_6\text{I}_8\}^{4+}$ -Core Cluster Complexes by Terminal Carboxylate Ligands, M. A. Mihailov, K. A. Brylev, P. A. Abramov, E. Sakuda, S. Akagi, A. Ito, N. Kitamura, and M. N. Sokolov. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 8437 – 8445.
9. Near-Infrared Laser-Induced Temperature Elevation in Optically-Trapped Aqueous Droplets in Air, S. Ishizaka, J. Ma, T. Fujiwara, K. Yamauchi, and N. Kitamura. *Anal. Sci.*, **2016**, *32*, 425 – 430.
10. Remarkably Intense Emission from Ruthenium(II) Complexes with Multiple Borane Centers, A. Nakagawa, E. Sakuda, A. Ito, and N. Kitamura. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 10287 – 10295.
11. Dual Emissions from Ruthenium(II) Complexes Having 4-Arylethynyl-1,10-phenanthroline at Low Temperature, E. Sakuda, C. Matsumoto, Y. Ando, A. Ito, K. Mochida, A. Nakagawa, and N. Kitamura. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 3245 – 3252.
12. Reversible Control of the Equilibrium Size of a Single Aerosol Droplet by Change in Relative Humidity, S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura. *Anal. Sci.*, **2014**, *30*, 1075 – 1079.
13. In Situ Quantification of Ammonium Sulfate in Single Aerosol Droplets by Means of Laser Trapping and Raman Spectroscopy, S. Ishizaka, K. Yamauchi, and N. Kitamura. *Anal. Sci.*, **2013**, *29*, 1223 – 1226.
14. Mechanical Stimulation and Solid Seeding Trigger Single-Crystal-to-Single Crystal Molecular Domino Transformation, H. Ito, M. Muromoto, S. Kurenuma, S. Ishizaka, N. Kitamura, H. Sato, and T. Seki. *Nature Commun.*, **2013**, DOI10.1038/ncomms3009.
15. Photophysical and Photoredox Characteristics of a Novel Tricarbonyl Rhenium(I) Complex Having an Arylborane Appended Aromatic Diimine Ligand, A. Ito, Y. Kang, S. Saito, E. Sakuda, and N. Kitamura. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 7722 – 7732.
16. In Situ Observations of Freezing Processes of Single Micrometer-Sized Aqueous Ammonium Sulfate Droplet in Air, S. Ishizaka, T. Wada, and N. Kitamura. *Chem. Phys. Lett.*, **2011**, *506*, 117 – 121.
17. Laser Trapping and Picosecond Time-Resolved Spectroscopy of Water Droplets in Air: Cavity-Enhanced Spontaneous Emission of $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$, S. Ishizaka, Y. Suzuki, and N. Kitamura. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 9852 – 9857.
18. Optical Trapping of Amino Acids in Aqueous Solutions, Y. Tsuboi, T. Shoji, and N. Kitamura. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 5589 – 5593.
19. Laser-Induced Shock Wave Can Spark Triboluminescence of Amorphous Sugars, Y. Tsuboi, T. Seto, and N. Kitamura. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 6517 – 6521.

20. Reversible Mechanochromic Luminescence of $[(C_6H_5Au)_2(\mu-1,4\text{-diisocyanobenzene})]$, H. Ito, T. Saito, N. Oshima, **N. Kitamura**, S. Ishizaka, Y. Hinatsu, M. Wakeshima, M. Kato, K. Tsuge, and M. Sawamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 10044 – 10045.
21. Synthesis and Spectroscopic Properties of Novel Platinum(II) Terpyridine Complexes Having Arylborane Charge Transfer Unit, E. Sakuda, A. Funahashi, and **N. Kitamura**. *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 10670–10677.
22. Laser-Induced Liquid-to-Droplet Extraction of Chlorophenol: Photo-Thermal Phase Separation of Aqueous Triethylamine Solutions, **N. Kitamura**, M. Yamada, S. Ishizaka, and K. Konno., *Anal. Chem.*, **2005**, *77*, 6055 – 6061.
23. Direct Observation of Molecular Recognition mediated by Triple Hydrogen Bonds at a Water/Oil Interface: Time-Resolved Total Internal Reflection Fluorometry Study, S. Ishizaka, S. Kinoshita, N. Nishijima, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **2003**, *75*, 6035 – 6042.
24. Laser-Driven Shock Wave-Induced Triboluminescence of Organic Crystals: Toward a Semi-Quantitative Study, Y. Tsuboi, T. Seto, and **N. Kitamura**. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 7547 – 7550.
25. Characteristic Electrochemical Responses of Polymer Microchannel-Microelectrode Chips, K. Ueno, H.-B. Kim, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 2086 – 2091.
26. Photocyanation of Pyrene across an Oil/Water Interface in a Polymer Microchannel Chip, K. Ueno, F. Kitagawa, and **N. Kitamura**. *Lab. Chi.*, **2002**, 231 – 234.
27. Water Structures in Ion-Exchange Resin Particles: Solvation Dynamics of Nile Blue A, S. Habuchi, H.-B. Kim, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **2001**, *73*, 366 – 372.
28. Fabrication and Characteristic Responses of Integrated Microelectrodes in Polymer Microchannel Chip, K. Ueno, F. Kitagawa, H.-B. Kim, T. Tokunaga, S. Matsuo, H. Misawa, and **N. Kitamura**. *Chem. Lett.*, **2000**, 858 – 859.
29. Excitation Energy Transfer from Sulforhodamine 101 to Acid Blue 1 at a Liquid/Liquid Interface: Experimental Approach to Estimate Interfacial Roughness, S. Ishizaka, S. Habuchi, H.-B. Kim, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3382 – 3389.
30. Dynamic Fluorescence Spectroscopic Study on the Microstructures in Ion-Exchange Resin Particles, H.-B. Kim, S. Habuchi, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 842 – 848.
31. Optical Transformation and Fission of Single Giant Vesicles in Water by Radiation Pressure, **N. Kitamura**, N. Sekiguchi, and H.-B. Kim. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 1942 – 1943.
32. Direct Excitation Energy-Transfer as a Technique for in Situ Measurements of Ion-Exchange Processes in Single Polymer Particles, H.-B. Kim, S. Habuchi, M. Hayashi, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 105 – 110.
33. Effects of Sample Dimension and Dye Distribution Characteristics in Absorption Microspectroscopy, H.-B. Kim, S. Yoshida, and **N. Kitamura**. *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 51 – 57.
34. In Situ Measurements of Ion-Exchange Processes in Single Polymer Particles: Laser Trapping-Microspectroscopy and Confocal Fluorescence Microspectroscopy, H.-B. Kim, M. Hayashi, K. Nakatani, **N. Kitamura**, K. Sasaki, J. Hotta, and H. Masuhara. *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 409 – 414.
35. Picosecond Lasing Dynamics of a Single Dye-Doped Microparticle in Solution, K. Kamada, K. Sasaki, H. Misawa, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, *210*, 89 – 93.
36. Multibeam Laser Manipulation and Fixation of Microparticles, H. Misawa, K. Sasaki, M. Koshioka, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 310 – 312.
37. Optical Trapping of a Metal Particle and a Water Droplet by a Scanning Laser Beam, K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *60*, 807 – 809.
38. Three-Dimensional Optical Trapping and Laser Ablation of a Single Polymer Latex Particle in Water, H. Misawa, M. Koshioka, K. Sasaki, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *J. Appl. Phys.*, **1991**, *70*, 3829–3836.
39. Laser Manipulation and Ablation of a Single Microcapsule in Water, H. Misawa, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7859 – 7863.
40. Pattern Formation and Flow Control of Fine Particles by Laser Scanning Micromanipulation, K. Sasaki, M. Koshioka, H. Misawa, **N. Kitamura**, and H. Masuhara. *Optics Lett.*, **1991**, *16*, 1463 – 1465.

その他 269 編

総説・書籍

1. 単一微粒子の光操作と顕微計測, **喜多村 昇** (共著), 化学フロンティア, 切り拓き, サイエンスを牽引する分析最前線, **2008**, 化学同人.
2. 微小空間を分析する光化学, **喜多村 昇** (共著), 光化学の驚異, ブルーボックス, 光化学協会編, 講談社, **2006**, 170 – 202.

3. 単一微粒子の分光分析, 喜多村 昇, 先端化学シリーズVI, 界面・ナノテクノロジー・分子エレクトロニクス・ナノ分析, 日本化学会編, 2004, 丸善, 289 – 297.
 4. Optical Trapping-Chemical Analysis of Single Microparticles in Solution, N. Kitamura, and F. Kitagawa. *J. Photochem. Photobiol. C: Rev.*, 2003, 4, 227 – 247.
 5. Space- and Time-Resolved Spectroscopic Analyses in Micrometer Dimension, N. Kitamura, H.-B. Kim, S. Habuchi, and M. Chiba. *Trends Anal. Chem.*, 1999, 18, 675 – 684.
 6. Spectroscopic and Electrochemical Analyses of Electron Transfer and Mass Transfer across the Microdroplet/ Solution Interface, N. Kitamura, K. Nakatani and H.-B. Kim. *Pure Appl. Chem.*, 1995, 67, 79 – 86.
 7. Optical Harmony of Microparticles in Solution, N. Kitamura, K. Sasaki, H. Misawa and H. Masuhara, *Microchemistry - Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*, H. Masuhara, F. C. De Schryver, N. Kitamura, and N. Tamai, eds., North-Holland, Amsterdam, 1994, 35 – 48.
 8. マイクロ化学—微小空間の反応を操る, 増原極微変換プロジェクト編, 化学同人, 1993.
- その他 79 編