

2018 年度

「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」  
合同研究報告会

要旨集

2019 年 2 月 5 日（火） - 6 日（水）  
於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

理化学研究所

はじめに

2017年度から、理化学研究所の独創的研究提案制度の新領域開拓課題として5年プロジェクト「物質階層原理研究」（代表：加藤礼三 主任研究員）がスタートしました。正式名称は、"Fundamental Principles Underlying the Hierarchy of Matter: A Comprehensive Experimental Study"（物質階層の原理を探究する統合的実験研究）です。

持続可能な社会の実現に向け、物質科学がエネルギー・環境・情報・医療技術等への基幹的な寄与を行うためには、その基盤をなす「物質」が如何に構築され 如何に振る舞うかを総合的に理解することが必須です。本プロジェクトは、理研が有する他に類を見ない総合性を最大限に発揮して、ハドロンから生体分子に至る物質階層の原理と機能を「物理・化学的な実験的アプローチ」を用いて探究します。具体的には、各物質階層において、その構造・機能を定める**相互作用**（主に強い相互作用と電磁相互作用）について実験研究を行い、理研の理論グループとの連携によってその基礎学理を明らかにします。さらに、物質の機能発現の要となる**励起**および**不均一性**の問題へと研究を展開していきます。前者においては、我々が未だその全容を理解していない励起現象の探索と解明に取組み、後者においては、電子デバイスや生体膜等の高度な機能を有する系における不均一な構造に基づく機能発現の原理に迫ることを目標としています。

しかし、予算上の問題から、2017年度の時点では、当初予定していた3つのサブプロジェクトの内の**不均一性**を外し、2つのサブプロジェクト（**相互作用**と**励起**）を中心にスタートしました。しかし、**不均一性**の研究は、これだけでも新領域開拓課題を構築できる広さと深さを持つので、金有洙 主任研究員を代表として、新たに研究計画を練り直し“Heterogeneity at Materials Interfaces”（ヘテロ界面研究）として、2017度に新規の申請を行いました。この5年プロジェクトは幸いにして高い評価を得て予算化され、今年度からは、この「ヘテロ界面研究」を先行する「物質階層原理研究」と一体的に運営し、より大きな目標に向かって研究を推進することができるようになりました。

両プロジェクトは、ボトムアップ研究に基づく理研横断的な物質科学研究ネットワークの構築を目標としています。その一環として、「レーザー」や「信号処理・データ収集」等の先端的計測技術の共有し、さらなる開発・展開を目指しています。このために、「ExpRes 道場」と名付けた先端的計測技術に関する勉強会を開催しています。実は、「ヘテロ界面研究」で提案されている実験課題の一つは、「ExpRes 道場」での議論から生まれたものです。今年度も和光キャンパスで2回開催し、多くの研究者が参加して意見交換を行いました。今回は、共同研究の促進を念頭に、研究室見学会も同時に開催しました。今後も引き続きこれらの活動を通じ、先端的計測技術の共有・開発・展開のネットワーク化による物質科学の新しい知的基盤の構築を目指します。

また、我々は、理研において強力に研究を進めるだけでなく、同時に全国の研究者と連携して物質科学の研究ネットワークを構築することが重要と考えています。その第一歩として、本年度から、理研外の大学・研究機関から高いアクティビティを持つ研究者に両プロジェクトへ分担者として参加いただいています。

「物質階層原理研究」と「ヘテロ界面研究」は合同で、年度前半に若手の発表を中心とした合宿形式の研究会を、年度後半に PI による成果報告を中心としたシンポジウムを行います。前者については、5 月に理研内外から多くの研究者が参加して、若手を中心としたパネルディスカッション「プロジェクト推進に関する現場からの要望」を含む活発な討論を 2 日間にわたって交わし、盛会裏に終了しました。今回の研究会は、後者にあたり、両プロジェクトのこの 1 年の成果報告と共に、関連分野で活躍されている所内外の研究者をお呼びして招待講演を企画しました。異なる研究分野の連携は、分野の垣根のない理研の最大の特徴であり、両プロジェクトの根幹をなすものです。自由闊達な雰囲気のもとで、大いに議論し、交流を深め、新しい物質科学の芽が育つことを期待します。

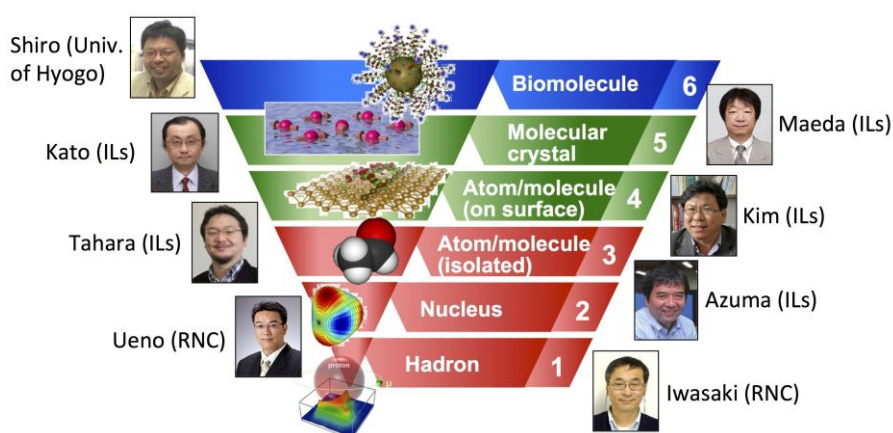
2019 年 1 月 15 日

代表 加藤 礼三、金 有洙

## Fundamental Principles Underlying the Hierarchy of Matter: A Comprehensive Experimental Study

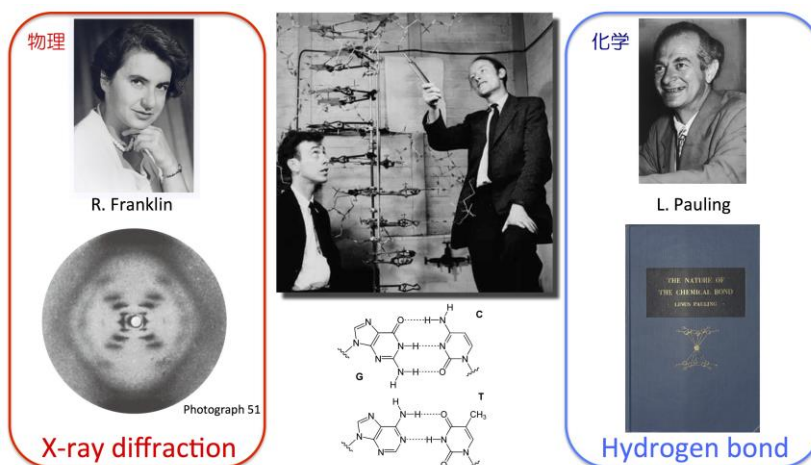
### • Organization

This project is being carried out as a collaboration involving eight participating laboratories, in which we treat the hierarchy of matter from hadrons to biomolecules with three underlying and interconnected key concepts: *interaction*, *excitation*, and *heterogeneity*. The project consists of experimental research conducted using cutting-edge technologies, including lasers, signal processing and data acquisition, and particle beams at RIKEN RI Beam Factory (RIBF) and RIKEN Rutherford Appleton Laboratory (RAL).



### • Physical and chemical views of matter lead to major discoveries

Although this project is based on the physics and chemistry of non-living systems, we constantly keep all types of matter, including living matter, in our mind. The importance of analyzing matter from physical and chemical points of view was demonstrated in the case of DNA. The Watson-Crick model of DNA was developed based on the X-ray diffraction, which is a physical measurement. The key feature of this model is the hydrogen bonding that occurs between DNA base pairs. Watson and Crick learned about hydrogen bonding in the renowned book “The Nature of the Chemical Bond,” written by their competitor, L. Pauling, who was a leading authority on chemical bonding. This important lesson in history teaches us that viewing matter from physical and chemical perspectives can lead to dramatic advances in science.





• Hierarchy of Matter: Universality vs. Diversity

We believe that the behavior of matter, including biological systems, can be understood through physical laws. P. Dirac, a great physicist, stated this universality as follows: “once we know the underlying physical laws, *the rest is chemistry*.” On the other hand, P. W. Anderson, another great physicist, claimed that the interactions among multiple components in complex systems create entirely new properties in each layer of the hierarchy, with his famous phrase “*More is different*”. This means that the science governing each layer is different, and it is not until we understand this diversity that we understand the universal principles completely. Therefore, we have selected “interaction” as the first key concept of this project. In addition, we selected “excitation” and “heterogeneity” as the other important key concepts to understand diversity in the hierarchy.

普遍性



P. Dirac

• *The rest is chemistry*

*The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these laws leads to equations much too complicated to be soluble.*

The behavior of matter including biological systems can be understood through physical laws.

多様性



P. W. Anderson

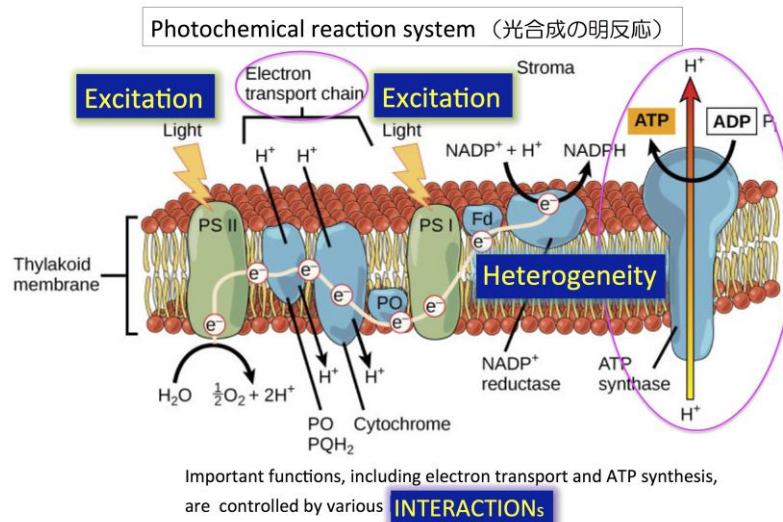
• *More is different*

*The behavior of large and complex aggregates of elementary particles is not to be understood in terms of a simple extrapolation of the properties of a few particles. Instead, at each level of complexity entirely new properties appear.*

The interactions among multiple components in complex systems create entirely new properties in each layer of the hierarchy.

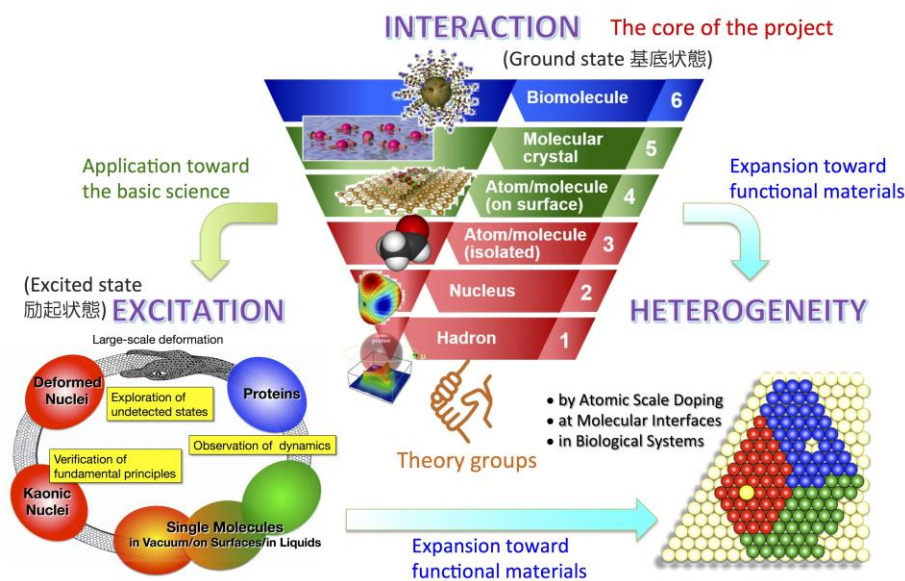
• Three Key Concepts: Interaction, Excitation, and Heterogeneity

The importance of these three key concepts is well illustrated by the photochemical reaction system, involved in photosynthesis. First, the photosynthesis proceeds in the thylakoid membrane, which has a heterogeneous structure. This *heterogeneity* is essential for the emergence of the functionality of the membrane. *Excitation* by light is the most important step in photosynthesis. Finally, important processes, including electron transport and ATP synthesis, are controlled by various *interactions*.



• Three Key Concepts and Sub-projects

The three key concepts are associated with three sub-projects: “Interaction in matter” lead by Dr. Ueno, “Excitation in matter” lead by Dr. Azuma, and “Heterogeneity in matter” lead by Dr. Kim. As mentioned, the “Interaction” sub-project is the core of this project. To comprehensively understand the nature of interactions that take place in each layer, it is essential to collaborate with theory groups. The knowledge obtained by the “Interaction” sub-group will be applied toward the basic science of excitation. The “Interaction” sub-project investigates the ground state of systems, and the “Excitation” sub-project focuses on the excited states of systems. The results obtained by these two sub-projects will be expanded towards the development of functional materials by the “Heterogeneity” sub-group. A unique point of this project is that almost all members participate in more than two sub-projects, which enhances comprehensive understanding of these concepts.



• Interaction in Matter

The “Interaction” sub-group investigates the diversity of phenomena caused by interactions that occur in each level in the hierarchy of matter. The strong interaction and the electromagnetic interaction give rise to a variety of phenomena depending on many-body effects, geometry, dimensionality, external conditions and so on. The interactions studied by each team range from the strong interaction between quarks to the van der Waals interaction between single-stranded DNA molecules, with a focus on how interactions in systems with multiple degrees of freedom lead to a diversity of phenomena. This means that many-body effects and multiple degrees of freedom are key issues in every layer of the hierarchy.

• Excitation in Matter

Excitation is a key step for the emergence of functionality, but knowledge on this topic is surprisingly limited. Thus, in this sub-group, we carry out three types of research on excitation, “Exploration of undetected excited states” in deformed nuclei, “Verification of fundamental principles through excited states” in kaonic nuclei, and “Observation of excited state dynamics” in excited molecules in liquids, on surfaces, and in vacuum. We study excitation over a wide range of energies, sizes, and time scales. At the same time, we study universality as indicated by the large-scale deformations observed in both

excited-state nuclei and proteins.

- Heterogeneity in Matter

Heterogeneity is an important spatial property for the emergence of functionality as well as a challenging research target that drives the development of cutting-edge measurement technologies. This sub-group will apply the results of the “Interaction” and “Excitation” sub-groups toward the development of functional materials. In this sense, the “Heterogeneity” sub-group is closely tied to practical applications. The main topics investigated are superconducting doped diamond (as “Heterogeneity by Atomic Scale Doping”), electrical double layers in the field effect transistors (as “Heterogeneity at Molecular Interfaces”), and lipid membranes in solution (as “Heterogeneity in Biological Systems”), which are tackled through a wide range of collaborations.

- Goal of the Project

The most important goal of the project is the construction of a new cross-disciplinary research network based on the bottom-up style research activities at RIKEN, which will drive a dramatic evolution of science and lead to unpredictable by-products. This network includes *ExpRes Dojo* where we share, learn, and report information on cutting-edge experimental technologies, primarily laser and signal processing and data acquisition technologies. This consists of school-type meetings and workshops. An important output of the *ExpRes Dojo* is the application of new technologies developed through the physics and chemistry research to biological systems. At the same time, we nurture young researchers with wider and deeper views of matter. We believe that the scientific community is one where innovative discoveries are frequently achieved by newcomers in different research fields. The present project will maintain the diversity of science at RIKEN and ensure an environment in which young researchers with high ambitions can easily cross over the boundaries between disciplines.

Lead researcher  
Dr. Reizo Kato

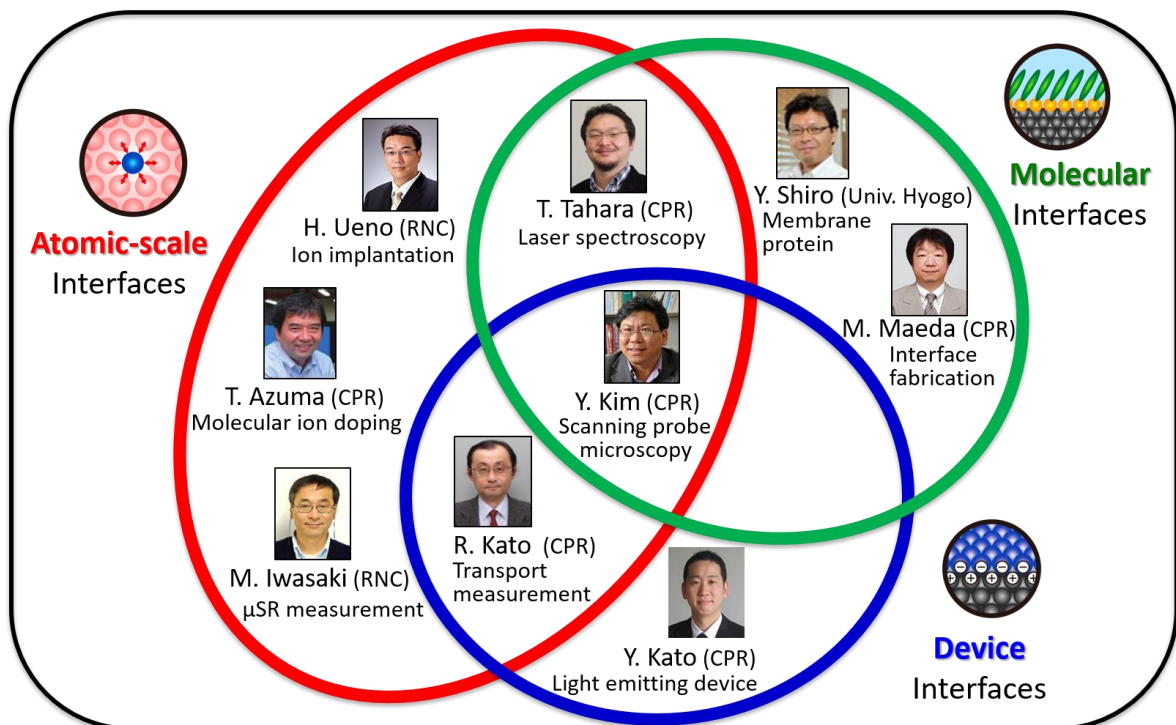
## Heterogeneity at Materials Interfaces

- Goal of the project

This project aims at understanding and controlling structures and functions originated in *heterogeneity* at a variety of *interfaces* that encompass (A) interaction of a single dopant with surroundings in solid and liquid materials, (B) structures, functions and reactions of molecular interfaces and (C) development of new functional devices by controlling interface charge carries.

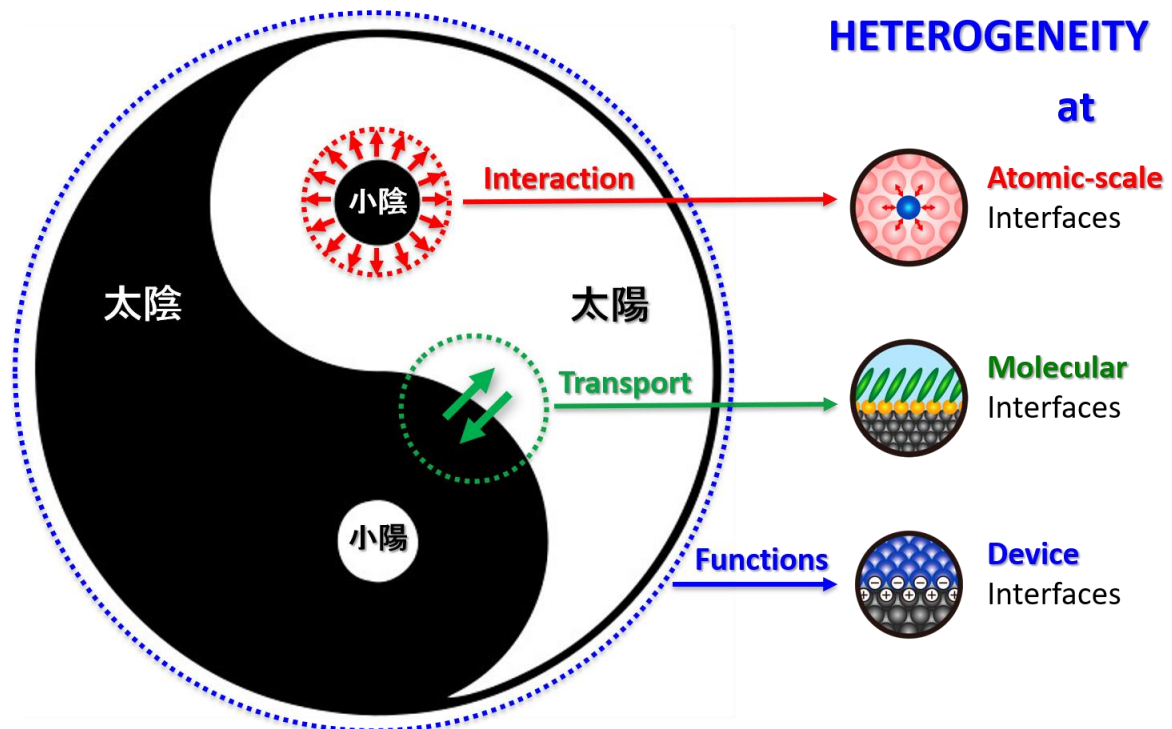
- Organization

The corresponding three sub-projects, such as (A) Atomic-scale interfaces, (B) Molecular interfaces and (C) Device interfaces, make it realized by entanglement of research concepts and research resources among world-leading laboratories in RIKEN Cluster for Pioneering Research (CPR) and top-level research infrastructures in RIKEN Nishina Center (RNC).



- Heterogeneity at the interfaces

Heterogeneity at the interface between two different materials plays pivotal roles in transport of charge, matter, and energy across the interfaces, chemical reactions and interactions, functions of materials and devices, and biological activities in living systems. The heterogeneity is frequently associated with functions of the materials systems. For example, the doping that effectively modulates electrical properties of various solids (semiconductor, metal, and superconductor) induces heterogeneous distribution of atoms/molecules. The heterogeneity is also a key concept in the evolution of matter from non-living matter to life. Field effect transistor and biological membrane are artificial and natural examples of functional heterogeneous systems, respectively. The heterogeneity, where the periodicity is missing to reveal gradients, is a challenging research target of the cutting-edge measurement technology, mainly due to its structural and phenomenal complexity. Especially, we focus on the heterogeneity at interfaces in various kinds of materials systems, regarding how it affects the functions accompanying with the peculiar chemical/physical properties.



Lead researcher  
Dr. Yousoo Kim

プログラム

## 2018 年度

### 「物質階層原理研究」 & 「ヘテロ界面研究」

#### 研究報告会 プログラム

2019 年 2 月 5 日（火）－6 日（水）

於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

#### 1 日目：2019 年 2 月 5 日（火）

13:30－13:40 概要説明（加藤 礼三）

##### 【座長：城 宜嗣】

13:40－14:25 I-1 高速一分子蛍光分光法によるタンパク質の構造形成ダイナミクス  
高橋 聡（多元物質科学研究所／東北大学）

14:25－14:55 O-1 二次元蛍光寿命相関分光による RNA リボスイッチのマイクロ秒領域の  
折り畳み機構  
田原 太平（田原分子分光研究室）

14:55－15:20 O-2 冷却イオン分光による天然変性タンパク質  
－低分子リガンド複合体へのボトムアップアプローチ  
藤井 正明（科学技術創成研究院／東京工業大学）

15:20－15:35 休憩

##### 【座長：田原 太平】

15:35－16:20 I-2 光受容型膜タンパク質・微生物型ロドプシンの物理化学研究  
井上 圭一（物性研究所／東京大学）

16:20－16:50 O-3 生体内鉄動態：生体膜を通じた鉄の取り込み  
城 宜嗣（生命理学研究科／兵庫県立大学）

16:50－17:20 O-4 単層カーボンナノチューブの明るい励起子と暗い励起子  
加藤 雄一郎（加藤ナノ量子フォトニクス研究室）

17:45－19:45 意見交換会（広沢クラブ）

## 2日目：2019年2月6日（水）

### 【座長：上野 秀樹】

- 9:15－10:00 I-3 光格子重元素干渉計による基本対称性の破れの研究  
酒見 泰寛（原子核科学研究センター／東京大学）
- 10:00－10:30 O-5 孤立分子イオンの放射冷却過程  
東 俊行（東原子分子物理研究室）
- 10:30－10:45 休憩

### 【座長：東 俊行】

- 10:45－11:15 O-6 分野間技術連携による原子・核物理境界領域研究  
上野 秀樹（上野核分光研究室）
- 11:15－11:45 O-7 原子核の中の階層構造とその新展開  
岩崎 雅彦（岩崎先端中間子研究室）
- 11:45－12:10 O-8 重いクォークを含むバリオン励起状態の研究  
野海 博之（核物理研究センター／大阪大学）
- 12:10－13:35 昼食

### 【座長：加藤 雄一郎】

- 13:35－14:20 I-4 ナノ構造の光学応答と光圧操作  
石原 一（物質創成専攻未来物質領域／大阪大学）
- 14:20－14:50 O-9 局所界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の理解：  
表面プラズモンによる単一分子化学反応の制御  
金 有洙（Kim 表面界面科学研究室）
- 14:50－15:15 O-10 分子ヘテロ界面を用いた電子デバイス研究  
山本 浩史（協奏分子システム研究センター／分子科学研究所）
- 15:15－15:30 休憩

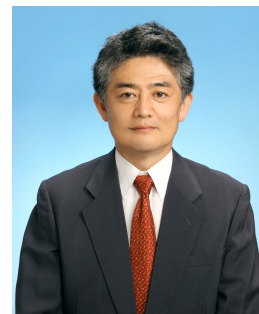
### 【座長：金 有洙】

- 15:30－16:00 O-11 単一成分分子性導体の開発  
加藤 礼三（加藤分子物性研究室）
- 16:00－16:30 O-12 DNA 間相互作用に基づくナノ粒子の組織化  
前田 瑞夫（前田バイオ工学研究室）
- 16:30－16:40 閉会挨拶（小安 重夫 理事）
- 16:40－16:45 終わりに（金 有洙）



# 招待講演

高橋 聡



## 東北大学多元物質科学研究所

仙台市青葉区片平 2-1-1

st@tagen.tohoku.ac.jp

### 高速一分子蛍光分光法によるタンパク質の構造形成ダイナミクス

タンパク質は、変性状態からフォールディングして構造を作り機能を発揮する究極のナノ構造体である。タンパク質には二つの重要な動的過程がある。第一は、変性した状態から自発的に機能を持つ構造に転移するフォールディング過程であり、すべてのタンパク質が構造を維持するために必要な過程である。第二は機能発現過程であり、タンパク質がそれぞれの機能を果たすための運動である。これらの過程において、タンパク質がどのような構造変化を示すのかを解明することで、タンパク質が関与する生体化学反応の特異性や高効率性を正しく理解できると期待される。さらには、タンパク質の機能を真似た人工機能分子の設計にも重要な知見を与えると期待される。

我々は一分子蛍光分光法の時間分解能を向上させる手法の開発に取り組んできた。最近報告した装置では、ハイブリッド光検出器（HPD）を利用した高時間分解能一分子蛍光観察装置を開発した。光学系における背景光を減らすための数々の工夫を導入し、さらに、短時間内に多数の光子を数え上げるための信号検出方法を最適化することで、5 ミリ秒以上連続して 10 マイクロ秒の時間分解能における一分子蛍光観察を可能にした[1]。これは世界的に我々だけが達成した最短の時間分解能である。

開発した手法を用いてタンパク質のフォールディング過程の出発点である変性状態の特性の理解を目指した。蛍光色素を二重ラベル化したユビキチンについて、色素間の蛍光移動を一分子レベルで観察した。その結果、変性状態のユビキチンの構造の不均一性が示唆され、さらに、不均一な構造の間でミリ秒以上の時間領域におけるゆっくりした構造転移が起きることを見出した[2]。同様の構造の不均一性とゆっくりした運動は変性状態における BdpA でも観察されており、変性したタンパク質の一般的な性質ではないかと考えられる[3]。これらの結果を統一的に説明する仮説を提案した[4]。

[1] H. Oikawa, T. Takahashi, S. Kamonprasertsuk, S. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 3277–3285 (2018).

[2] M. Saito, S. Kamonprasertsuk, S. Suzuki, K. Nanatani, H. Oikawa, K. Kushiro, M. Takai, P.-T. Chen, E. H.-L. Chen, R. P.-Y. Chen, S. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 8818–8829 (2016).

[3] H. Oikawa, K. Kamagata, M. Arai, S. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6081–6091 (2015).

[4] S. Takahashi, A. Yoshida, H. Oikawa, *Biophys. Rev.*, **10**, 363–373 (2018).

井上 圭一



東京大学・物性研究所・機能物性研究グループ

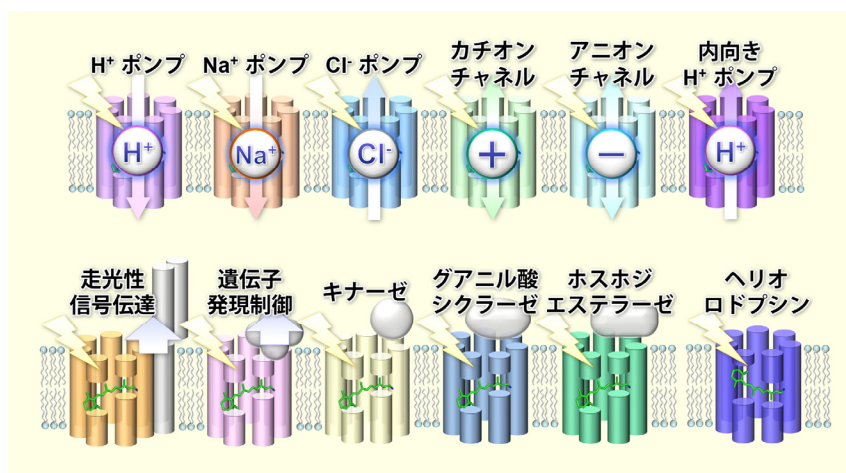
千葉県柏市柏の葉5丁目1-5 東京大学物性研究所 A401 号室

inoue@issp.u-tokyo.ac.jp

## 光受容型膜タンパク質・微生物型ロドプシンの物理化学研究

海洋や湖沼、河川、土壌など地球上の様々な環境中には、莫大な数の細菌や藻類などの微生物が棲息しているが、近年のゲノム研究の発展により、その多くが「微生物型ロドプシン」と呼ばれる光受容型膜タンパク質を持つことが明らかとなってきた。微生物型ロドプシンは全て7回膜貫通型の共通構造を持ち、さらに発色団として全トランス型のレチナールをタンパク質内部に結合している。そしてレチナールが光を吸収すると、13シス型への異性化反応を起こし、光駆動型イオンポンプや、電気化学勾配に沿って双方向にイオンを輸送する光ゲート式イオンチャネルなど非常にバラエティに富んだ生理機能が発現される。

その中で我々はこれまでに、これら微生物型ロドプシンが共通の構造モチーフをもとに、どの様にしてこれほどまでに多様な生理機能の発現を達成するのか、その分子メカニズムに興味を持ち、主に独自に発見した新奇分子に対する分光学的なアプローチを中心とした物理化学的研究を行ってきた [1-3]。さらに2018年には既存の微生物型とは全く独立した、新たなロドプシンファミリーが自然界に広範に存在することを明らかにし[4]、講演ではこれを含めた微生物型ロドプシンの機能発現メカニズムに対する最新の研究について紹介する。



参考文献

- 1) Inoue et al., *Nature Commun.* 4, 1789 (2013); 2) Kato et al., *Nature* 521, 48-53 (2015)
- 3) Inoue et al., *Nature Commun.* 7, 13415 (2016); 4) Pushkarev et al., *Nature* 558, 595-599 (2018)

酒見泰寛



東京大学大学・原子核科学研究センター

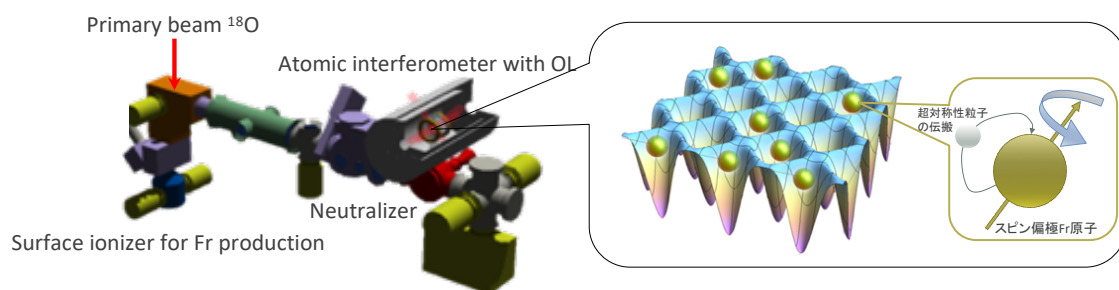
埼玉県和光市広沢 2-1 理研内東大 CNS  
sakemi@cns.s.u-tokyo.ac.jp

## 光格子重元素干渉計による基本対称性の破れの研究

ヒッグス粒子の発見によって、物質の質量獲得機構をはじめ、素粒子物理学は大きく発展した。しかし、この基盤となる素粒子標準理論が着実に検証されながらも、反物質がどのように消失していったのか、この物質・反物質対称性の破れの機構は十分には説明できず、さらに根源的な枠組みが必要となっている。素粒子の階層問題、ゲージ結合定数の統一、暗黒物質の実体等を解決する有力な考え方では、未知の素粒子と対称性の存在が予言されている。

これらを調べる方法として、未知素粒子の直接生成・探索を行う高エネルギー実験とともに、精密量子計測による超低エネルギー実験が相補的な手法として挙げられる。これは、素粒子の周りに、未知粒子が生成・伝搬・消滅を繰り返す量子補正効果により、素粒子に発現する永久電気双極子能率 (EDM) や、アナポールモーメント等、基本対称性を破る観測量を精密に検出することで、未知粒子の存在や反物質消失の謎に迫るものである。この量子補正効果は極めて小さいが、重元素・極性分子等においては、相対論効果や原子核の変形効果により、レプトン・クォーク、そしてそれらの相互作用における基本対称性の破れが量子増幅され、未知の素粒子や対称性を調べる魅力的なプローブとなっている。

本講演では、原子・分子を量子制御し、核物理・原子物理・量子エレクトロニクス等の実験技術を駆使した光格子干渉計による基本対称性破れの起源を探る研究の現状を紹介する。



図： 原子核反応により重元素を生成し、オンラインでレーザー冷却し、光格子上にトラップされた重元素のスピン歳差周期を測定することで、基本対称性の破れを探索する。

### 参考文献

- 1) 「冷却原子を用いた電子の電気双極子能率の探索」 酒見泰寛  
光学 (Optical Society of Japan) Vol.47 (2018) 301.

石原 一

大阪大学 基礎工学研究科物質創成専攻

〒560-8531 豊中市待兼山町 1-3

ishi@mp.es.osaka-u.ac.jp



## ナノ構造の光学応答と光圧操作

光子の波動関数の広がりには比ベナノ物質のサイズは桁違いに小さいため、両者が出会う確率は一般にはごく小さい。この確率（断面積）を如何に大きくするかは様々な研究分野で重要な課題と認識されている。電子遷移エネルギーに対する共鳴効果を利用し、また遷移に与る量子状態のコヒーレント長を伸張させて光子から見た的を大きくすることは一つの戦略である。また逆に光子のエネルギーをナノ共振器等で閉じ込め、確実に的を狙う戦略もある。いずれのアプローチにおいても、光の電場と電子系波動関数の空間的なインタープレイが重要な役割を果たす場合があり、従来の光学応答理論の基礎である双極子近似や長波長近似が破綻する世界に足を踏み入れることになる。

本講演では、例えば前者の戦略に関連して、高品質薄膜のサブミクロンコヒーレント長による巨大な光一励起子相互作用体積によってもたらされる 10fs クラスの超高速輻射緩和の観測例や、巨大準位シフトによる自由励起子—束縛励起子自発共鳴の理論予想などを紹介する。また後者に関連しては、単一分子レベルにおける長波長近似の破れと光学選択則の変調を議論する。これらの事例は、従来の光学応答理論の枠組みに正面から取り入れられていなかった電子—光の空間インタープレイが光機能創出への新たな自由度を提供する可能性を示している。

一方、ナノ物質の光学応答は力学的運動となって現れることもある。Ashkin らはレーザーにより光子密度を高めてマイクロ微粒子を捕捉することに成功したが、近年操作対象の興味がナノ物質に移ってきており、そこでは単なるレーザーの集光だけではなく、上記のナノ共振器や（非線形応答を含む）電子遷移共鳴が重要な役割を果たしている。特に、両者の協奏的効果を積極的に活かした光圧による量子精製・計測、あるいは超解像捕捉の提案など、新しい光圧操作の可能性について議論する。

### 参考文献

- 1) H. Ishihara, “Nanoscale Optical Response” in *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*, Second Edition. (Elsevier Science, 2019)

口頭発表



田原 太平



理化学研究所 田原分子分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

tahei@riken.jp

## 二次元蛍光寿命相関分光による RNA リボスイッチのマイクロ秒領域の折り畳み機構

生体高分子は常温で様々な構造をとり、熱エネルギーによる励起によって絶えず構造変化している。このような構造揺らぎは生体分子の機能発現に本質的な役割を果たしているが、これを観測、研究するためには分子の一つ一つを観測する一分子分光の手法を使う必要がある。これまでに我々は新しい一分子分光法である二次元蛍光寿命相関分光 (2D-FLCS) を開発し、色素ラベルと併用することで従来不可能であったサブマイクロ秒に到る高い時間分解能で定量的な構造ダイナミクス情報を得ることを可能とした[1]。この 2D-FLCS を用いてこれまでタンパク質の折り畳みダイナミクスを研究してきたが[2,3]、今回、これをリボスイッチ (Riboswitch) の研究に応用した。リボスイッチは mRNA の一部分で、適当な分子と相互作用することによって構造変化し、DNA から mRNA が合成される過程である「転写」や、mRNA からタンパク質が合成される過程である「翻訳」を制御する。得られた 2D-FLCS の結果は、リボスイッチの構造変化が、金属イオンとの結合によって誘起される場合には conformational selection、小分子 (preQ<sub>1</sub>) との結合で起る場合には Induced fit と、大きく異なる機構で起ることを明確に示した。これら機構の議論はこれまで反応速度を元に行われてきたが、今回 2D-FLCS によってより直接的に構造的見地から示された。

### 参考文献

- 1) K. Ishii and T. Tahara, J. Phys. Chem. B **117**, 11414-11422 & 11423-11432 (2013).
- 2) T. Otsu, K. Ishii and T. Tahara, Nat. Commun. **6**, 7685/1-9 (2015).
- 3) T. Otsu, K. Ishii, H. Oikawa, M. Arai, S. Takahashi and T. Tahara, J. Phys. Chem B **121**, 5463-5473 (2017).

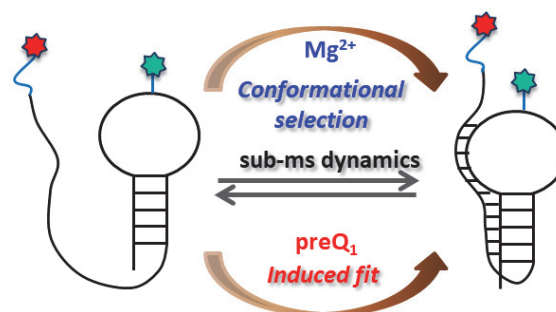


図. リボスイッチの折り畳み機構

藤井正明

東京工業大学 化学生命科学研究所

神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

mfujii@res.titech.ac.jp



## 冷却イオン分光による天然変性タンパク質-低分子リガンド複合体へのボトムアップアプローチ

生理条件下で固有の立体構造を形成しないタンパク質を天然変性タンパク質 (IDP) は、多様な分子と結合することによって多くの生体内プロセスに関与している。そのため IDP は凝集しやすく、神経変性疾患の多くは原因 IDP の凝集との関連が指摘されている。原因 IDP の低分子凝集阻害剤が発見されているが[1]、その複合体の構造揺らぎが大きいため XRD、NMR などの適用が困難で、作用機序の理解につながる結合様式が未解明である。私たちは、この問題に対して、結合部位を切り出したペプチドと低分子リガンドとの複合体の構造をエレクトロスプレー (ESI)・冷却イオントラップ法とレーザー分光法を組み合わせた冷却イオン分光法により調べるボトムアップアプローチ[2]を適用することを着想した。本研究では、パーキンソン病原因タンパク質である  $\alpha$ シヌクレインとその低分子凝集阻害剤であるドーパミンに着目した。 $\alpha$ シヌクレインのドーパミン結合モチーフである  $^{125}\text{YEMPS}^{129}$  の両末端を保護した Ac-YEMPS-NHMe (以降 YEMPS: 図 1 a) が、ドーパミン (Dp: 図 1 b) との結合によりどのような二次構造をとるかを明らかにする事を目的とした。

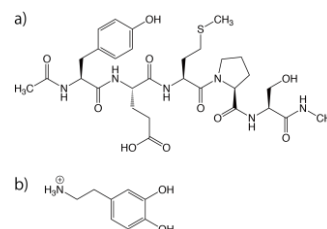


図 1 a) YEMPS 及び b) プロトン化ドーパミン

ドーパミンはアミノ基をもち、生理条件下ではプロトン化されている ( $\text{DpH}^+$ )。  $\text{DpH}^+$  と YEMPS の複合体を ESI 法により生成し、真空中に導入した。これを冷却イオントラップで捕捉・冷却した。ここに水素ガスを導入し、複合体の  $\text{H}_2$  クラスターを生成した。赤外レーザーを照射・波長掃引し、赤外励起により  $\text{H}_2$  が解離することを利用して赤外吸収を検出した (赤外光解離 (IRPD) 分光法)。過去の研究によれば YEMPS モチーフは  $\text{DpH}^+$  のカテコール部分と結合することが示唆されている[3]。プロトン化アミノ基とペプチドの相互作用を排除するために、プロトン化アミノ基を 18-crown-6-ether (CE) で包接保護した。YEMPS- ( $\text{DpH}^+$ -CE) のアミド-I 領域の IRPD スペクトルを測定し、YEMPS の二次構造を調べた。結果の詳細は講演にて議論する。

参考文献 1) R. Cuchillo, et al., *Biochem. Soc. Trans.* **40**, 1004 (2012)., 2) T. Sekiguchi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 5626 (2018)., 3) F. E. Herrera, et al., *PLoS One.* **3**, e3394 (2008).



城 宜嗣



兵庫県立大学大学院生命理学研究科

兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

yshiro@sci.u-hyogo.ac、yshiro@riken.jp

## 生体内鉄動態：生体膜を通した鉄の取り込み

鉄 (Fe) は全ての生物にとって必須元素であり、食餌からの鉄の取り込み、運搬、貯蔵、濃度感知 (これらをまとめて鉄動態とよぶ) を通して、鉄含有タンパク質・酵素の活性中心として機能している。一方、過剰の鉄は活性酸素種の発生源となるため、生体内の鉄動態は厳密に制御されている。本研究では、これら鉄動態に関与する様々なタンパク質の構造と機能を分子レベルで理解する事を目的としている。細胞膜というヘテロ界面で起こる鉄動態の構造機能の関連で明らかにすることと、鉄結合に伴う構造ダイナミックスを励起手法により明らかにすることをめざしている。

病原菌はその生存 (感染・増殖) に必須の鉄を、ヒトの赤血球へオグロビンのヘム (鉄-ポルフィリン錯体) を奪取することにより得ている。病原菌内の鉄動態には、ヘム取り込みポンプ (ヘムインポーター)、ヘム濃度センサー、ヘム排出ポンプ (エクスポーター) のタンパク質が関与している。本報告会では、今年度の成果として、エクスポーター (図1) およびヘム濃度センサー (図2) の構造機能解析について報告する。



図1 *Corynebacterium diphtheriae* のヘムエクスポーターHrtBA (ATP類縁体結合型)

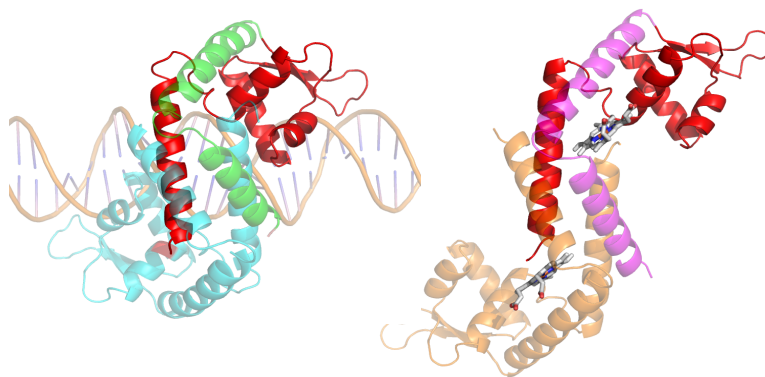


図2 *Streptococcus agalactiae* のヘム濃度センサーPefRの結晶構造。  
左：DNAに結合したヘム非結合型 PefR、右：ヘム結合型 PefR

加藤 雄一郎

理化学研究所 加藤ナノ量子フォトニクス研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

yuichiro.kato@riken.jp



## 単層カーボンナノチューブの明るい励起子と暗い励起子

発光ダイオードは、照明・信号器・ディスプレイなど身の回りのいたるところで用いられており、**n** 型と **p** 型の半導体の接合に電流を流して電子と正孔を再結合させることで光子を生成する、というのがその基本原理である。これに対し、本研究では**デバイス界面**を利用した新しい原理に基づく発光デバイスの可能性を探る。カーボンナノチューブ電界効果デバイスを用いて、ゲート電圧により半導体内部で電子と正孔を誘起して再結合させるという発光機構を実験的に検証する。

今年度は、検証実験に必要となる時間分解測定装置を構築し、動作確認も兼ねてまずは単一の架橋カーボンナノチューブに対する測定に取り組んだ。すると、通常は直接検出することができない「暗い励起子」を定量的に観測できることが判明した (図 1)。また、Kim 研究室との共同研究で進めているナノチューブと有機分子のヘテロ界面に関する実験 (図 2) では誘電遮蔽効果や電荷移動が発光特性に影響することが分かってきている [1]。

- [1] S. Tanaka, K. Otsuka, K. Kimura, A. Ishii, H. Imada, Y. Kim, Y. K. Kato, arXiv:1812.10245 (2018).

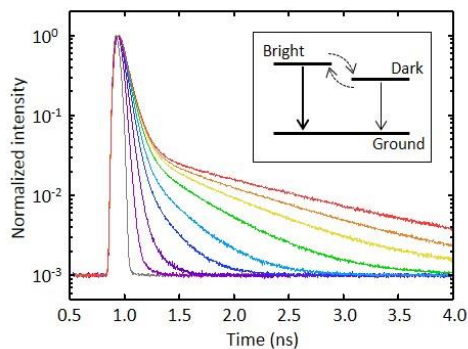


図 1 : 単一のカーボンナノチューブの時間分解蛍光測定

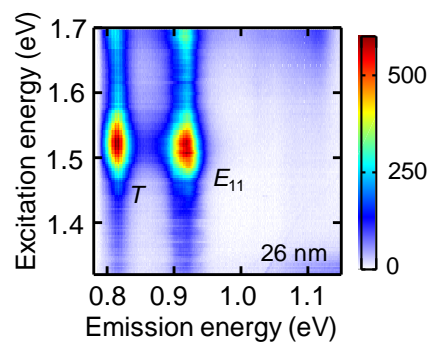


図 2 : フタロシアニン分子蒸着後の励起分光スペクトル[1]

東 俊行

理化学研究所 東原子分子物理研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

toshiyuki-azuma@riken.jp



## 孤立分子イオンの放射冷却過程

21世紀の科学のフロンティア、或いは、いわゆる大陸型研究の方向は「faster, cooler, larger」へ向かってきた。パルスレーザー光源は今やフェムト秒、アト秒へと進化し、より速いダイナミクスの観察を可能にした。レーザー冷却などによる極低温技術は、量子制御や超高精度計測を可能にした。単純な系からより大きく複雑な系を対象とした科学への挑戦も続いている。この中で、孤立した量子系の**励起・脱励起**ダイナミクスは、量子力学的にも統計力学的に興味深いながら、もう一つのベクトル方向を向いた**開拓すべき未踏分野**である。特に放射冷却(あるいは輻射冷却)過程は極めて普遍的な現象であり、数々の場面で登場するにも関わらずこれを取り扱う研究分野は物理でも化学でも特殊である。

孤立分子では、紫外・可視光で**励起**された電子状態のエネルギーは、一般にすぐに蛍光を発することにより放出されるか、内部転換によって振動励起状態に移行する。この過程は物理化学の中心的課題として長年詳しく調べられてきた。その後は溶液などの凝縮系であれば媒質エネルギーの散逸がピコ秒程度の時定数で進むので電子エネルギーが失われた時点で脱励起は完了する。一方、孤立系においては衝突による冷却が無い場合、振動、さらに回転エネルギーは遥かに遅い過程である輻射によってのみ失われる。その時間スケールは秒や分あるいは数十時間というスケールにまで及ぶ。分光学的興味からは断熱膨張冷却させた分子を対象として振動回転分光が以前から広く行われてきたが、時間軸の関数としての長時間に及ぶ**励起・脱励起**という未踏分野を研究する扉は、真空中に対象を長時間保持し制御することを可能としたイオントラップやイオン蓄積リングといった最近の実験技術の進展によって、まさに今、開かれ始めた。

本報告会では、2原子分子や3原子分子イオンがどのように振動回転冷却されるか(あるいは、されにくい)の時間発展ダイナミクスを、我々の開発した極低温イオン蓄積リングを駆使して実験的に追跡した結果について報告する。

上野秀樹



理化学研究所 上野核分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

ueno@riken.jp

## 分野間技術連携による原子・核物理境界領域研究

当新領域開拓課題を通じ、当研究室では、陽子過剰 Zr RI で予言されている特異核構造発現の有無及びそれを導く**相互作用**（多体効果）の解明に向け、研究室独自の技術開発として 1) GeV エネルギー RI ビームを用いた新規レーザー核分光装置の開発を進める一方、分野間技術連携研究として 2) 重イオンビームの直接ドープによるダイヤモンドの超伝導性の研究、および 3) 超流動 He 中の不純物原子が示す掛け離れた吸収・発光スペクトルの動的変化に関する研究の二つの**ヘテロ界面** 研究を合わせた下記の計 3 つの課題を中心に研究を進めている。

1) で開発する稀少 RI イオン用コリニアレーザー核分光実験装置は、イオンの加速・荷電変換・質量分析及び分光用レーザー光源などが開発要素である。またオフライン開発用の重イオン源装置も必要となる。当該装置は He ガス中のレーザーアブレーションと高周波イオンガイド法を組み合わせることで、レーザー分光に適したエネルギーのそろった ( $\sim eV$ ) イオンが得られるのが特徴となる。本年度は目的とする Zr イオンの発生及び装置末端部の分光領域まで効率 20% でイオン輸送可能な段階まで進んだ。並行して進めている分光用のレーザー光源開発では、高精度波長計とその PID フィードバックによる安定化を進めている。

2) はダイヤモンドの超伝導性に関する加藤研との共同研究である。イオンドープに化学的制約を伴う CVD 法等に依らずに、直接イオンビーム照射によってダイヤモンドの電気伝導を制御する技術開発を行い、特に CVD 法では困難な高濃度窒素注入ダイヤモンドの超伝導性発現の有無を検証するのが目的である。本年度は仁科セ・イオン源チームの協力を得て、RIBF 加速器系に組み込まれていない独立したイオン源を整備・利用することが可能となった。現在、ホウ素ドープダイヤモンドの評価を進めているが、磁化率測定の結果からは超伝導転移に伴うマイスナー効果はまだ観測されていない。

3) は田原研との共同研究である。超流動ヘリウム (He II) 中に導入した不純物原子は導入原子の周囲にバブル状の真空領域 (原子バブル) が形成され、その影響で真空中では同一の励起・脱励起エネルギーが大きく異なるシフトを示す。理論的には、これは基底・励起状態の電子雲の形状変化に引きずられて原子バブルの形状も変化するためと考えられている。本研究ではこれを実験的に検証するのが目的である。田原研の有する時間相関単一光子計数法の技術を利用し、脱励起蛍光スペクトルの変化の時間依存性を観測する。He II 中の Rb を題材に選び、現在、田原研所有のピコ秒パルス Ti:Sa レーザーを Rb 励起光源とする実験装置への組み込みを行っている。

岩崎 雅彦



理化学研究所 岩崎中間子科学研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

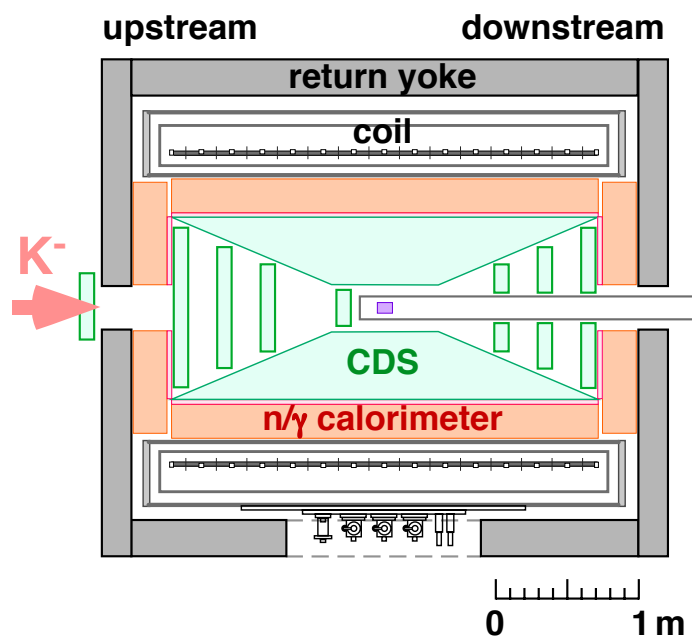
masa@riken.jp

## 原子核の中の階層構造とその新展開

原子核の中にも大きな階層構造がある。量子色力学によれば、クォークにはそれぞれ完全縮退した3つの独立な状態「色」があり、光の色の3原色のように3つのクォークの持つ「色」が完全反対性（「無色」）になった状態だけが陽子や中性子(核子)のような実在する粒子(バリオン)となる。原子核を形成するこれら核子は、それぞれが「無色」であり、互いにクォーク・反クォーク対で形成される「無色」の仮想的中間子(色としては「色」と「反色」の組み合わせで「無色」)を交換することで結びついており、この「無色」の仮想的中間子の交換こそが原子核を形成する核力と呼ばれる力の源(クォーク間を結びつけているグルーオンの交換ではない)である。

さて、それでは核子に閉じ込められた色を持った3つのクォークは、核子の中でどのような空間分布を持つのだろうか? どこまで核子(あるいはハドロン)同士を近づければ、互いの色を直接感知することが出来るようになるのだろうか? それは、核子が持つ空間サイズに比べて十分に小さいのだろうか?

我々は、大強度陽子加速器施設「J-PARC」における、K中間子を用いた実験で、クォークと反クォークが共存する「K中間子束縛原子核」の生成実験に世界で初めて成功した。さらに、一連の軽い原子核においてK中間子がどのように束縛されているかを詳細に研究し、クォーク-核子-原子核という原子核内の階層構造がどのように形成されているのかを調べようとしている。ここでは、どのようにこの研究を進めていこうとしているのかを述べる。



新たに建設したいと考えている実験装置



## 野海博之

大阪大学核物理研究センター  
高エネルギー加速器研究機構素粒子原子核研究所  
e-mail: noumi@rcnp.osaka-u.ac.jp



### 略歴

2007年9月～ 大阪大学核物理研究センター 教授  
2016年10月～ 高エネルギー加速器研究機構素粒子原子核研究所 特別教授

## 重いクォークを含むバリオン励起状態の研究

宇宙の物質を構成する最も基本的な粒子はクォークとレプトンです。クォークが直接の構成子となっている粒子はハドロンと呼ばれています。ハドロンはクォーク3つからなるバリオンとクォークと反クォークからなる中間子（メソン）に大別されます。ハドロンは多数発見されています。多様な元素の中心に存在する原子核を構成している核子（陽子と中性子の総称）は最も軽いバリオンで、湯川の予言した核子同士を結び付ける核力を媒介する $\pi$ 中間子は、中間子の中で最も軽いものです。クォークには「強い力」が働いており、文字通り、強い力でクォークはハドロン内部に閉じ込められて、単独では取り出せません。クォークの運動を規定する力学は量子色力学として定式化されていますが、その方程式は低エネルギー領域で非摂動的に振る舞うために容易に解けません。このため、クォークからどのようにハドロンが形成されるのか、量子色力学に基づいた理解がきちんと得られていません。

ハドロン内部に閉じ込められたクォークの動きを知るためには、ハドロンの励起状態の性質を調べることが有力な研究手段となります。上述したように、核子はほぼ同じ質量の $u, d$ クォークが3つからなります。このうちの1つを $c$ （チャーム）クォークに置き換えた粒子をチャームバリオンといいます。 $c$ クォークは1つで核子の1.5倍の重さを持っています。量子色力学によると、クォーク間のスピン相互作用はクォーク質量に反比例するので、チャームバリオンでは、軽いクォーク対のスピン相関がより強く表れます。クォーク質量の大きな違いから、チャームバリオンの励起状態では、軽いクォーク対の $c$ クォークに対する集団的運動と軽いクォーク間の相対運動の状態がエネルギー的に大きく分離すると期待されます。チャームバリオン内部のクォーク対相関は、励起エネルギースペクトル、生成率や崩壊様式に表れると期待されます。ハドロン内部で強く結合するクォークの動きをあぶり出し、ハドロン階層に属する物質を形成する構成子の役割を明らかにすることを目的とします。

我々は、新領域開拓課題「物質階層の原理を探求する総合的実験研究（物質階層原理研究）」の一環として、J-PARCハドロン実験施設において、チャームバリオン励起状態を生成しその崩壊様式を測定するビームラインおよびスペクトロメータの整備を進めており、研究の現状について報告します。

金 有洙



理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室

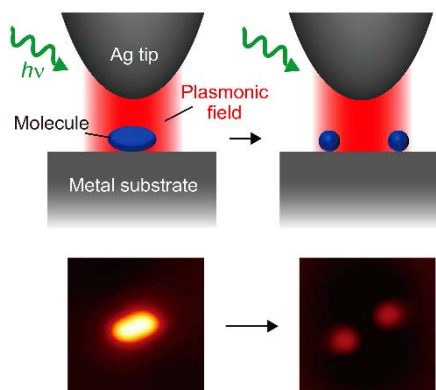
埼玉県和光市広沢 2-1

ykim@riken.jp

## 局所界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の理解 ：表面プラズモンによる単分子化学反応の制御

固体表面上に吸着した分子におけるエネルギーの変換・移動・散逸過程は、反応・拡散・反応・脱離などの表面ダイナミクスや発光、光電変換、光触媒反応などのエネルギー変換プロセスを理解するための重要な素過程である。本プロジェクトでは、ヘテロ界面分子系における量子状態の選択的励起と、それに伴う様々なエネルギー素過程の理解と制御を目指している。

表面プラズモンは太陽光エネルギーから化学エネルギーへの高効率な変換を促進できることから、金属ナノ構造表面上における表面プラズモン誘起化学反応が注目を集めている。しかし、表面プラズモンは金属表面近傍に強く局在することから、表面プラズモンが存在する場における化学反応を直接観測することが困難である。このため、反応機構は未だ論争的である。本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて、単分子レベルで表面プラズモン誘起化学反応の実空間観測を達成した。銀探針と金属基板の間に光照射することで励起できる表面プラズモンにより、Ag(111)またはCu(111)表面に吸着したジメチルジスルフィド分子内のジスルフィド結合の解離反応を引き起こした。さらに、STMによる反応の実時間・実空間観測と理論計算から、表面プラズモンのエネルギーが直接分子内励起を誘起することを明らかにした。



図。表面プラズモンの形成と単分子解離反応

### 参考文献

- [1] “Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule”, E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, and Y. Kim, *Science* 360 (2018) 521-526.
- [2] “STM studies of photochemistry and plasmon chemistry on metal surfaces”, E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, and Y. Kim, *Prog. Surf. Sci.* 93 (2018) 146-162.

山本浩史



分子科学研究所 協奏分子システム研究センター

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 3 8

yhiroshi@ims.ac.jp

## 分子ヘテロ界面を用いた電子デバイス研究

電子デバイスで多用されるシリコン半導体では、通常化学ドーピングによってその物性制御が行われる。しかし分子性物質では、伝導電子の運動エネルギーが無機固体に比べて小さいため、化学ドーピングによる電子密度制御はそれほど容易でない。一方、分子性導体の表面ではバルク相とは異なる環境が実現しており、固体ゲート電界のみならず界面分子の電気双極子や電気二重層が作り出す電界によっても伝導電子密度を制御することが可能となる。我々はこの点に着目して、これまで固体ゲートによる電界誘起超伝導デバイス[1]やフォトクロミック分子を用いた光誘起超伝導デバイス[2]を実現してきた。こうした界面電界制御に加えて、分子性結晶の持つ柔軟性などを利用すると、分子間相互作用そのものの大きさもデバイス中で制御できることが明らかになっている[3]。このような電界と分子間相互作用の同時制御を単一のデバイスで行うと、これまで計測が困難だった電子相図を明らかにすることが出来るようになる。最近我々はこのような電子デバイスを用いて、典型的な強相関電子系の分子性物質である $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>X (BEDT-TTF = Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, X = Cl or Br)の、温度・バンド幅・バンドフィリングをパラメーターとした三次元相図の作成に取り組んできた。その中で、バンドフィリングがちょうど 0.5 の時にのみ現れる不思議な超伝導 (図 1) など、様々な興味深い現象が見出されているので報告する。

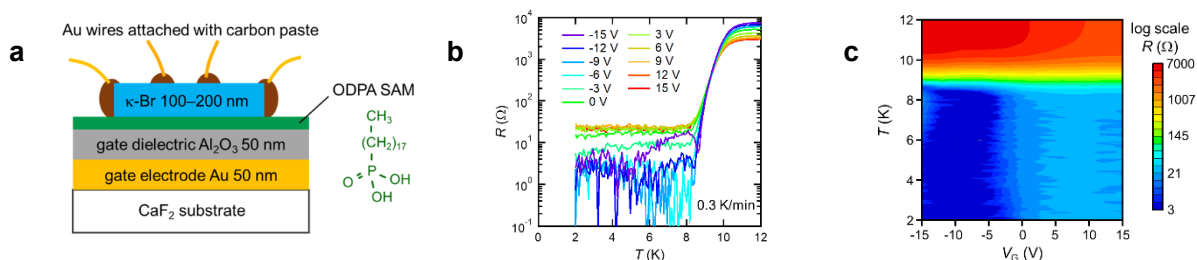


図 1 電界効果デバイスの断面図 (a) と各ゲート電圧における電気抵抗の温度依存性 (b, c)。

### 参考文献

- 1) H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki and R. Kato, *Nature Commun.* **4**, 2379/1–2379/7 (2013)
- 2) M. Suda, R. Kato, and H. M. Yamamoto, *Science*, **347**, 743–746 (2015)
- 3) M. Suda, Y. Kawasugi, T. Minari, K. Tsukagoshi, R. Kato, and H. M. Yamamoto, *Adv. Mater.*, **26**, 3490–3495 (2014).



加藤礼三

理化学研究所 加藤分子物性研究室

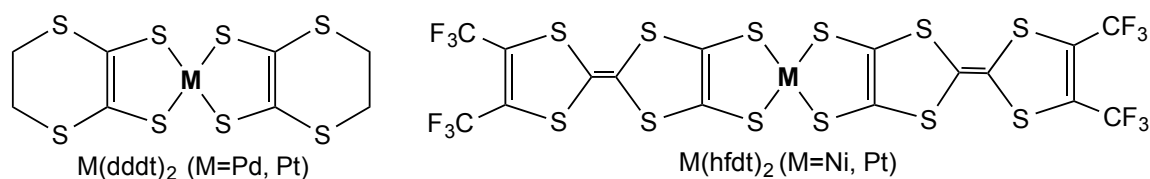
埼玉県和光市広沢 2-1

reizo@riken.jp



## 単一成分分子性導体の開発

低分子の結晶は、物質階層のほぼ中間に位置づけられ、多彩な電子物性を示す一方で、その電子構造はフロンティア分子軌道間の相互作用によって明快に記述でき理論的解析に適している。また、化学修飾によって多様な分子を合成できるので、新しい電子系の開発に適している。単一成分の分子結晶は通常絶縁体であるが、化学修飾や圧力印加によって HOMO バンドと LUMO バンドとを重ねることができれば、金属伝導さらには超伝導を示す。このこと自体は、バンド理論的には特に不思議ではないが、HOMO と LUMO の対称性、HOMO バンドと LUMO バンドの形状や両者の相互作用等が特異な電子物性をもたらす。例えば、高圧下の  $[\text{Pd}(\text{ddd}t)_2]$  結晶で見られるディラック電子系（ノーダルライン半金属）は、その典型例である [1, 2]。



金属ジチオレン錯体は、HOMO と LUMO のエネルギー差が小さいため、単一成分結晶を加圧することによって、金属あるいは超伝導状態、さらにはエキゾチックな電子状態を実現させることができる。今回は、中心金属の置換効果に注目し、ノーダルライン半金属  $[\text{Pd}(\text{ddd}t)_2]$  および単一成分分子性超伝導体  $[\text{Ni}(\text{hfd}t)_2]$  [3] の Pt 誘導体の物性を検討した。Pt 置換がもたらす特異な圧力誘起構造相転移やスピン軌道相互作用について議論する。

本研究は、崔亨波（理研）、圓谷貴夫（熊本大）、Hamish H-M Yeung（Oxford Univ.）、川相義高（理研）の各氏との共同研究である。

### 参考文献

- 1) R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, and Y. Suzumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**(5), 1770-1773 (2017).
- 2) T. Tsumuraya, R. Kato, and Y. Suzumura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**(11), 113701 (2018).
- 3) H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, and A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(21), 7619-7622 (2014).

前田 瑞夫



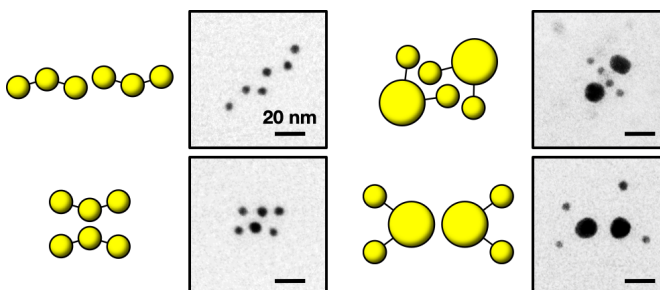
理化学研究所 前田バイオ工学研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

mizuo@riken.jp

## DNA 間相互作用に基づくナノ粒子の組織化

短鎖の DNA 二重鎖が密生した材料表面には、末端塩基対の構造に依存した界面間力が生じることを見出した。すなわち完全相補の二重らせんで修飾した場合はイオン強度に応じて引力が現れるが、末端ミスマッチの二重らせんで修飾した表面同士、あるいは完全相補表面と末端ミスマッチ表面の間には引力は生じない。この **DNA 間相互作用** に基づいて末端塩基対の間で生じる引力と末端ミスマッチがもたらす斥力を空間的に制御することができる。たとえば、球状の DNA ナノ粒子が数珠状に連結した線形集合体は、粒子表面が完全相補 DNA で覆われていると、溶媒の蒸発乾固とともに基板表面上で自発的に円形状に収縮し、粒子の 2 次元配列構造を与えることを報告した<sup>1)</sup>。また、完全相補 DNA で修飾された金ナノ粒子と末端ミスマッチ DNA で修飾された金ナノ粒子のサイズ（粒径 5nm または 15nm）および数と配列を規定したヘテロな線形オリゴマーを作製したところ、完全相補の粒子間にはのみ引力が誘起され、溶媒蒸発にともなって配向が揃ったオリゴマーの会合体が **透過型電子顕微鏡 (TEM)** で観察された。今年度は特に、サイズの異なる粒子から構成されるオリゴマーの組織化に関する結果を報告したい。また溶液中での構造組織化に関する知見を得る目的で、暗視野顕微鏡でオリゴマー会合体の散乱スペクトルを追跡し、イオン強度の増大に伴う **プラズモン共鳴** のレッドシフトを観測した。そのシフトの値は TEM 観察での粒子間距離の序列とよく対応した。さらに溶液中での **DNA 間相互作用** を評価する目的で、**光ピンセット** を用いた末端スタッキング相互作用の力学計測を行い、末端が相補的である場合には **Jump-in** 現象を伴う下向きの引力ピークがみられるのに対し、塩基対合しない場合は、DNA 間引力は殆ど確認されることが確かめられた。



1) S. Shiraishi, L. Yu, Y. Akiyama, G. Wang, T. Kikitsu, K. Miyamura, T. Takarada, and M. Maeda, *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (13), 1800189 (2018).