物質階層の原理を探求する統合的実験研究 &

ヘテロ界面研究

2018年度 成果報告書



特定国立研究開発法人 理化学研究所 新領域開拓課題

2019年5月

物質階層の原理を探求する統合的実験研究 & ヘテロ界面研究

2018年度 成果報告書

特定国立研究開発法人 理化学研究所 新領域開拓課題

2019年5月

はじめに

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「物質階層原理研究」(代表:加藤 礼三) が 2017 年度からスタートしました。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求する統合的実験研究)の5年プロジェクトです。

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、「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」を用いて探求します。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ります。

本プロジェクトは、2017 年度からスタートしましたが、予算上の問題から、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、他の 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はなく、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に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。 後者は、2月に和光キャンパスで、各研究室主宰者がこの1年の成果報告を行うと共に、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。

このたび 2018 年度の研究報告書を作成いたしました。本報告をご高覧の上、ご指導ならびにご助言 をいただけますと誠に幸いです。

新領域開拓課題「物質階層原理研究」代表

特定国立研究開発法人理化学研究所 主任研究員

加藤 礼三

新領域開拓課題「ヘテロ界面研究」代表

特定国立研究開発法人理化学研究所 主任研究員

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.



• 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 thorough 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



物質階層原理研究

Sub group: Interaction in matter (1)



Sub group: Excitation in matter (2)





Research Category

	物質階	層原理		ヘテロ界面	19
Category	1	2	3	4	5
M. Iwasaki	0	0	0		
H. Ueno	0	0	0		
T. Azuma	0	0	0		
Y. Kim	0	0	0	0	0
R. Kato	0		0		0
Y. Kato					0
T. Tahara		0	0	0	
M. Maeda	0			0	
Y. Shiro		0		0	

Category

物質階層原理

Interaction in matter
 Excitation in matter

ヘテロ界面

3. Atomic-scale interfaces

- Molecular interfaces
- 5. Device interfaces

Ι.	メンバーリスト1
П.	シンポジウム・セミナー9
Ш.	研究成果29
IV.	業績リスト151

I. メンバーリスト

岩崎中間子科学研究室 (主	任研究員:岩崎 雅彦)	
岩崎 雅彦	主任研究員	(岩崎中間子科学研究室)
石田 勝彦	協力研究員	(岩崎中間子科学研究室)
應田 治彦	専任研究員	(岩崎中間子科学研究室)
渡邊 功雄	専任研究員	(中間子科学研究室)
板橋 健太	専任研究員	(岩崎中間子科学研究室)
佐久間 史典	専任研究員	(岩崎中間子科学研究室)
馬越	専任研究員	(岩崎中間子科学研究室)
神田 聡太郎	基礎科学特別研究員	(岩崎中間子科学研究室)
浅野 秀光	基礎科学特別研究員	(岩崎中間子科学研究室)
山我 拓巳	特別研究員	(岩崎中間子科学研究室)
Fahmi Astuti	JRA	(中間子科学研究室)
田中(慎太郎	JRA	(岩崎中間子科学研究室)
相川脩	JRA	(岩崎中間子科学研究室)
Julia Angel	JRA	(中間子科学研究室)
Muhamad Darwis Umar	JRA	(中間子科学研究室)
市川 真也	JRA	(岩崎中間子科学研究室)
田中 陶冶	JRA	(岩崎中間子科学研究室)
松本 翔汰	JRA	(岩崎中間子科学研究室)
Muhammad Redo Ramadhan	IPA	(中間子科学研究室)
Harison Binti Rozak	IPA	(中間子科学研究室)
Winarsih Suci	IPA	(中間子科学研究室)
HAN Chengdong	IPA	(岩崎中間子科学研究室)
Utami Widyaiswari	IPA	(中間子科学研究室)
Irwan Ramli	研修生	(中間子科学研究室)
田中 万博	客員主管研究員	(岩崎中間子科学研究室)
Philip King	RAL 支所長	(RAL 支所)
山崎敏光	客員研究員	(東京大学)
八木 栄一	研究嘱託	(中間子科学研究室)
江澤 潤一	客員研究員	(中間子科学研究室)
岡田 信二	協力研究員	(東原子分子物理研究室)
橋本直	客員研究員	(日本原子力研究開発機構)
上野核分光研究室/RNC核分	▶光研究室 (主任研究	【員/室長:上野 秀樹) (「四日の小河南市(Anna 日の小河南市)
上野 秀樹	王任研究員/室長	(上野核分光研究室/RNC 核分光研究室)
山崎 展樹	專任研究員 	(上野核分光研究室/RNC 核分光研究室)
市川 雄一	專任研究員 	(上野核分光研究室/RNC 核分光研究室)
高峰 愛子	研究員	(上野核分光研究室/RNC核分光研究室)
佐滕 智哉	基礎科学特別研究員	(RNC 核分光研究室)
西畑 洸希	訪問研究員(学振)	(RNC 核分光研究室)
田島 美典	特別研究員	(RNC 核分光研究室)
園田 哲	開発研究員	(RNC 低速 RI ビーム生成装置開発チーム
		/RNC核分光研究室)
川田 敬太	JRA	(RNC 核分光研究室)
Aleksey Gladkov	IPA	(RNC 核分光研究室)

(RNC 核分光研究室)

(RNC 核分光研究室)

(RNC 核分光研究室)

(RNC 核分光研究室)

研修生

研修生

研修生

研修生

赤岡 太一

浅河 拓光

天笠 翔太

出岡 恭一

伊藤帆奈美	研修生	(RNC 核分光研究室)
内山 愛子	研修生	(RNC 核分光研究室)
Rafaela Gsponer	研修生	(RNC 核分光研究室)
Timothy J. Gray	研修生	(RNC 核分光研究室)
小林 航	研修生	(RNC 核分光研究室)
佐々木 悠輔	研修生	(RNC 核分光研究室)
三條真	研修生	(RNC 核分光研究室)
竹内由衣花	研修生	(RNC核分光研究室)
竹村 遼	研修生	(RNC核分光研究室)
戸田 愛梨	研修生	(RNC核分光研究室)
十井 一歩	研修生	(RNC核分光研究室)
中村 祐太郎	研修生	(RNC核分光研究室)
濱崎 一貴	研修生	(RNC核分光研究室)
Shuwen Fang	研修生	(RNC核分光研究室)
舟橋 拓己	研修生	(RNC核分光研究室)
矢田 智昭	研修生	(RNC核分光研究室)
松尾 由賀利	客員主管研究員	(法政大学)
大塚 孝治	客員主管研究員	(東京大学)
酒井 英行	客員主管研究員	(東京大学)
石橋 陽子	客員研究員	(東北大学)
今村 慧	客員研究員	(岡山大学)
Georgi Georgiev	客員研究員	(CNRS/IN2P3)
久保 謙哉	客員研究員	(国際基督教大学)
小林 義男	客員研究員	(電気通信大学)
佐藤 渉	客員研究員	(金沢大学)
Andrew E. Stuchubery	客員研究員	(Australian National University)
筒井 智嗣	客員研究員	(JASRI)
中村(二)	客員研究員	(電気通信大学)
西田 直樹	客員研究員	(東京理科大学)
Dimiter L. Balabanski	客員研究員	(IFIN-HH)
松多健策	客員研究員	(大阪大学)
宮崎 淳	客員研究員	(東京理科大学)
村田次郎	客員研究員	(立教大学)
百瀬 孝昌	客員研究員	(The University of British Columbia)
山田康洋	客員研究員	(東京理科大学)
吉見 彰洋	客員研究員	(岡山大学)
Devan T. Yordanov	客員研究員	(CNRS/IN2P3)
5		
東原子分子物理研究室 (目	E任研究員:東 俊行)	
東 俊行	主任研究員	(東原子分子物理研究室)
久間 晋	研究員	(東原子分子物理研究室)
岡田 信二	協力研究員	(東原子分子物理研究室)
Chartkunchand Kiattichart	特別研究員	(東原子分子物理研究室)
Mishra Preeti Manjari	特別研究員	(東原子分子物理研究室)
伊五澤涼	研修生	(東原子分子物理研究室)
廣田 綾音	研修生	(東原子分子物理研究室)
井口 有紗	研修生	(東原子分子物理研究室)
中野 祐司	客員研究員	(立教大学)
飯田 新平	客員研究員	(首都大学東京)
城丸 春夫	客員研究員	(首都大学東京)
田沼肇	客員研究員	(首都大学東京)

	(土仕研先員:田原 太平)	
田原 太平	主任研究員	(田原分子分光研究室)
石井 邦彦	専任研究員	(田原分子分光研究室)
二本柳 聡史	専任研究員	(田原分子分光研究室)
倉持 光	研究員	(田原分子分光研究室)
坂口 美幸	特別研究員	(田原分子分光研究室)
Sarkar Bidyut	特別研究員	(田原分子分光研究室)
Ahmed Mohammed	特別研究員	(田原分子分光研究室)
Pardeep Kumar	特別研究員	(田原分子分光研究室)
Woongmo Sung	訪問研究員	(田原分子分光研究室)
Sanat Ghosh	特別研究員	(田原分子分光研究室)
松崎 維信	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
髙梨 司	訪問研究員	(田原分子分光研究室)
Li Liu	特別研究員	(田原分子分光研究室)
佐山 篤	JRA	(田原分子分光研究室)
Chun-Fu Chang	研修生	(田原分子分光研究室)
長谷川 一途	研修生	(田原分子分光研究室)
山口祥一	客員主管研究員	(埼玉大学)
大澤 正久	客員主管研究員	(日本工業大学)
竹内 佐年	客員主管研究員	(兵庫県立大学)
細井 晴子	客員研究員	(東邦大学)
岩村 宗高	客員研究員	(富山大学)
藤野 竜也	客員研究員	(首都大学東京)
乙須拓洋	客員研究員	(埼玉大学)
Anton Myalitsin	客員研究員	(日産アーク)
Kim 表面界面科学研究室	这 (主任研究員:金 有洗)
金 有洙	主任研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
早澤 紀彦	重け研究号	(Kim 表面界面科学研究室)
	导行机力良	
横田泰之		(Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕	專任研究員 専任研究員 研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子	專任研究員 専任研究員 研究員 研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄	等任研究員 専任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael	專任研究員 専任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi	專任研究員 専任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto	等任研究員 專任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert	 專任研究員 專任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol	 等任研究員 専任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong	 等任研究員 専任研究員 研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag	 專任研究員 專任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 相別研究員 相別研究員 相別研究員 目和 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh	 等任研究員 専任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 相別研究員 相別研究員 1000000000000000000000000000000000000	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび	 專任研究員 專任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 時別研究員 IPA IPA JRA 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介	 等任研究員 専任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 相別研究員 現A IPA JRA 研修生 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae	 專任研究員 專任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 相別研究員 相別研究員 現A JRA 研修生 研修生 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一	 等任研究員 専任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 時別研究員 時別研究員 研修上 研修生 研修生 寄員研究員 	 (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu	 專任研究員 專任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 福子別研究員 福子の一次の 原A JRA 研修生 不らして、 中のの 中の <li< td=""><td> (Kim 表面界面科学研究室) </td></li<>	 (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu 栄長 泰明	 專任研究員 專任研究員 研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 相所の研究員 IPA IPA IPA JRA 研修生 密員研究員 客員研究員 客員研究員 	 (Kim 表面界面科学研究室) (版im 表面界面科学研究室) (版im 表面界面科学研究室) (版im 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu 栄長 泰明 片野 諭	 專任研究員 專研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 特別研究員 時別研究員 旧A IPA IPA JRA 研修生 密員研究員 客員研究員 客員研究員 	(Kim 表面界面科学研究室) (Kim 表面界面科学研究室) (地震步端科学技術大学院大学) (慶応大学) (東北大学)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu 栄長 泰明 片野 諭 加藤 浩之	 專任研究員 專研究員 基礎特別研究員 基礎特別研究員 基礎特別別研究員 基礎特別別研究員 特別別研究員 特別別研究員 特別別研究員 特別別研究員 特別別研究員 時別研究員 時別研究員 日本 IPA IPA JRA 研修生 奈員員研究 電研究員 客員研究員 客員研究員 	 (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu 栄長 泰明 片野 諭 加藤 浩之 Rzeznicka I. Irena	 專住研究員 研研之員 研研之員 研研之員 基礎礎構築 基礎時時別別研究員 基礎時時時別別研究 時別別研究 時別別研究 時別別研究 時別別研究 時別別研究 時間 時間<	 (Kim 表面界面科学研究室)
横田 泰之 今田 裕 數間 惠弥子 山本 駿玄 Jaculbia Rafael Zhang Chi Catalan F. C. Inserto Wong R. Albert Chaunchaiyakul Songpol Misun Hong Balgos M. H. Marallag Inhae Zoh 今井 みやび 木村 謙介 Jaehyun Bae 荒船 竜一 An Toshu 栄長 泰明 片野 諭 加藤 浩之 Rzeznicka I. Irena 高木 紀明	等在研究 專研究 一個 一個 一個 一個 一個 一個 一個 一個 一個 一個	(Kim 表面界面科学研究室)

客員主管研究員 (東京大学)

高木 紀明 山田 太郎

南谷英美	客員研究員	(東京大学)
林智広	客員研究員	(東京工業大学)
原正彦	家 員研究員	(東京工業大学)
小	安昌 <i>研</i> 空昌	(市方工業大学)
二 於 邦 之	安昌研定昌	(UC San Diaga)
	谷貝叭 九貝 安昌 	(OC Sall Diego)
Kim J. Hyung	谷貝切九貝	(Ajou University)
Jung Jaehoon	各貝研究貝	(University of Ulsan)
Lim H. Seob	各員研究員	(Chonnam University)
Byon HyeRyung	客員研究員	(KAIST)
Chen Chi	客員研究員	(Academia Sinca)
Trenary Michael	客員主管研究員	(University of Illinois at Chicago)
Kwon Jieon	客員主管研究員	(Seoul National University)
加藤分子物性研究室	(主任研究員:加藤 礼三)	
加藤 刈三	主任研究員	(加藤公子物性研究室)
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	五江·明元員	
	守 L 彻 九 貝	
入局 另音 皮 言波	守住师先員	
崔 予波 四相 英玄玄	研 先員	(加藤分丁物性研究至)
川宿 義局	研究員	(加滕分子物性研究室)
磯野 貴之	特別研究員	(加滕分子物性研究室)
南舘 孝亮	特別研究員	(加藤分子物性研究室)
上辺将士	特別研究員	(加藤分子物性研究室)
Lee Taehoon	JRA	(加藤分子物性研究室)
Kim Sunghyun	JRA	(加藤分子物性研究室)
Hachem Hadi	IPA	(加藤分子物性研究室)
山本 浩史	客員主管研究員	(分子科学研究所)
田嶋 尚也	客員主管研究員	(東邦大学)
山本貴	 	(愛媛大学)
九 保 和 出	安昌研空昌	(如百圓立大学)
万休 柏巴 須田 理行	安昌研究昌	(八八) 东立八子)
	谷貝叭 九貝 安昌 	
野州 兀城	谷貝伽九貝	(宋尔化成上来体巧云化)
圓谷 頁大	各貝研究貝	
上田 康平	各負研究員	(東京埋科大字)
Silva Rafaela	客員研究員	(Universidade de Lisboa)
前田バイオ工学研究室	(主任研究員:前田 瑞夫))
前田 瑞夫	主任研究員	(前田バイオ工学研究室)
尾笹 一成	専任研究員	(前田バイオ工学研究室)
宝田御	車任研究員	(前田バイオ工学研究室)
藤田 雅弘	車任研究員	(前田バイオ工学研究室)
A 兰结	工研究员	(前田バイオ工学研究室)
亚 木柴 十百 	本硬件于47 加切几頁 故力研究目	(前山バイオ工学研究室)
) · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	(前田ハイオ工子切先主)
Rodticnoti wannapob	特別研究員	
余 刀	IPA	(則田バイオ上字研究室)
Surachada Chuaychob	IPA	(前田バイオ上字研究室)
佐孝 貴文	JRA	(前田バイオ工学研究室)
楊 宗穎	研修生	(前田バイオ工学研究室)
坂本 佳史	研修生	(前田バイオ工学研究室)
金山 直樹	客員研究員	(信州大学)
秋山 好嗣	客員研究員	(東京理科大学)
王 国慶	客員研究員	(中国海洋大学)

兵庫県立大大学院生命理学研究科 細胞制御Ⅱ研究室 (教授:城 宜嗣) 城 官嗣 教授 (細胞制御 II 研究室) 村本 和優 准教授 (細胞制御 II 研究室) 澤井 仁美 助教 (細胞制御 II 研究室) 特任助教 小手石 泰康 (細胞制御 II 研究室) 野村 高志 特任助教 (細胞制御 II 研究室) 久保 稔 教授 (生体物質構造研究室) 中村 寛夫 専任研究員 (BDR タンパク質機能・構造研究チーム) (BDR タンパク質機能・構造研究チーム) 久野 玉雄 専任研究員 杉本 宏 専任研究員 (RSC 生命系放射光利用システム開発チーム) 當舎 武彦 専任研究員 (RSC 生命系放射光利用システム開発チーム) 山際 来佳 JRA (RSC 生命系放射光利用システム開発チーム) (RSC 生命系放射光利用システム開発チーム) 武田 英恵 JRA Arif M. M. Jamali H3 (5年一貫) (細胞制御 II 研究室) 倉橋 拓也 M2 (細胞制御 II 研究室) 鎌屋 美咲 (細胞制御 II 研究室) M1 西永 恵 (細胞制御 II 研究室) M1 加藤ナノ量子フォトニクス研究室 (主任研究員:加藤 雄一郎) 加藤 雄一郎 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 主任研究員 寺嶋 百 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 研究員 石井 晃博 特別研究員 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 田中 駿介 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 特別研究員 大塚 慶吾 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 特別研究員 Alka Sharma 訪問研究員 (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 町屋 秀憲 JRA (加藤ナノ量子フォトニクス研究室) 分子科学研究所 協奏分子システム研究センター 山本グループ (教授:山本 浩史) (山本グループ) 山本 浩史 教授 須田 理行 助教 (山本グループ) (山本グループ) 廣部 大地 助教 (山本グループ) 川口 玄太 特任助教 (山本グループ) 売市 幹大 技術職員 森島 将基 大学院生 (山本グループ) (山本グループ) 鍋井 庸次 大学院生 インターン生 (山本グループ) Saennawa Wiyada 技術支援員 (山本グループ) 村田 了介 東京工業大学 化学生命科学研究所 分子機能化学領域 (教授:藤井 正明) 藤井 正明 (化学生命科学研究所) 教授 石内 俊一 准教授 (化学生命科学研究所) 充彦 宮﨑 助教 (化学生命科学研究所) (利学坛術創成研究院) 陆仁耕垣 James M. Lie С 院) A 院)

James	M. LISY	村住教校	(种子纹附剧风妍先阮)
Otto D	Oopfer	特任教授	(科学技術創成研究院)
Anne	Z. Rentien	特任教授	(科学技術創成研究院)
Christ	ophe Jouvet	特任教授	(科学技術創成研究院)
寉田	知弥	修士課程2年	(化学生命科学研究所)
山口	佳祐	修士課程2年	(化学生命科学研究所)
笠井	賢一	修士課程1年	(化学生命科学研究所)
田端	みずき	修士課程1年	(化学生命科学研究所)
田村	将人	修士課程1年	(化学生命科学研究所)
佐藤	映虹	修士課程1年	(化学生命科学研究所)

根来拓己	学部4年	(東工大生命理工学部)
吉永 達哉	学部4年	(東工大生命理工学部)
大阪大学 核物理研究センタ	ー(J-PARC グループ)	(教授:野海 博之)
野海 博之	教授	(核物理研究センター)
白鳥 昂太郎	助教	(核物理研究センター)
小沢 恭一郎	招聘准教授	(高エネルギー加速器研究機構)
高橋 智則	特任研究員	(核物理研究センター)
冨田 夏希	教務補佐員	(核物理研究センター)
井上 謙太郎	教務補佐員	(核物理研究センター)
川崎新吾	大学院生	(核物理研究センター)
Zhadyra Omar	大学院生	(核物理研究センター)
赤石 貴也	大学院生	(大阪大学大学院理学研究科)
Wen-Chen Chang	協同研究員	(Academia Sinica)
永井 慧	協同研究員	(Academia Sinica)
馬 越	協同研究員	(理化学研究所)
浅野 秀光	協同研究員	(理化学研究所)
本多 良太郎	協同研究員	(東北大学大学院理学研究科)
大西 宏明	協同研究員	(東北大学電子光理学研究センター)
石川 貴嗣	協同研究員	(東北大学電子光理学研究センター)
五十嵐 洋一	協同研究員	(高エネルギー加速器研究機構)
小松 雄哉	協同研究員	(高エネルギー加速器研究機構)

Ⅱ. シンポジウム・セミナー

2018年度

「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」 合同春合宿

2018年5月11日(金)-12(土) 於 かんぽの宿熱海本館

理化学研究所

「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」合同春合宿 プログラム

日時: 2018/5/11(金)13:00-22:00、5/12(土)9:30-15:20 場所: かんぽの宿 熱海本館(静岡県熱海市水口町2-12-3)会議室、サンレモ

Time table (May 11)

- 13:00 13:05 はじめに 加藤 礼三 (理化学研究所 加藤礼三分子物性研究室) 13:05-13:15 ヘテロ界面概要説明 金 有洙(理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室) Chair – 金 有洙 13:15 - 13:55 0-01 糖鎖の不均一性による生体内パターン認識 田中 克典 (理化学研究所 田中生体機能合成化学研究室) 13:55 - 14:25 O-02 電気化学界面の微視的理解に向けた In situ 及び Ex situ 手法の開発 横田 泰之(理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室) 14:25 - 14:55 0-03 二次元蛍光寿命相関分光法を用いた生体高分子の構造形成機構の研究 石井 邦彦 (理化学研究所 田原分子分光研究室) 14:55 - 15:15 Coffee break Chair – 岩崎 雅彦 O-04 レーザー冷却原子・イオン混合系で探究する極低温物理 15:15 - 15:55 向山 敬 (大阪大学 基礎工学研究科) O-05 超流動ヘリウム液滴中で探る低温分子イオンの物理 15:55 - 16:25 久間 晋(理化学研究所 東原子分子物理研究室) 16:25 - 16:55 O-06 超流動ヘリウム中原子の分光測定による原子間相互作用と原子核構造研究 松尾 由賀利(法政大学理工学部) Coffee break 16:55 - 17:15 Chair – 加藤 雄一郎 17:15 - 17:55 Panel discussion パネラー 山本 浩史(分子科学研究所) 高峰 愛子 (理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室) 横田 泰之(理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室) 梅野 太輔(千葉大学大学院工学研究院) 神田 聡太郎 (理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 中間子研究室) 金 栄鎮(理化学研究所 前田バイオ工学研究室) 17:55 - 18:00 Break 18:00 - 20:00 意見交換会 (at 大広間)
- 20:00 22:00 Poster session (at サンレモ)

<u>Time table (May 12)</u>

Chair · 加藤 礼三

9:30-10:10 O-07 氷における水分子の配向秩序と表面での構造乱れ 松本 吉泰(豊田理化学研究所)

- 10:10・10:40 O-08 磁気熱量測定による有機三角格子磁性体における量子スピン液体の研究 磯野 貴之(理化学研究所 加藤礼三分子物性研究室)
- 10:40 11:10O-09Room-temperature single photon emission from carbon nanotubes石井晃博(理化学研究所 加藤ナノ量子フォトニクス研究室)
- 11:10 11:30 Coffee break
- Chair 上野 秀樹
- 11:30-12:10 O-10 重いクォークを探針としてバリオン内部のクォークの動きを探る 野海 博之(大阪大学 核物理研究センター)
- 12:10 12:40 O-11 K 中間子原子核探索実験の現状、及び、今後の展開 佐久間 史典(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 中間子研究室)
- 12:40 13:30 Lunch
- Chair 田原 太平
- 13:30-14:10 O-12 センサと制御ネットワーク機能の「生まれ方」 梅野 太輔(千葉大学大学院工学研究院)
- 14:10 14:40 O-13 Laminar flow dendritic amplification-assisted microRNA detection on a power-free microfluidic chip 金 栄鎮(理化学研究所 前田バイオ工学研究室)
- 14:40 15:10 O-14 ヒトの鉄吸収機構を原子・分子 ⇔ 細胞・組織の階層で相互に理解する
 澤井 仁美(兵庫県立大学 大学院生命理学研究科)

15:10-15:20 おわりに

Poster session (5/11 night)

- P-01 Studying Negative Ions in Cryogenic Electrostatic Ion Storage Rings Kiattichart Chartkunchand (Atomic, Molecular, and Optical Physics Laboratory)
- P-02 枯渇効果で見る DNA ナノ粒子の分散安定性 藤田 雅弘 (理化学研究所 前田バイオ工学研究室)
- P-03 先端増強ラマン分光法による極限的空間分解能への挑戦 早澤 紀彦(理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室)
- P-04 STM を用いた分子系エネルギーダイナミクスの研究 今田 裕(理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室)
- P-05 ニュートリノ質量分光へ向けた3光子放出過程の増幅実験 今村 慧(岡山大学 異分野基礎科学研究所 量子宇宙研究コア)
- P-06 エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による K+イオンチャンネル部分ペプチド・アルカリ金属イオン錯体の赤外分光 石内 俊一 (東京工業大学化学生命科学研究所)
- P-07 ミュオン水素原子の精密レーザー分光による陽子半径の測定 神田 聡太郎(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 中間子研究室)
- P-08 核破砕反応を用いた高スピンアイソマーの生成 川田 敬太(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室)
- P-09 単一分子プラズモン誘起化学反応の実空間・実時間観測 敷間 惠弥子 (理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室)
- P-10 アト秒精度で制御されたパルス対によるフーリエ変換2次元電子分光 倉持 光(理化学研究所 田原分子分光研究室)
- P-11 波長領域における空気モードナノビーム共振器と単一カーボンナノチューブの光結合の制御 町屋 秀憲(理化学研究所 加藤ナノ量子フォトニクス研究室)
- P-12 λ-(STF)2GaCl4の圧力下超伝導相と隣接する常磁性相の磁気的性質 南舘 孝亮(理化学研究所 加藤分子物性研究室)
- P-13 スピン偏極 23Ne を用いた ZnO 単結晶電場勾配測定 西畑 洗希(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室)
- P-14 ミリ波を用いた電子スピン共鳴/サイクロトロン共鳴装置の開発 大島 勇吾(理化学研究所 加藤分子物性研究室)
- P-15 同位体プログラミングによる単層カーボンナノチューブの成長過程追跡 大塚 慶吾 (理化学研究所 量子オプトエレクトロニクス研究チーム)

- P-16 ユーグレナの青色光忌避応答のシグナルパス 尾笹 一成(理化学研究所 前田バイオ工学研究室)
- P-17 能動帰還型核スピンメーザーを用いたスピン歳差周波数測定における誤差とその低減 佐藤 智哉(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室)
- P-18 入射核破砕反応で得られる不安定核ビームに対するコリニアレーザー分光装置の開発 田島 美典(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室)
- P-19 RF トラップの原理を応用した超低速不安定核ビーム生成装置の開発 高峰 愛子(理化学研究所 仁科加速器科学研究センター 核分光研究室)
- P-20 Ne 二量体の二光子吸収二電子励起による原子間クーロン緩和過程の時間分解測定 高梨 司(理化学研究所 田原分子分光研究室)
- P-21 DNA 修飾ナノ粒子集合体の会合操作 宝田 徹(理化学研究所 前田バイオ工学研究室)
- P-22 時間分解可視・赤外吸収分光を用いた一酸化窒素還元酵素が触媒する NO 還元反応の直接観測 武田 英恵(兵庫県立大学大学院 生命理学研究科 生命科学専攻)
- P-23 Molecular screening effects on trion binding energies and electronic band gaps in air-suspended carbon nanotubes 田中 駿介 (理化学研究所 加藤ナノ量子フォトニクス研究室)
- P-24 トリフェニルアミン骨格を持つ混合原子価分子の電荷/スピン移動 上辺 将士(理化学研究所 加藤分子物性研究室)
- P-25 超流動ヘリウム中 In 原子の偏極生成に向けたパルス Ti:Sa レーザーの開発 矢田 智昭(法政大学大学院 理工学研究科)
- P-26 QM/MM 法に基づく生体分子の非調和振動解析 八木 清(理化学研究所 杉田理論分子科学研究室)





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

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

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

<u>1日目:2019年2月5日(火)</u>

- 13:30-13:40 概要説明(加藤 礼三)
- 【座長:城 宜嗣】
- 13:40-14:25 I-1 TBA 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 TBA 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】
- 15:35-16:20I-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:生体膜を通した鉄の取り込み 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)

<u>2 日目:2019 年 2 月 6 日(水)</u>

【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 TBA 上野 秀樹(上野核分光研究室)
- 11:15-11:45 O-7 TBA 岩崎 雅彦(岩崎先端中間子研究室)
- 11:45-12:10 O-8 TBA 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 TBA 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)




A Joint Workshop of Pioneering Projects, "Fundamental Principles Underlying the Hierarchy of Matter: A Comprehensive Experimental Study" 「物質階層の原理を探求する統合的実験研究」& "Heterogeneity at Materials Interfaces"「ヘテロ界面研究」

2018年6月8日(金) 鈴木梅太郎ホール 13:00 - 13:10 はじめに(金 有珠) 13:10 - 14:00 特別講義「サルでもわかる量子コンピューター」 大野圭司(石橋極微デバイス工学研究室) 14:00 - 14:30 見学対象研究室からの概要説明(3分ずつ、研究テーマと場所について) 14:40 - 16:10 南地区の研究室(加藤研、前田研、田原研、Kim研)の見学 14:40 - 15:20 1st round 15:30 - 16:10 2nd round 16:30 - 18:00 研究本館(加藤(雄)研、岩崎研、)、レーザー棟(東研、上野研)、仁科(上野研)の見学 16:30 - 17:10 1st round (上野研はRIBFのみ) 17:20 - 18:00 2nd round (上野研はレーザー棟のみ) 18:00 - 金酒(自由討論)

見学場所及び担当者 金研(ナノ棟);横田 加藤(礼)研(物質棟);大島 田原研(物質棟);石井 前田研(交流棟);藤田 加藤(雄)研(研究本館);石井 岩崎研(研究本館);石田 東研(レーザ棟);久間 上野研(RIBF棟、レーザー棟);田島



第4回	第4回 ExpRes Dojo 道場 "Precision Detection / Detector" A Joint Workshop of Pioneering Projects,						
	"Fundamental Principles Underlying the Hierarchy of Matter: A						
Comprehensive Experimental Study"							
	「物質階層の原理を探求する統合的実験研究」&						
"Heterogeneity at Materials Interfaces"「ヘテロ界面研究」							
	Date: October 5 (Fri.), 2018						
	13:00 - 17:10						
	Venue: RIBF Conference Room (2F)						

13:00 - 13:10	はじめに (岩崎 雅彦)				
[座長] 上野 13:10 - 13:50	「Non-destructive detecti 電磁トラップ中の反陽子	on of a single antiproton in a Penning trap」 一粒子の非擾乱計測			
		長濱 弘季(東大CNS)			
13:50 - 14:30	「高エネルギー宇宙観測に "X-ray and gamma-ray	用いる検出器」 detectors for high energy astrophysics"			
		玉川 徹 (理研・高エネルギー宇宙物理研究室)			
14:30 - 15:10	「超伝導転移端センサーに Precision spectroscop Superconducting Trans	よるX線精密分光と低速中性分子測定」 y of X-ray & cold-neutral molecule via ition Edge Sensor (TES)			
		岡田 信二 (理研・東原子分子物理研究室)			
15:10 - 15:40	Coffee Break				
[座長] 加藤(雄)					
15:40 - 16:20	「マイクロカンチレバーを用いた精密物性測定」 Physical properties measurement with micro-cantilever				
		大島 勇吾(理研・加藤分子物性研究室)			
16:20 - 17:00	「Imaging of nanoscale THz揺らぎによるナノス	electron dissipation via THz fluctuation」 ケール電子消散イメージング			
		Qianchun Weng(東大)			
17:00 - 17:10	終わりに(加藤 礼三)				
17:30-19:30	意見交換会	第一食堂にて			





セミナー

【岩崎先端中間子研究室】

 Superconducting Gap Symmetry in Organic Superconductor λ-(BETS)₂GaCl₄ studied by µSR and DFT 」 Dita Puspitasari 博士(芝浦工業大学 博士研究員) 2018 年 7 月 27 日

【上野核分光研究室/RNC 核分光研究室】

- Si/CdTe 半導体コンプトンカメラの開発研究と高感度 MeV ガンマ線観測実現に向けた展望」 渡辺 伸 博士 (宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 助教) 2018 年 9 月 27 日
- 2.「同位体シフトで探る素粒子の新しい相互作用」
 田中 実 博士(大阪大学大学院 理学研究科 物理学専攻 助教)
 2019年1月24日

【東原子分子物理研究室】

- 「Test of Quantum Electrodynamics and Fundamental Physics with Stored Highly Charged Ions」 Prof. Paul Indelicato (Director of Research CNRS, Laboratoire Kastler Brossel) 2018 年 5 月 14 日
- 2. Chemical Dynamics Studies by State-Resolved Particle Imaging: Photochemistry of Transition-Metal Complexes and Amines

高口 博志 博士 (広島大学大学院理学研究科 分子反応化学講座 准教授) 2018年11月16日

【田原分子分光研究室】

- Injecting electrons into dendritic networks of acceptors: Fast vs slow and hot vs cold」 Piotr Piotrowiak 博士 (Professor, Rutgers Univ., Newark, U.S.A) 2018 年 5 月 15 日
- Ultrafast electrons and molecular dynamics induced by short wavelength novel free-electron laser」 高梨 司 博士 (JSPS Special Postdoctoral Fellow, RIKEN, Japan)
 2018 年 6 月 22 日
- 「Large Spontaneous Emission Enhancement by a Plasmonic Nanocone Antenna」 松崎 維信 博士 (Special Postdoctoral Researcher, RIKEN, Japan) 2018 年 7 月 2 日
- 4.「Amyloid oligomers: membrane interactions and its dependence on membrane properties」 Mr. Ankur Gupta (Tata Institute of Fundamental Research, Mumbai, India) 2018 年 9 月 4 日
- 5. 「Application of Raman Spectroscopy from Condense Matter to Biology」 Chandrabhas Narayana 博士 (Professor, Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, India)

2018年9月14日

- 6.「Jones-Ray effect can be explained by charged impurities」
 植松 祐輝 博士 (JSPS Research Fellow, Kyushu Univ., Japan)
 2018 年 9 月 26 日
- 7. [Trajectory based on-the-fly nonadiabatic *ab initio* molecular dynamics with Zhu-Nakamura surface hopping algorithms]

Le YU 博士 (JSPS Foreign postdoctoral fellow, Tohoku Univ., Japan) 2018 年 10 月 3 日

- 8.「Finding an intrinsic reaction coordinate in excited state by nuclear wave packet spectroscopy and molecular dynamics simulation」
 Wooseok Heo 博士 (Postdoctoral fellow, Postech, Korea)
 2018 年 10 月 4 日 (木)
- 9. [Water mediated ion pairing at aqueous surfaces]

Heather Allen 博士 (Professor The Ohio State University, USA) 2018 年 10 月 25 日

10.「Life, decoded a few photons at a time」
Steve Press 博士 (Associate Professor, Arizona State University, USA)
2018 年 11 月 2 日

【Kim 表面界面科学研究室】

- 「Multilayered Opportunities in Defective Nanocarbons」 Prof. Byeong-Su Kim (Department of Chemistry, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Korea)
 2018 年 6 月 18 日
- Visualization of Acoustic Vibration of Plasmonic Single Nanorods in Real Space and Time」
 Prof. Oh-Hoon Kwon (Department of Chemistry, Ulsan National Institute of Science and Technology (UNIST), Korea)
 2018 年 6 月 18 日
- Scanning Tunneling Microscopy as a Magnetic Probe」
 Dr. Soo-hyon Phark (Center for Quantum Nanoscience (QNS), Institute for Basic Science (IBS), Korea)
 2018 年 10 月 26 日
- 4. ^{[Ab} initio approach based on the Mulitpole Hamitonian toward optical responses beyond the dipole approximation]

Prof. Takeshi Iwasa (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, Japan) 2018 年 12 月 18 日

5. [Nanoscale Surface Chemistry Studied by SPM – Single-Molecule Tautomerization and Near-Field Chemistry/Physics]

Dr. Takashi Kumagai (Department of Physical Chemistry, Fritz-Haber Institute, Germany) 2018 年 12 月 21 日.

- 6.「Introduction of pulsed laser deposition system and its applications」
 Dr. Seungran Lee (Max Planck POSTECH/Korea Research Initiative, Korea)
 2019 年 1 月 28 日
- 7. 「Quantum simulation of semiconductor-based materials for THz and power device applications」 Prof. Mary Clare Escaño (Research Center for Development of Far-Infrared Region, University of Fukui, Japan) 2010 年 2 日 22 日

2019年2月22日

【加藤分子物性研究室】

- 「The Quest for Molecular Spin-Ladders」
 R. A. L. Silva 博士 (Postdoctoral Researcher, Universidade de Lisboa, Portugal)
 2018 年 5 月 22 日
- Kitaev Honeycomb Model and New Quantum Liquid Material H₃LiIr₂O₆ as a Candidate」 北川健太郎 博士(東京大学理学系研究科物理学専攻 講師)
 2018 年 6 月 5 日
- 3. 「NH…S型相互作用がある[Pd(dmit)₂]₂塩での金属状態の実現」 上田康平 博士(東京理科大学理工学部物理学科 助教) 2018 年 6 月 15 日
- 4.「Signatures of Quantum Dipole Liquid in an Organic Mott Insulator」 Natalia Drichko 博士 (Associate Research Professor, Department of Physics and Astronomy, Johns Hopkins University, USA) 2018 年 12 月 11 日
- 5.「Exciton Condensation: History and Recent Progress」 渡部洋 博士(早稲田大学高等研究所 助教) 2019 年 2 月 12 日

【前田バイオ工学研究室】

なし

【兵庫県立大大学院生命理学研究科 細胞制御Ⅱ研究室】

- 1.「超高速振動分光法:時間分階自発ラマン分光」 竹内佐年 教授 (兵庫県立大学大学院 物質理学研究科 物質反応論I研究室) 2018年6月18日
- Thermophilic cytochrome c oxidases ba3 and caa3
 Dr. Tewfik Soulimane (Professor, Univ. Limerick, Ireland) 2018 年 9 月 10 日

【加藤ナノ量子フォトニクス研究室】

- 1. 理化学研究所・東京大学 カーボンナノチューブ ミニワークショップ 開催日:2018年11月7日 •「カーボンナノチューブを用いた太陽電池」 (東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 博士課程) 徐昇柱 ・「カーボンナノチューブ上の h-BN コーティング」 鄭 永嘉 (東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 博士課程) •「h-BN 上のカーボンナノチューブの光学計測」 大鋸本 達郎 (東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 修士課程) •「単層カーボンナノチューブ成長の分子シミュレーション」 久間 馨(東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 博士課程) •「カーボンナノチューブの伝熱特性計測」 王 彭穎愷(東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 博士課程) 「同位体ラベリングによるカーボンナノチューブの成長観察」 山元 隼(東京大学 工学系研究科 機械工学専攻丸山・千足研究室 修士課程) 2. [Sub-wavelength modifications in silicon-on-insulator microring resonators for enhanced sensing]
- 2. Sub-wavelength modifications in silicon-on-insulator microring resonators for enhanced sensing」 Armandas Balcytis (Ph.D. Student, Center for Micro-Photonics, Swinburne University of Technology) 2018 年 11 月 14 日
- 「Determination of the position of a single nuclear spin from free nuclear precessions detected by a solid-state quantum sensor」
 佐々木 健人(慶應義塾大学 理工学部物理情報工学科伊藤研究室 博士課程)
 2019 年 1 月 29 日
- 4.「マイクロコムの基礎と応用」
 藤井 瞬(慶應義塾大学 理工学部電子工学科田邉研究室 博士課程)
 2019年1月31日
- 5. 「高Q値二次元フォトニック結晶ナノ共振器と量子ドット共振器量子電気力学」 車 一宏(東京大学 工学研究科 電気系工学専攻岩本研究室 博士課程) 2019年2月19日
- 6.「自己形成 IgAs/GaAs 量子ドットを用いた単一プラズモン源に関する研究」 玉田 晃均(東京大学 工学研究科 電気系工学専攻岩本研究室 博士課程) 2019年2月19日

【山本グループ】

- 1. 「Chiral Molecules and the Electron's Spin- From Spintronics to Enantio-Separation」 Ron Naaman 教授(ワイツマン研究所) 2018 年 8 月 3 日
- Organic Magnonics Based Upon Thin Films of the Room Temperature V(TCNE)_x Organic-based Magnet」 Joel S. Miller 教授(ユタ大学) 2018 年 8 月 8 日
- 3. Chiral molecular materials with conducting and optical properties

Narcis Avarvari 教授 (アンジェ大学) 2018 年 10 月 29 日

【東工大藤井研究室】

- 「Multi-Model Molecular Modeling Methods」
 Dr. Jer-Lai Kuo (Institute of Atomic and Molecular Science, Academia Sinica, Taiwan)
 2018 年 8 月 7 日
- 「Geometric and Electronic Structure of Flavin」 Prof. Otto Dopfer (TU Berlin, Germany) 2018 年 9 月 25 日
- Chirality studies at the molecular level」
 Prof. Anne Zehnacker-Rentien (U. Paris-Sud, France)
 2019 年 1 月 15 日
- 4. [Spectroscopy of aromatic ions and their solvated clusters: Recent results on hydration, protonation, and charge resonance]

Prof. Otto Dopfer (TU Berlin, Germany) 2019 年 3 月 1 日

5. [Frequency and time-domain study on the structure and dynamics of supersonically cooled molecules and complexes]

Prof. Takayuki Ebata (Hiroshima University, Japan) 2019 年 3 月 1 日

【J-PARC グループ】

 「Secrets of PRL」 Prof. Robert Garisto (American Physical Society) 2018 年 9 月 19 日

Ⅲ. 研究成果

Research Category

	物質階	層原理	原理 ヘテロ界		
Category	1	2	3	4	5
M. Iwasaki	0	0	0		
H. Ueno	0	о	0		
T. Azuma	о	o	o		
Y. Kim	0	0	0	0	0
R. Kato	0		0		0
Y. Kato					0
T. Tahara		0	0	0	
M. Maeda	0			0	
Y. Shiro		0		0	

Category

物質階層原理

ヘテロ界面

1. Interaction in matter

Excitation in matter
 Atomic-scale interfaces

4. Molecular interfaces

5. Device interfaces

[Category 1, 2, 3]

"K⁻pp" 束縛状態の発見

岩崎雅彦¹,應田治彦¹,板橋健太¹,佐久間史典¹,馬越¹,浅野秀光¹,相川脩¹, 岡田信二²,佐藤将春³,橋本直⁴,野海博之⁵, and J-PARC E15 collaboration 理研・岩崎先端中間子¹,理研・東原子分子物理²,

高エネルギー加速器研究機構³,日本原子力研究開発機構⁴,大阪大学⁵

原子核内に陽子と中性子をつなぎ止める"糊"の役目をする中間子は、原子核から真空中に取 り出すこともでき、固有の質量と寿命を持った「実粒子」として振る舞う。しかし、実粒子とし て振る舞う中間子が、陽子や中性子(まとめて核子と呼ぶ)とともに原子核を作ることができるか は未だ分かっていない。この「中間子束縛原子核」が存在すれば、真空中と原子核媒質中で中間 子の性質(質量、寿命、半径など)がどう変化するか、あるいは逆に中間子の存在が原子核媒質 の密度などにどう影響するか等を、まったく新しい手法で調べることが可能となるため、様々な 手法を用いた実験が世界各地で行われている。しかしながら、このような中間子束縛原子核は、 どのような中間子と核子の組み合わせによってでも作れるわけではない。例えば、アップクォー クと反ダウンクォークからなるπ中間子と核子の間には斥力が働くため、π中間子と核子では原 子核を作れないことが知られている。一方、ストレンジクォークを持つ K 中間子と核子間には強 い引力が働くため、原子核(K 中間子原子核と呼ぶ)を作れる可能性がこれまで長年指摘されてき た[1]。

我々は J-PARC ハドロンホールにおいて K-中間子ビームをヘリウム 3 原子核標的に照射する 実験を行い、K 中間子原子核の一番基本的なシステムである K-中間子と二つの陽子(p) が結合

した中間子束縛原子核"K-pp"の探索を行ってきた(図 1)。これまで取得したデータの解析結果より、我々は中間子束縛原子核

"K-pp"が Λ 粒子と陽子へ崩壊する事象を 発見した(図 2)。この状態の束縛エネルギ ーは 50 メガ電子ボルト(MeV、M は 100 万)であり、これは通常の原子核の束縛エ ネルギーの約 10 倍にも達し、かつ K-中間 子自身の質量エネルギーの 10%に達する ことを明らかにした[2]。このことから、こ の結合状態はコンパクトな高密度状態で あると予想され、極めて特異的な高密度核 物質が自発的に形成されたと考えられる。 この結果は、量子色力学における核子の質 量の起源や、中性子星の中心部にできる超 高密度核物質の解明など、宇宙の物質形成 進化の根源に関わる未解決問題を解く一 つの糸口となり得る。

一方で、"K-pp"束縛状態のメインの崩壊



図 1:実験原理図。K 中間子をヘリウム3原子核に照 射し、中性子を前方へ放出、残った2つの陽子とK中 間子が束縛状態を形成する。

チャンネルであると予想される π 中間子を 含む崩壊チャンネル(π 中間子、 Σ 粒子、及 び陽子の3体崩壊)についても、 Σ 粒子崩壊 から生ずる中性子を測定する事により、今 回初めて調べる事に成功した。この結果は、 K 中間子と陽子の束縛状態であると予想さ れる Λ (1405)粒子と"K-pp"束縛状態の生成 の関係を明らかにする上で、きわめて重要 な情報を与える。これらの結果は論文とし て近日投稿予定である。

以上のように、我々は"K-pp"束縛状態に 関する高精度なデータを取得し、その揺る ぎない存在を世界で初めて明らかにした。 今後は、スピン・パリティー等の基本的な 性質の決定、及び、他の予想される崩壊モ ードの詳細な測定が必要不可欠となる。こ れらの実現には 4πを覆う大立体角検出器 が必要で、かつ、反応で生ずるγ線や中性 子を効率よく測定する事が求められる。現



図 2:得られたΛ粒子と陽子の不変質量。質量閾値 M(Kpp)の下側に、"K-pp"束縛状態のピークが見える。

在、J-PARCにおいて検出器の大型アップグレードを伴う新しい実験の準備・設計を進めている(図 3)。



図 3:検出器アップグレード概略図。現在用いている検出器より大幅に立体角を増やし、中性粒 子検出を可能にする事によって、K中間子原子核をシステマティックに研究する事を目指す。

[1] Y. Akaishi and T. Yamazaki, Phys. Rev. C 65 (2002) 044005.

[2] S.Ajimura et al., Physics Letters B 789 (2019) 620-625.

[Category 1, 2]

ミュオン水素原子のレーザー分光による陽子Zemach半径の測定

岩崎雅彦¹、 石田勝彦¹、 神田聡太郎¹、 馬 越¹、 相川 脩¹、 湯本 正樹²、 斎藤 徳人²、 和田 智之²、緑川 克美²、 岡田信二³、 佐藤将春⁴

> 理研・岩崎先端中間子¹、 理研・光量子工学研究センター²、 理研・東原子分子物理³、 高エネルギー加速器研究機構⁴

本研究課題では、ミュオン水素原子の基底状態における超微細構造(HFS)を精密にレーザー分 光することで陽子半径を実験的に決定することを目指している。

陽子は中性子と並んで物質の基本的な構成要素でありながら、その基本的な性質については 意外なほど理解されていない。陽子の電荷半径は電子・陽子散乱実験と水素様原子の分光実験に よって独立に求められるが、それらの独立な実験結果が測定の不確かさを大きく超えて食い違っ ている(陽子の半径問題)。陽子の空間的な広がりを記述する物理量としては電荷半径の他に Zemach 半径と呼ばれる量が知られており、これは電荷分布で磁荷分布を畳み込んだ形で定義さ れている。Zemach 半径は水素様原子の HFS を分光することで実験的に求めることができる。実 験としてはミュオン水素原子の Lamb シフト分光、水素原子の分光および電子・陽子散乱が知ら れている。電荷半径においてはミュオン測定と電子測定との間に有意な乖離が見られるが、 Zemach 半径においてはミュオン測定の精度に不足があり測定間の整合性は議論できない。これ は 2 つの Lamb シフト測定結果を組み合わせて励起状態(2S)の HFS を計算し、間接的に Zemach 半径を求めているためである。この研究の目標は、ミュオン水素原子の HFS を直接かつ精密に レーザー分光し、陽子の Zemach 半径を先行実験の 3 倍の精度(1%)で決定して陽子の半径問題が Zemach 半径においても存在するか否かを確かめることである。

2018年度は光源を中心とする装置開発を進めると同時に、分光測定の前段階にあたるミュオン 水素原子の生成実験およびスピン回転実験を行った。

図1に本実験の光学系を示す [1]。実験のためには波長 6.8 µm、パルスエネルギー10 mJ 以上のコヒーレント光が必要となるが、既存の光源で要求を満たすものは存在しないため新規に開発

する。光源は波長 2.09 μm の励起光と波長 6.8 μm の種光を非線形光学結晶を用いた光パラメトリ ック発振器に入射することで実現する。励起光 源には Tm と Ho を添加した YAG セラミックレ ーザーを用い、これは 2017 年度の開発で完成し ている。2018 年度は種光源としての連続発振量 子カスケードレーザーを開発し、目的の波長で





発振すること(6.789 μm)、出力が十分大きいこと(25 mW)、波長掃印可能な領域が十分広いこと (6.780 μm~6.792 μm)を確認した。現在はスペクトル線幅の詳細な評価のための準備を進めてい る。来年度は光学系の完成に向けて残る開発要素である多重反射鏡の開発および試験を行い、光 学系全体のシステムとしての統合を目指す。 ミュオン水素原子の生成実験は分光測定における標的圧力やビーム運動量など諸条件の最適 化のために必須の段階であり、茨城県東海村の実験施設 J-PARC に実験計画を提案し,採択され て 2018 年 6 月に実施した。水素ガス中のミュオン静止位置分布をビームイメージング検出器で 測定し、ミュオン水素原子の三次元空間分布を求めることができた。

ミュオン水素原子が水素ガス中で起こす原子衝突によるスピンの減偏極は理論計算のみが知られており、実験的に観測された例がない。これに着目して 2017 年度に大阪大学核物理センター(RCNP)と英国理研 RAL に実験課題を提案していた。提案はいずれも採択されたが、RCNP のビームタイムは施設の改修工事が先行して行われることとなり来年以降に持ち越しとなった。 2018 年 9 月に理研 RAL で実験を行い、ミュオン重水素原子を用いて測定手法の実証を試みた。 水素の代わりに重水素を用いたのは、ミュオン重水素原子における HFS 励起状態の寿命がミュ オン水素原子におけるそれよりも長いため、信号の検出が容易であることによる。

図2に実験の概念図を示す[2]。負電荷のミュオンを気体重水素標的に入射し、Helmholtzコイルで発生させた横磁場中のミュオンスピン回転を崩壊電子の角度異方性を検出することで観測した。ミュオン重水素原子の基底状態におけるスピン偏極とその緩和時定数を実験的に決定することができた。図3に測定結果を示す。縦軸はミュオン崩壊によって放出された電子の上下方向における非対称度、横軸はビームパルス入射をゼロとした時間である。曲線は非対称度の解析的な表現を用いたフィッティング結果である。

重水素標的を用いた実験の解析結果と数値計算を組み合わせ、水素標的を用いたスピン回転実 験で期待される信号の量と強度を評価した。来年度は測定系を改良しつつミュオン水素原子のス ピン回転実験を行う予定である。





図 3: ミュオン重水素原子のスピン回転.

[1]: S. Kanda et al., "Development of an intense mid-infrared coherent light source for muonic hydrogen spectroscopy", RIKEN Accelerator Progress Report 51 214 (2018).

[2]: S. Kanda, K. Ishida, M. Iwasaki, Y. Ma, S. Okada, A. Takamine, H. Ueno, K. Midorikawa, N. Saito, S. Wada, M. Yumoto, Y. Oishi, M. Sato, S. Aikawa, K.S. Tanaka and Y. Matsuda, "Measurement of the proton Zemach radius from the hyperfine splitting in muonic hydrogen atom", J. Phys.: Conf. Ser. 1138, 012009 (2018).

[Category 1, 3]

核スピン整列 RI ビームを用いた β-NMR 測定法の開発と 中性子過剰 Ne 同位体への適用

西畑洸希¹, A. Gladkov^{1, 2}, 川口高史³, 上野秀樹¹, 市川雄一¹, 高峰愛子¹, 佐藤智哉¹, 川田敬太^{1, 4}, 山崎展樹¹, 小林航³, 三條真³, L.C. Tao⁵, 中村祐太郎⁶, 浅河拓光³, 佐々木悠輔³, 戸塚克³, 土井一歩³, 矢田智昭³, 旭耕一郎¹, 石橋陽子⁷, 今村慧⁸, 藤田朋美⁹, 藤山茂樹¹⁰, G. Georgiev¹¹, J. M. Daugas¹²

理研·核分光研¹,慶北大学²,法政大学³,東京大学·CNS⁴、北京大学⁵,明治大学⁶, 東北大学·CYRIC⁷,岡山大学⁸,大阪大学⁹,理研·加藤分子物性研究室¹⁰, CNRS/IN2P3¹¹, CEA DAM¹²

原子核は、有限個のフェルミオンである陽子と中性子から構成され、その構造は陽子・中性子のそ れぞれの数や比率によって多様に変化することが知られている。特に特徴的なことは、陽子・中性子 のそれぞれが原子の電子のような設構造をしている、言い換えれば中性子・陽子の魔法数(2,8,20,28, 50…)が存在していることである。この魔法数は原子核の構造を調べる上で以下のように非常に重要 な指標となってきた;①陽子数・中性子数のどちらかもしくは両方が魔法数(2,8,20,28,50…)の時 は、安定し球形となる、②魔法数から離れた領域では、軸対称に変形し回転など集団的な運動をする。 これらの原子核の構造に関する知見は主に安定核付近の研究で得られたものであった。次に課題とな ったのは、そのような安定核で得られた知見は中性子数と陽子数のバランスが大きく異なる不安定原 子核でも成り立つのかということであった。

近年加速器技術の発達が進み、安定核から遠く離れた中性子(または陽子)が極端に多い中性子(陽 子)過剰原子核での研究が進み、安定核から遠く離れ中性子・陽子数が大きく異なる原子核では、安定 核で見られる構造とは大きく異なる構造を持つということがあきらかとなってきた[1]。その中でも特 に注目を集めているのは、中性子数が20の魔法数に近い中性子過剰なNe同位体である。これらの原 子核は中性子数が魔法数の20に近いため、原子核の形は球形が予測され、球形のポテンシャル中を 独立した粒子が運動するというモデルが良く成り立つはずである。しかし、実験研究によってその基 底状態で大きく変形していることが示唆され、中性子魔法数20が消失しているのではないかという ことが議論されてきた。さらには、近年の³¹Neを対象とした実験では、中性子が薄い雲のように広が る中性子ハローと呼ばれる構造も示唆され[2]、非常に注目を集めている。このような原子核の核子の 運動や変形状態を調べるためには、基底状態の核子の単一粒子軌道を議論するうえで必要な磁気双極 子(µ)モーメントと変形の度合いの定量的議論が可能な電気四重極(Q)モーメントのデータが非常に重 要となる。しかしながら、実験的な困難さからモーメントのデータが非常に限られている。

そこで本プロジェクトでは、ある軸に対し空間的に対称にスピンの向きがそろった(スピン整列した)Ne のベータ線検出核磁気共鳴法(ベータNMR法)という新たな手法を用いて、中性子過剰原子核のNe同 位体のμモーメントとQモーメントの測定を目指す。その手法では、Neの停止位置で電場勾配がある 単結晶にそれぞれ不安定Neを打ち込み、そこに静磁場を印加する。すると図1に示すように(*I=3/2*の Ne同位体の場合)、Qモーメントと電場勾配の相互作用により非均等となる[3]。その時のゼーマン分離 のエネルギー差はvL(=gµNBo/h)とvq(=eqQ/h)を用いて表され、それぞれがµモーメント(g)とQモーメ ント(Q)に関わる量であり、ここから電磁気モーメントを導出することが可能である。まず、このプロジェクト を進めるためには、①Neに適した単結晶素材の決定とNe停止位置での電場勾配の決定、②スピン 整列した原子核を用いたベータNMRの手法開発 実験を行う必要がある。

本研究では、まず昨年9月に上で挙げた①の実 験をµ・Q モーメントが既知の不安定²³Ne を用いて 行った。実験では理化学研究所の不安定核ビーム 生成・分離装置(RIPS)を用いてスピン偏極²³Ne 原 子核を生成して、それを Al₂O₃、ZnO などの単結晶 素材に打ち込んで、そこから得られる NMR スペク トルからvqを決定した。その結果、Al₂O₃単結晶に 打ち込んだ際は有意な共鳴は観測されなかった



図 1 核スピン 3/2 を有する Ne 同位体が磁場下 で更に結晶場による四重極相互作用を受けた場合 の核磁気副準位間隔

が、ZnO単結晶の場合で、 $vq = 1.08 \times 10^3$ [kHz]に共鳴ピークが得られた。そのvq および ²³Ne の基底 状態 Qモーメントの文献値 Q = 145(13) [emb] [4]を用いて、電場勾配を $|q| = 31(3) \times 10^{19}$ [V/m²]と決定し た。以上より Ne のモーメント測定に利用可能な単結晶を決定でき、その Ne 停止位置で電場勾配を決定 できた。加えて、希ガス原子を物質に打ち込んでの NQR 測定では例がなく、我々が用いた不安定原子 核を用いたベータ NMR 法でのみ可能なことであり、物性研究という観点でも興味深いと考える。得られ た結果を第一原理計算による ZnO 結晶の Zn と O サイトでの電場勾配の値 (Zn 置換位置では 30×10¹⁹ [V/m²]、O 置換位置では 45×10¹⁹ [V/m²])と比較したところ、得られた実験的な電場勾配| $q| = 31(3) \times$ 10^{19} [V/m²]は Zn 置換位置と非常に良く一致をしており、ZnO 結晶に打ち込んだ Ne は Zn 置換位置に 停止していることを示唆している。

中性子過剰 Ne の電磁気モーメント測定のための次なるステップとして、スピン整列した原子核を用いたベータNMRの手法開発実験も計画中である。この手法開発実験は放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置(HIMAC)にて行うことを計画している。この開発実験では、µ・Qモーメントが良く確立されており、大きなスピン偏極およびスピン整列度が比較的簡単に達成可能な不安定原子核¹³Bを用いて行う。HIMACの2次ビームラインSB2を用いて、スピン整列した¹³Bを生成し、TiO2単結晶に打ち込む。 B原子をTiO2単結晶に打ち込んだ際の停止位置はよく確立されており、電場勾配も既知である[5]。本実験で得られたvgと過去のスピン偏極した¹³Bを用いた NMR実験で得られた値と比較することで、本実験手法が有効であることを示す。すでに今年度 HIMAC に実験計画書を提出し実験課題として採択され、来年度の実験に向けて現在実験準備を進めている。

【参考文献】

- [1] O. Sorlin and M.-G. Porquet, Prog. Part. Nucl. Phys. 61, 602 (2008).
- [2] T. Nakamura et al., Phys. Rev. Lett. 103, 262501 (2009).
- [3] A. Abragam, The Principle of Nuclear Magnetism, Clarendon, Oxford, 1961.
- [4] W. Geithner et al., Phys. Rev. C 71, 064319 (2005).
- [5] T. Nagatomo et al., Nucl. Phys. A 746, 509c (2004).

不安定核のコリニアレーザー分光のためのオフラインイオン源の開発

田島美典¹, 浅河拓光^{1,2}, 高峰愛子¹, 和田道治^{3,4}, 中村佑太郎^{1,5}, 佐々木悠輔^{1,2}, 飯村秀紀^{3,6}, Hans A. Schuessler⁷, 松尾由賀利^{1,2}, 上野秀樹¹

理研・核分光研¹,法政大学²,理研・SLOWRI チーム³,高エネ機構⁴,明治大学⁵,原研⁶, テキサス A&M 大⁷

原子の軌道電子と原子核の間には超微細相互作用が働き、原子準位に微細な分裂やシフトが現 れる。したがって原子準位の精密測定から、基底状態の原子核の電磁モーメント、荷電半径、ス ピン等の特性を、殻構造のモデルに依存せずに決定できる。特に ISOL 法を用いた不安定核(RI) ビーム施設では、RI のイオンビームに対するコリニアレーザー分光測定を通して、原子核構造研 究に大きく貢献してきた実績がある。我々は、ISOL 法では得られない難揮発性元素である、Zr の同位体(特異な変形が理論的に予想されている⁸⁰Zr を含む)の基底状態変形度の実験的検証を 最大の目標に掲げ、理研 RIBF 施設の低速 RI ビーム変換装置(SLOWRI)から供給される RI ビ ームを用いてコリニアレーザー分光測定を行うために、手法と装置の開発を進めている。特に、 ターゲットとしている⁸⁰Zr の一価のイオンビームが 100 pps 程度で供給されると予想されるため、 低収量であっても高精度を達成するための分光手法の開発は、不可欠となる。また、原子核の基 底状態変形度の測定では、同位体間で遷移周波数がシフトすることから荷電半径の差を求めてお り、差を取る基準値を高精度で測定することが重要である。そのためには、安定核のイオンビームを用意しなければならない。

そこで我々はまず、オフラインイオン源の開発を進めてきた。ターゲットとしている Zr のような難揮発性元素であっても、エネルギーのそろった (eV 程度) イオンが得られるシステムとして、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 [1] を組み合わせたシステムを設計、製作した(図1)。動作原理は SLOWRI と同様であり、He 中で固体ターゲットにパルスレーザーを照射し、放出されたイオンを He 中で停止、熱化させ、円筒電極と同心円状電極による DC 電場+RF カーペット+QPIG (四重極イオンガイド) +RFQ のイオンガイドによって下流側 (図の左側) へ輸送するものである。イオンガイド部分の動作を確認するにあたっては、まず、扱いが容易なアルミノケイ酸塩を用いた Cs イオンエミッタ (Heat Wave Labs 社製) を用い

て、Csイオンを下流へ輸送す ることを試みた。電場勾配、 RFの振幅や周波数を最適化 した結果、22 mbarのHe中に イオンエミッタを配置して、 最下流エクストラクタまでの 輸送効率として80%程度を達 成することができた。次に、 イオン源からのイオンをビー ムとして分光測定に用いるこ



図1. 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 組み合わせたオフラインイオン源の模式図。

とを目指し、このイオン源をテスト用のビームラインに接続して輸送試験を行った(図2a)。電 源系を含めイオン源全体として10kVにフロートさせ、放電を防ぐために差動排気を行った結果、 10 keV のイオンビームとして引き出すことができた。典型的にイオン源の最上流が 22 mbar の場 合で、下流の分光測定領域では 4.8×10⁻⁶ mbar を達成しており、線幅の拡がりを抑えることにも つながると期待される。ビームラインには、ビーム光学系(Einzel レンズ、ステアラー、四連静 電四重極)、双極磁石、イオン源から2m下流にはファラデーカップ、その先に分光領域が位置 している。ビーム光学系を調整し、磁石を用いた質量電荷比による分離を経たのち、ファラデー カップで電流を測定することによってイオンビームの到達を確認した。このとき磁石の印加電流 を掃引し、透過できる質量電荷比 m/q を横軸としてファラデーカップで測定した電流値をプロッ トすれば、到達したイオンの種類を同定するためのスペクトルが得られる。図2bはCsイオン エミッタを用いた場合のスペクトルを示しており、安定核の¹³⁸Csの一価のイオンに相当するピ ークを観測できた。輸送効率としては 20%程度を達成している。そこで、この条件のもと Zrの 単体を He 中に設置してパルスレーザー(532 nm、繰り返し周波数 1 Hz)を照射してアブレーシ ョンを行い、同様にして質量電荷比のスペクトルを測定した(図2c)。天然存在比が最も高い ⁹⁰Zr の一価のイオンに相当するピークは、今のところ観測されておらず、二価あるいは三価に相 当すると思われるピークが見られた。ピーク位置のシフトは、ビームの軌道の最適化が不十分で あるためと考えられる。

今後は、イオン源の RFQ 部分の改良、レーザーアブレーションやビーム光学系のさらなる最 適化を進めて、安定して高いビーム引き出し効率の達成を実現する。また、Zr の一価イオンの分

光を実現するために、荷 電変換装置の検討を進 める予定である。すで に、電子プラズマを用い た変換装置の手配を始 めているところである。 一方で、Zr と化学的性 質が似ており、かつ、レ ーザーの準備が進んで いる Ba イオンを用いた レーザー分光手法のテ ストを進める予定であ る。現在、アブレーショ ンに最適な固体ターゲ ットの選定(候補として $BaTiO_3$, BaF_2 , $BaAl_4$ t どを検討している)と、 イオンエミッタの手配 を並行して進めている。



(b) Cs イオンエミッタ使用時、(c) Zr アブレーション時の質量電荷比スペクトル。

【参考文献】[1] M. Wada et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 204, 570 (2003).

間欠帰還方式による¹²⁹Xe/¹³¹Xe二核種共存核スピンメーザー発振

佐藤智哉¹, 市川雄一¹, 高峰愛子¹, A. Gladkov^{1,4}, 井上壮志², 内山愛子³,古川武⁵, 吉見彰洋⁶, C.P. Bidinosti⁷, 猪野隆⁸, 上野秀樹¹, 松尾由賀利⁹, 福山武志¹⁰, 吉永尚孝¹¹, 酒見泰寬¹², 旭耕一郎^{1,13}

理研·核分光研¹, 東北大学際研², 東北大 CYRIC³, 慶北大⁴, 東邦大⁵, 岡山大基礎研⁶, Univ. of Winnipeg⁷, KEK⁸, 法政大⁹, 阪大 RCNP¹⁰, 埼玉大¹¹, 東大 CNS¹², 東工大理工¹³

標準模型を超える新物理に高い感度を持つ、時間反転対称性を破る粒子の永久電気双極子能率 (EDM) [1]やローレンツ不変性の破れの探索[2]など、高エネルギー実験と相補的なテーブルト ップ型の基礎物理実験において、静磁場中における核スピンラーモア歳差周波数の超精密測定は 重要な役割を担う。本研究では、キセノン(Xe)核スピン歳差周波数の精密測定をめざし、独自 の技術である「能動帰還型核スピンメーザー」[3-5]を開発している。図1に能動帰還型メーザー の概念図を示す。ガラスセル内に Xe ガス、金属 Rb とバッファーガス(ヘリウム、窒素)を封 入し、円偏光レーザー光を照射して Rb を用いたスピン交換光ポンピング法により Xe 核スピン を偏極させる。この Xe 核スピンは静磁場を軸として歳差運動を行うが、Rb 磁化はそれに伴って 発生する回転磁場に追従する。このとき直線偏光したプローブ光を入射すれば、Rb 原子による ファラデー回転の回転角が Xe 歳差周波数で変調を受けるため、その運動が測定できる。能動帰 還型メーザーでは、得られた歳差信号をロックインアンプと PC 上のソフトウェアによって処理 し帰還磁場を生成・印加する。Xe 偏極生成・緩和と帰還磁場によって生じるトルクが釣り合う と、半永久的な Xe スピン歳差観測が可能となる。また、従来の¹²⁹Xe 原子を用いた能動帰還型メ ーザー実験において周波数測定精度向上を阻んでいた測定環境の長期変動の影響[5]を抑制する ため、¹²⁹Xeの同位体である¹³¹Xeを同一のガラスセルに封入し、同時測定を行って参照系として いる(¹³¹Xe 共存磁力計)。¹³¹Xe 共存磁力計では静磁場変動の抑制が可能であることに加え、主

要な系統誤差要因のひとつである Rb と Xe 間のフェ ルミ接触相互作用について、¹²⁹Xe-Rb、¹³¹Xe-Rb 間 の相互作用強度がほぼ等しい[6]ために歳差周波数 比較によりその影響の大幅な低減が見込める。

昨年度報告のとおり、これまで¹²⁹Xe/¹³¹Xe 能動帰 還型メーザーの同時発振に成功したが[7]、その性能 評価の過程でポンピング光の強度や、帰還磁場の強 度の変動に起因する系統誤差の存在が明らかとな ってきた。これらは Rb 原子を介した核スピン歳差 観測過程における帰還磁場の影響によるものと考 えられる。Xe スピン歳差は、Xe 磁化が作る回転磁 場を断熱的に追従する偏極 Rb を通して観測してい るが、ここに帰還磁場が印加されると偏極 Rb は Xe 磁化と帰還磁場の合成磁場に追従するため、Xe 磁 化と観測信号の位相に不一致が起こる。帰還磁場は



図1. 能動帰還型核スピンメーザー概念図

観測信号に対して 90 度の位相差を保つように生成しており、従って Xe 歳差と帰還磁場の位相差 は 90 度とならず誤差を持つ。この位相誤差は周波数引き込み効果[3]によってメーザー周波数を シフトさせるが、その大きさは Xe 核スピン偏極度や帰還磁場強度の変動によって変化し系統誤 差の要因となる。

この影響を排除するために、歳差観測と帰還磁場印加を時間的に分離し交互に行う「間欠帰還 方式」のメーザーを開発した。同方式によるメーザー運転のタイムダイアグラムを図2に示す。 間欠帰還法式では歳差運動の観測と帰還磁場の印加を時間的に分離し交互に繰り返す。歳差観測 時には帰還磁場を印加しないため、Xeスピン歳差とRbを介した歳差観測信号の位相は同期して いる。この信号から帰還磁場の周波数と位相を決定することで、RbとXe磁化の歳差位相差の変 化による系統誤差が抑制される。帰還磁場印加時には位相差が発生するが、この際の歳差信号は 帰還磁場生成・測定に用いない。これによりスピン歳差運動を長時間維持しつつ、歳差観測にお ける帰還磁場の影響を排除することができる。間欠帰還法式による典型的なメーザー発振シグナ ルを図3に示す。ポンピング光強度を変動させその際のメーザー周波数応答を確認することによ り、従来型メーザーでµHz程度であったポンピング光強度変動に起因する周波数誤差が、約 40nHz以下に抑えられていることが分かった。また、実際の測定における周波数のばらつきにも 改善が見られ、間欠帰還法式による能動帰還型メーザーは、従来型のメーザーと比較してより高 精度の測定が可能であると考えられる。現状の周波数測定精度は帰還磁場位相の推定精度により 制限されていると考えられ、この改善のために信号雑音比の向上や、核種間のクロストーク等の 系統誤差要因の見積もり・対策等を行っている。



図 2. 間欠帰還法式によるメーザー運転のタイム ダイアグラム。歳差観測と帰還を1サイクルとし て繰り返し、帰還磁場のない歳差観測時のスピン 歳差信号を帰還磁場の周波数・位相決定と測定に 用いる。

図 3. 間欠帰還法式によるメーザー発振信
 号。1 サイクル 40 秒の内訳は 0~30 秒:
 観測、32~35 秒:帰還磁場印加、35~40
 秒:帰還磁場の影響を避けるためのマージン、である。図中矢印のタイミングで帰還が行われ、歳差が継続することがわかる。

【参考文献】

[1] M. A. Rosenberry, T. E. Chupp, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 22 (2001). [2] F. Allmendinger, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 110801 (2014). [3] A. Yoshimi *et al.*, *Phys. Lett. A*, **304**, 13 (2002). [4] A. Yoshimi *et al.*, *Phys. Lett. A*, **376**, 1924 (2012).
[5] T. Inoue *et al.*, *Eur. Phys. J. D*, **70**, 129 (2016). [6] M. Bulatowicz *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 102001 (2013). [7] T. Sato *et al.*, *Phys. Lett. A*, **382**, 588 (2018).

Interaction: Merged-beam experiments of ions and neutrals at RICE

M. Iizawa^{1,2}, S. Iida^{1,3}, Y. Nakano^{1,2}, R. Nagaoka¹, S. Kuma¹, T. Azuma¹ ¹AMO Physics Laboratory, RIKEN, ²Department of Physics, Rikkyo University, ³Department of Physics, Tokyo Metropolitan University

The low energy (less than eV) collisions of charge ions with neutral atoms play an important role in the chemical evolution of matters in space. This type of collisions is also very interesting from the view point of dynamical behavior and resonance processes in fundamental quantum physics. Nevertheless, related experimental studies have been long unfeasible because of technical difficulties in the low energy collisions at cryogenic temperatures. Recently this situation has been overcome by the emergence of cryogenic ion traps and ion storage rings. The RIKEN Cryogenic Electrostatic Ion Storage ring (RICE) operating at cryogenic temperatures down to 4.2 K is an ideal tool for this purpose, and a program of the ion-neutral merging experiments are currently running at RICE. A critical part of this experiment is development of the neutral beam sources with the sufficient intensity and of a good quality. Neutral beams will be introduced to RICE to be merged with the stored ion beam at the straight section of RICE. The neutral beamline was constructed and off-line tests with negative ion sources and a photo-detachment laser were performed at Rikkyo University.

1. Negative ion sources

The neutral beams are to be generated by a laser-induced electron detachment of negative ion beams. The beamline was constructed with duoplasmatron and Cs sputter ion sources for the off-line testing. The cesium sputter ion sources (SNICS II, National Electronics Corp.) was prepared for solid targets, such as carbon, silicon, and sulfur, and tested with ¹²C at different extraction energies from 5 to 20 kV. Figure 1 shows the beam line constructed for testing the neutralization of negative carbon (C⁻) beam extracted from the Cs sputter source. The beam is mass-analyzed by a dipole magnet and transported to the photo-detachment chamber through the XY slit, steerer, and quadrupole triplet lenses. The horizontal (X) and vertical (Y) profiles of the beam are shown in Figure 1. By increasing the Cs sputtering energy to 8 keV, the maximum C⁻ beam current was obtained to be 2.0 μ A at the Faraday cup installed at the end of the beamline. The initial test of photodetachment was successfully performed by a single-pass configuration of the laser described below. At the maximum laser power of 3 kW in



Figure 1 A schematic view of the neutral beamline with the Cs sputter ion source. The graphs show horizontal (X) and vertical (Y) profile of the 10 keV C⁻ beam measured using the beam profile monitor.

the test, we achieved the neutralization efficiency of 3.7×10^{-4} , which is in a good agreement with an estimated value of 4.1×10^{-4} . The rate neutralization by collisions with residual gas was measured at different pressures of the beam line. The neutralization cross section determined by this pressure dependence reasonably agreed with the charge-transfer cross sections from literatures.



The duoplasmatron ion source (High Voltage Engineering Model 358) was also set up as an injector for gaseous targets like hydrogen, deuterium, and oxygen. The source was mounted on a high voltage platform with driving power supplies

Figure 2 (Left) A photograph of the Pt mesh filament made for the duoplasmatron source. (Right) Mass spectrum from the duoplasmatron source operated with Ar gas.

controllable via a wireless network, and connected to a 100-mT dipole magnet followed by an XY slit and a Faraday cup for mass analysis. The filament for the arc discharge was made with a Pt mesh coated by Br, Sr, and Ca carbonates (Fig. 2 left). The source operation was tested with He, Ne, Ar and their mixtures as source gas at different discharge voltages. Figure 2 (right) shows a typical example of mass spectrum obtained from the duoplasmatron source with Ar gas.

2. Photo-detachment laser

An 808 nm high-power diode laser array was utilized to neutralize the negative ion beam by photo-detachment.



Multi-path amplification factor ~ 8.0

Figure 3 A prototype laser cavity (left) and the result of the ray-tracing simulation (right).

The laser head is a stack of 60 diode bars with a continuous output power of 5 kW in total. A 15 kW DC power supply and deionized water circulating system with a cooling power of 7 kW were installed to drive the laser. The power supply is securely interlocked by water flow and temperature monitors. The output power of the laser was calibrated with respect to the electric current to the diode bar using a plano-convex lens and high-power laser power meter. Although the

diode array has a large emission area of $100 \text{ mm}^2 \text{ mm}$ and a large angular divergence of 40 and 5 degrees in the fast and slow axes, use of a micro lens array and additional convex cylindrical lenses allows to collimate the laser beam to around 1 mm x 10 mm. The neutralization of the 10 keV C beam by a single-path laser irradiation was tested at different laser powers, and the neutralization efficiency of $3.7x10^{-4}$ at the laser power of 3 kW was attained, as already described above. In order to increase the neutralization efficiency, we designed a new optical cavity system. Figure 3 (left) shows a sketch of laser cavity (multi-pass system) consisting of three rectangular mirrors in a triangle configuration. The negative ion beam passes through the cavity along the center axis. A ray-tracing simulation using a Zemax Optic Studio (Zemax, LLC) showed that an amplification factor of ~ 8 would be realized using a triple lens system to focus the laser beam into the input slit. A special care to avoid heating of the mirrors were taken. We designed a water-cooled mirror mount system for the cavity. The whole setup was installed in the detachment chamber, and the alignment of the cavity is underway and the measurement of the thermal response of the cavity with the laser is scheduled.

Self-Assembly of Triptycene-Based Tripod Molecules on Ag(111)

Songpol Chaunchaiyakul¹, Hiroshi Imada¹, Emiko Kazuma¹, Fumitaka Ishiwari², Yoshiaki Shoji², Takanori Fukushima², Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN, Saitama, Japan

²Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan

The self-assembly of thiol molecules has been widely researched for its potential applicability to molecular electronics and interfacial functionalities, but suffers from lack of control over adsorption orientation. A trithiol approach, which chemisorbs to surfaces via three contact points, is a reliable way to achieve upright orientation [1]. Utilizing the trithiol 'tripod' approach along with a well-defined intermolecular interaction, we demonstrate a long-range self-assembly comprising purely of upright oriented molecules. In this work, trimethylthiol-triptycene (Trp-(CH₂SH)₃) adsorbed on Ag(111) was investigated by using a scanning tunneling microscope (STM) under ultrahigh vacuum conditions at 4.8 K. The chirality of Trp-(CH₂SH)₃ molecules adsorbed on the silver surface leads to the formation highly-ordered two dimensional self-assemblies consisting of chiral and racemic domains. By analyzing the STM images an adsorption model is postulated revealing the self-assembly to be stabilized by the balance between S-S and π - π interactions between neighboring molecules.



Figure. 1 (a) Chemical structure of trimethylthiol-triptycene (Trp- $(CH_2SH)_3$). (b) STM image of Trp- $(CH_2SH)_3$ on Ag(111) (0.1 V, 100 pA) and (c) area in dashed lines with assignment of trigonal units and unit cells of hexagonal and rectangular domains (10 mV, 100

Figure 1(a) shows the chemical structure of a trimethylthiol-triptycene (Trp-(CH₂SH)₃) molecule. The three thiol anchors were added to three equivalent positions to enable uniform adsorption of the molecule. The methyl groups were added to account for lattice mismatches with the substrate. Triptycenes are highly stable three dimensional π -electron systems which facilitates uniform tight packing via π - π interactions [2, 3]. Figure 1(b) shows an STM image of the self-assembled Trp-(CH₂SH)₃

molecules at a monatomic step edge of Ag(111). For all observations, freestanding islands or isolated molecules were not observed. From Figure 1(b) it can be seen that there are two distinguishable domains, both of which are commensurate with the underlying Ag(111) lattice. Figure 1(c) shows an enlarged STM image of the area encircled in Figure 1(b), showing high resolution within the molecular islands. By analyzing the observed periodic patterns and taking into account the shape and size of the Trp-(CH₂SH)₃ molecule, we find that the smallest repeating unit is of a trigonal shape, which can be ascribed to the upright molecule owing to its three-fold symmetry. The assignment of molecules and the two different types of domains are indicated in



Figure. 2 (a) Asymmetry within rectangular domain. (b) Chiral patterns formed by hexagonal domain.

Figure 1(c). The rectangular domain, indicated by dotted lines, consists of alternating rows of molecules with opposite orientations, and has a unit cell of $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 6 & 3 \end{pmatrix}$. In contrary, the hexagonal domain, indicated by dashed lines, consists of molecules with similar orientation, and exhibits a unit cell of $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$. Upon closer inspection, it is found that the appearance of the individual units of adjacent rows in the

rectangular domain are mirror images of one another (Figure 2(a)). Also, a chiral triboomerang shape is observed in the hexagonal domains (Figure 2(b)). These observations clearly indicate the existence of chiralityin the self-assembled structure despite the molecule itself being achiral.



Figure. 3 (a). Trp-(CH₂SH)₃ island overlaid with trigonal shapes and Ag lattice (10 mV, 1 nA), (2 mV, 100 nA for Ag lattice). Adsorption models for (b) enantiomers A and A' (c) (A)-hexagonal and (d) rectangular domain. Dotted lines indicate S-S interactions. (e) Side-view of area in dashed square in (d) denoting S-S and π - π interactions.

Figure 3(a) shows an atomically resolved STM image of Ag(111) with the Trp-(CH₂SH)₃ island acquired by changing the tunneling conditions while scanning. Trigonal shapes were assigned in a similar way with Figure 1(c). By overlaying the Ag lattice onto the whole STM image, the center of the trigonal shapes is revealed to be located at the top sites. By superimposing the Trp-(CH₂SH)₃

model onto the Ag lattice with the triptycene centered on top of the surface atom, the simplest adsorption model would bring the S atoms to be located at bridge sites. However, although this adsorption model explains the existence of hexagonal and rectangular domains, it does not explain the observed chirality, since the isolated Trp-(CH₂SH)₃ molecule is achiral, and there is no chiral organization of the self-assembly [1]. Thus, given that the triptycene structure is not distorted upon adsorption, we can infer that the molecule is slightly rotated from the $|1\bar{1}0|$ direction, which would result in the emergence of chirality. This brings the S atoms to be located between the hollow and bridge sites. However, taking into account the steric hindrance between the aromatic ring and the methylthiol group, it is more likely that the latter is slightly rotated. This brings the S atoms to be bonded to bridge sites, while the triptycene unit is slightly tilted from the $|1\bar{1}0|$ direction. The adsorption models of the two enantiomers are shown in Figure 3(b), referred to as A and A'. From its homogeneous appearance, it can be inferred that the hexagonal domain is enantiopure, consisting entirely of either A or A' enantiomers. The rectangular domain, in contrary, consists of alternating enantiopure rows, as evident from The mirror-image appearance of neighbouring rows in Figure 2(a).

Adsorption models of the (A)-hexagonal and rectangular domains are shown in Figure 3(c) and (d) respectively. In both cases this brings the S atoms or neighbouring molecules to within one lattice constant (2.89 Å of each other. This results in a strong interaction between S atoms, which has been shown to be attractive, [1, 4] and is evident by STM imaging as elongation of the molecule along the S-S interaction direction. As highlighted in Figure 3(c), the slight rotation of each molecule brings three S atoms closer at every alternating triple point. The three-way S-S interaction thus results in the chiral triboomerang shape observed in the STM image (Figure 2(b)). Similarly, in the rectangular domain, there is S-S interaction between molecules in neighbouring rows, as highlighted in Figure 3(d). Due to their slight rotation, there is also S-S interaction between molecules in the same enantiopure row, as evident from the asymmetric appearance observed in STM (Figure 2(a)). Due to close proximity between the aromatic groups, substantial π - π interaction can be expected. In fact, a threefold aromatic molecule without chemical binding groups has been shown to exhibit a tight-packing configuration similar to the rectangular domain [3]. In this study, the balance between S-S and π - π interactions are thus the underlying reasons stabilizing the molecular assembly. A side view of the adsorption model, highlighting the intermolecular interaction forces is shown in Figure 3(e).

To summarize, by STM imaging, we can conclude that the Trp-(CH₂SH)₃ molecules are chemisorbed upright onto Ag(111). The absence of isolated islands or individual molecules indicates that upon adsorption the molecules have sufficient mobility to diffuse along the surface, which is highly plausible since the substrate was maintained at room temperature during molecule evaporation. As the diffusing molecules reach an existing island, they are stabilized by S-S and π - π interactions. These results show that by designing the molecule to have three equivalent anchor points attached to a strong rigid body, we can create highly uniform self-assembled monolayers with high controllability over the adsorption orientation and lateral intermolecular interaction.

References

[1] S. Katano, et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 2511 (2007). [2] I. Fernandez-Torrente, et al., J. Phys. Chem B 110, 20089 (2006).
[3] S. Kawai, et al., Sci. Adv. 3, e1603258 (2017). [4] M. Ohara, et al., Chem. Phys. Lett. 426, 357 (2006).

三角格子を持つ分子性導体β'-(Me_{4-x}Et_xZ)[Pd(dmit)₂]₂の

極低温結晶構造とバンドパラメータ

上田康平¹, 圓谷貴夫^{1,2}, 加藤礼三¹

理研·加藤分子物性¹,物材機構²

β'-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ (Pd(dmit)₂: 図 1)では、二量体[Pd(dmit)₂]₂が異方性パラメーター(t'/t)で特徴づけられる、J = 200 - 300 K のスピン-1/2 二等辺三角格子をなし、量子スピン液体(QSL)を発現することで注目されている[1-4]。この三角格子は、結晶の対称性によって形成されたものではなく、二量体間の移動積分 $t_{\rm S}$ 、 $t_{\rm B}$ 、 $t_{\rm r}$ の関係性($t_{\rm S} \sim t_{\rm B} = t$ 、 $t_{\rm r} = t'$: 図 2)から、できたものである[1]。対カチオンの種類を変えることで、同形構造を保ちながら t'/t が変化し、反強磁性長距離秩序(AFLO)、QSL、電荷秩序(CO)といった、様々な基底状態を発現する。基底状態の違いは、三角格子の異方性の違い(t'/t)で理解

されている。QSL が発現する EtMe₃Sb 塩は、正三角形の格子 に近く(t/t = 0.91、室温)、幾何学的フラストレーションが強い。 QSL は、EtMe₃Sb 塩を含むいくつかの、歪んだ三角格子を持 つ分子性導体で報告されている[5-6]。なぜ QSL が、正三角格 子系ではなく歪んだ系で観測されるのかは未解明である。さ らに、分子性結晶は柔らかく、分子間距離や分子の凝集の様 子が、温度とともに変化する。つまり、QSL が注目される低 温では、 $t_{\rm S}$ 、 $t_{\rm B}$ 、 $t_{\rm r}$ は室温の値とは異なるはずである。QSL の 性質の理解には、低温での結晶構造、電子構造の理解が必要 である。そこで、QSL を発現する EtMe₃Sb 塩と、AFLO の Me₄Sb 塩, Et₂Me₂As 塩, Me₄As 塩($T_{\rm N} = 12 - 35$ K)の結晶構造変 化を、単結晶 X 線回折を用いて、室温から 5 K まで調べ、得 られた構造を用いて強束縛近似および第一原理計算で電子構 造を調べた[7]。



図 2. 二量体間の移動積分

図3に示すように、EtMe₃Sb 塩の t_S 、 t_B 、 t_r は、温度の低下とともに、ほぼ直線的に大きくなった。温度変化に対する t_S と t_B の増加率が同程度の大きさに対して、 t_r の増加率が比較的小さいことから、5 K でも、二等辺三角格子を保ったまま t'/t が、室温から 15%程度小さくなった。つまり、QSL は室温構造から期待されるより、三角格子の幾何学的フラストレーションが小さい領域で発現している。t'/tは全ての塩で、同程度小さくなっていた(図4)。二量体内の移動積分 T_A (図2)は、近似的に二量体の電子間反発を表すため、バンド幅 W との比、 T_A/W は電子相関の強さを表す。 T_A と W の温度に対する変化率は大きく異なっていた。各塩で、5 K の T_A は、室温から、5%増加したのに対し、W は 17%程も増加した、したがって、図5 に示すように、 T_A/W は室温から10%程小さくなり、この系の電子相関は温度を下げると弱くなる事がわかった。Pd(dmit)2が強く二量化されていることから、二量体間の S…S 距離の温度変化に比べて、二量体内の S…S 距離の

温度変化が小さかったことが、このような、*T_A/W*の温度変化を与えたと理解される。これは、 二量体内外の分子間力の種類が異なることに起因するものであり、全てのβ'-Pd(dmit)₂塩で共通し ている。

低温構造を基に第一原理計算を行い、強束縛モデルから得られた電子構造と比較した。どちらの手法の結果も、低温ほど、フェルミ面の異方性が強くなっていき、異方的三角格子になっていくことと矛盾しない。また、第一原理計算で得た、各温度の、伝導帯は、反結合性 HOMO から成っており、他のバンドから独立していた。これらのことは、5 K までの低温でも、HOMO-HOMO 相互作用のみを考えた二量体描像が、有効であることを意味している。また、第一原理計算からは、伝導帯の partial DOS (PDOS)の大部分が、S 原子の p 軌道からなっていた。カチオン - アニオン間の相互作用について検討したが、EtMe₃Sb の C 原子は、0.015 /eV 以下しか PDOS に寄与しておらず、カチオンの電子の伝導帯への混成は考えにくい。一方で、カチオン - アニオン間には、ファンデルワールス半径の合計より短い、S…HC の接触がいくつか見られた。これらの分子間接触は、カチオン-アニオン間の電子的相互作用はもたらさないものの、二量体の Pd(dmit)2分子の形を歪める、構造的な影響を通して、電子構造制御に役割を持つことがわかった。



【参考文献】

 R. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 355 (2014). [2] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura and R. Kato, *Nature Commun.*, **2**, 275 (2011). [3] M. Yamashita, N. Nakata, Y. Senshu Y, M. Nagata, HM, Yamamoto and R. Kato, T. Shibauchi, Y. Matsuda, *Science*, **328**,1246 (2010). [4] T. Itou, A. Oyamada, S. Maegawa and R. Kato, *Nature Phys.*, **6**, 673 (2010). [5] Y. Shimizu, K. Miyagawa, K. Kanoda, M. Maesato, G. Saito, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 107001 (2003). [6] T. Isono, H. Kamo, A. Ueda, K. Takahashi, M. Kimata, H. Tajima, S. Tsuchiya, T. Terashima, S. Uji, H. Mori, *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 177201 (2014). [7] K. Ueda, T. Tsumuraya and R. Kato, *Crystals*, **8**, 138 (2018).

超高圧下における単一成分分子性結晶[Ni(ddds)2]

(ddds=5,6-dihydro-1,4-dithiin-2,3-diselenolate)の構造相転移

および伝導性

崔亨波¹, Yeung Hamish², Coates Chloe², 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, Oxford Univ.²

単一成分分子性伝導体の開発において、ジチオレン金属錯体はHOMOとLUMOのエネルギー差が一般に 約0.5 eV程度とかなり小さく、多様な化学修飾および中心金属の置換により常圧下において金属状態が実 現できる。[1,2]。また、分子性結晶は格子が柔らかいので、圧力印加が新しい単一成分分子性金属あるい は超伝導体開発の非常に有効な手法となる。私達は最近、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた四 端子法電気抵抗測定技術を改良し、圧力印加による単一成分分子性金属の探索を行い、[Ni(ptdt)₂] (ptdt = propylenedithiotetrathiafulvalenedithiolate) [3]、 [Cu(dmdt)₂] (dmdt = dimethyltetrathiafulvalene dithiolate) [4]がそ れぞれ19.4 GPa、4.7 GPaの圧力下で金属になることを発見した。特に、[Ni(hfdt)₂] (hfdt = bis(trifluoromethyl)tetrathiafulvalenedithiolate)は常圧では半導体であるが、8.1 GPaに加圧すると5.5 Kにおいて 超伝導体になる[5]。上述のような大きい分子からなる単一成分分子性結晶系だけでなく、最近では小さい 分子からなる単一分子性結晶である[Au(Me-thiazdt)₂] (N- Methyl-1,3-thiazoline-2-thione-4,5-dithiolate) [6]が

常圧で金属になることが報告された。また、その類 縁体である [Au(Et-thiazdt)₂] [7]、配位子骨格の内側 の S を Se へと部分置換した [Au(Et-thiazds)2] [8] (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-と [Ni(dmit)₂] 4,5-dithiolate) [9]がそれぞれ1.3 GPa、0.6 GPa、15.9 GPaの圧力下で金属になる。また、[Pd(dddt)₂] (dddt= 5,6-dihydro-1,4-dithiin- 2,3-dithiolate)は常圧では絶縁 体であるが、圧力を印加すると4.2 GPaの圧力から測 定可能となり、室温抵抗と活性化エネルギー(Ea)が加 圧とともに急激に減少し、12.6 GPaの圧力下ではディ ラック電子系の特徴である 温度依存性のない電気 抵抗が観測された。その以上の圧力下では室温抵抗 率とEaが再び上昇し、半導体状態になった。第一原理 バンド計算を行った結果,8 GPaにおいてディラック 電子系になることが判明した。強結合近似バンド計 算手法を用いてその起源について考察した結果、デ ィラックコーンは、各々異なる伝導層に属する



図1. [Ni(ddds)₂]の分子構造と結晶構造.

HOMOバンドとLUMOバンドとの交差から形成され、伝導面内と伝導面間を経由するHOMO-LUMO 相互 作用が重要な役割を果たしていることがわかった。[10]今回、[Pd(dddt)₂]の配位子dddtをSe誘導体配位子ddds に置換した [Ni(ddds)₂]の中性単結晶を作製し、DACを用いて圧力下での四端電気抵抗測定とX線単結晶構 造解析を行った。

[Ni(dds)₂]単結晶は、アセトニトリル中で [($n-C_4H_9$)₄N][Ni(dds)₂]を ($n-C_4H_9$)₄N ClO₄を支持電解質として 電気分解することにより作成した。 [Ni(ddds)₂]分子一つが結晶学的に独立であり、分子間に強いNi-Se (2.496Å) 結合を持つ二量体を形成し、二量体はa軸方向に積層する(図1)。[11] 図2に電気抵抗率の温 度依存性を示す。1.9 GPaでの室温伝導度 (σ_{rt}) は8×10⁻⁴S cm⁻¹、活性化エネルギー E_a は203 meVであった。 低い圧力領域では、抵抗率と E_a は加圧とともに急激に減少し、10.8 GPaでは、 σ_{rt} は3 S cm⁻¹、 E_a は20 meV であった。しかし、それ以上の圧力では σ_{rt} と E_a は一定値に到達した後、ほとんど圧力依存性を示さない。 22.1 GPaでの σ_{rt} と E_a はそれぞれ10 S cm⁻¹、19 meVであった。また、DACを用いた高圧下単結晶構造解析を 行った結果、 σ_{rt} と E_a が急激に変化する圧力 (~3 GPa) において二量体内のNi-Se結合が消失し、Ni-Ni結合が 新たに生成する構造相転移が起こることが判明した。 (図3)



の温度依存性



図3. [Ni(ddds)₂]の高圧構造

【参考文献】

[1] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science*, 291, 285 (2001). [2] W. Suzuki, E. Fujiwara, A. Kobayashi, Y. Fujishiro, E. Nishibori, m. Takata, M. Sakata, H. Fujiwara, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 1486 (2003). [3] H. B. Cui, J. S. Brooks, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6358 (2009). [4] B. Zhou, Y. Idobata, A. Kobayashi, H. B. Cui, R. Kato, R. Takagi, K. Miyagawa, K. Kanoda, *J. Am. Chem. Soc*, 134, 12724 (2012). [5] H. B. Cui, H. Kobayashi, S. Ishibashi, M. Sasa, F. Iwase, R. Kato, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7619 (2014). [6] Le Gal, Y., T. Roisnel, Auban- Senzier, P., Bellec, N., Iñiguez, J., E. Canadell, Lorcy, D., *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 6998(2018) [7] (15) N. Tenn, N. Bellec, O. Jeannin, L. Piekara-Sady, P. Auban- Senzier, J. Iñiguez, E. Canadell, D. Lorcy, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 17138(2012) [9]H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y Okano, R. Kato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 24, 3837 2014). [10] R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, Y. Suzumura, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 1770 (2017). [11]H. Fujiwara, E. Ojima, H. Kobayashi, T. Courcet, I. Malfant, P. Cassoux, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 11, 1631(1998)

非対称ドナーが構築する Bilayer タイプ分子性導体の合成と電子物性

上辺将士, 崔亨波, 加藤礼三 理研・加藤分子物性

分子性導体は、分子設計に基づき合成化学的手 法を用いて、無機物では難しい多様な電子状態を 実現することができるため、これまでに多くの化 合物が報告されている。その中でも、分子骨格の 非対称性による興味深い結晶構造と電子物性に ついて調べるために、新規の非対称ドナーを合成 した。例えば、TMET-STF という非対称ドナー分 子は、結晶中で1次元的な積層構造を取りやすい HMTSF 分子と 2 次元的分子配列をとりやすい BEDT-TTF 分子のハイブリッド型である(図 1)。特 に、この分子の BF₄ 塩、(TMET-STF)₂BF₄の結晶 は、結晶学的に独立した2つのカチオンラジカル 層を有しており、Bilayer 構造と呼ばれている。バ ンド計算によると、各々の伝導層は、擬1次元的 平面フェルミ面と円筒状の2次元フェルミ面を有 することがわかっている(図 2)[1,2]。 (TMET-STF)₂BF₄は常圧下約4.1Kにおいて超伝導 体となる。超伝導転移温度以上において、100 K 付近における小さな抵抗異常と13K付近にお ける金属-非金属転移も観測されており、この 複雑な電気伝導体の振る舞いは Bilaver 構造に 基づく電子状態に起因している事が確認され ている(図 3)。さらに、TMET-STF 分子は ClO₄ 塩が BF4 塩と同様に Bilayer 構造を有し、 Au(CN)₂塩ではHMTSF に似た1次元カラム構 造を、PF₆塩では(BEDT-TTF)₂PF₆と似た 2 次 元構造を有するなどカウンターアニオンの違 いにより、多様な結晶構造を有する分子性導 体が作製されて、それぞれが興味深い電子状 態を示した。



図1 非対称ドナー分子 TMET-STF と



図2(TMET-STF)2BF4の結晶構造とフェルミ面



図3(TMET-STF)2BF4の常圧電気抵抗率の温度依存

そこで、分子の非対称性が誘起する Bilayer 構造を持つ分子性導体と新規超 伝導体を開発するため、TMET-STF 分 子の内側のセレン原子を硫黄原子に置 換した TMET-TTF 分子とそのカチオン ラジカル塩を合成した(図1)。これまで、 カルボキシル基やチオカルボニル基、 セレノカルボニル基を有するそれぞれ のドナーユニットを、リン酸エステル 共存下、カップリングを用いて、目的 の非対称ドナー分子が合成されてきた。 しかし、この合成反応では、生成する 化合物として、目的の非対称ドナーと それぞれの対称ドナー2種類が得られる ため、目的物の収率は低くなるという欠 点がある。また、セレノカルボニル基を 用いる際には、途中の反応で、毒性の高 いセレン化水素を用いる必要がある。今 回、山田らによって開発された各々のド ナーユニットのジブチルスズ錯体とエ ステル化合物を Me₃Al などルイス酸触 媒共存下で目的の非対称ドナーだけを 合成する反応[3] を用いて、TMET-TTF 分子を効率よく合成した。その後、様々 なカウンターアニオンを有するカチオ ンラジカル塩の単結晶を電解結晶成長





図5(TMET-TTF)2BF4の圧力下電気抵抗率の温度依存性

法により作製した。得られた単結晶に対して X 線構造解析を行い、BF4 塩と ClO4 塩が、(TMET-STF)2BF4 と同様に Bilayer 構造を有することを明らかにした(図 4)。また、BF4 塩には Bilayer 構造とは別に 1 次元 カラム構造を有する結晶も得られた。PF6 塩は 1 次元カラム構造を有した。それぞれ TMET-TTF 分子の BF4 塩、ClO4 塩、PF6 塩の常圧電気抵抗率を測定し、全て半導体であることがわかった。図 5 に (TMET-TTF)2BF4 塩の圧力下電気抵抗率を示す。(TMET-TTF)2BF4 の電気抵抗率は加圧とともに減少し、 2.9 GPa では、金属状態になり、100 K 付近まで金属状態を保った。また、4.6 GPa 以上の圧力下では、 低温まで金属であった。

今後は、新たな Bilayer 構造を有する物質の開発と新規超伝導体の開発を目指して、分子間相互作用 を大きくするために、セレン原子を導入した新規非対称ドナー分子の合成と、種々のカウンターアニオ ンとのカチオンラジカル塩を作製し、物性測定を予定である。

【参考文献】

[1] R.Kato K. Yamamoto, Y. Okano, H. Tajima, H. Sawa, Chem. Commun., 947 (1997).

[2] S. Uji, C. Terashima, Y. Okano, R. Kato, Phys. Rev. B, 64, 214517 (2001)

[3] J. Yamada, S. Satoki, S. Mishima, N. Akashi, K. Takahashi, N. Matsuda, Y. Nishimoto, S. Takasaki, H. Anzai, J. Org. Chem., **61**, 3987 (1996)

電子スピン共鳴による λ-(BETS)₂FeCl₄の 反強磁性絶縁体相の研究

大島勇吾¹, Lee Taehoon^{1,2}, 崔亨波¹, 加藤礼三¹ ¹理研・加藤分子物性, ²北大

過去 10 数年、分子性導体において d 電子の磁性スピンを導入し、 π -d 相互作用を利用する事に より新規物性を発現させようとする試みが行われてきた。 λ -(BETS)₂FeCl₄は、その π -d 相互作用が もたらす興味深い物性を示す物質群の1つである。この物質は磁場を伝導面方向に印加すると 17 T 以上で超伝導状態になる事がよく知られているが[1]、低温における基底状態も興味深い。 λ -(BETS)₂FeCl₄は、常磁性的な金属である高温相(以下、PM 相)を持ち、 T_{MT} =8.3 K で金属-絶縁体 転移し反強磁性化(以下、AFI 相)する。この AFI 相の基底状態についてはこれまでに多くの議論 がなされてきたが、転移温度以下で観測されるブロードな余剰比熱が約 4 T の内部磁場でゼーマン 分裂した 6 準位のショットキー比熱でフィットできる事から、現在では反強磁性絶縁化するのは π 電子のみで、Fe³⁺の d 電子は常磁性的なままであると考えられている(以下、Fe 常磁性モデル)[2]。 しかしながら、これまで最低温 2 Kにおける ESR 測定では常磁性共鳴(EPR)は観測されておらず[3-7]、 この Fe 常磁性モデルとの不一致は未解決の問題となっている。一方で、AFI 相と PM 相の境界では 誘電異常が数多く報告されていることから[3,6]、 T_{MT} 以下の AFI 相では π 電子が完全に局在化して おらず、その完全に局在化していない π 電子が d 電子の磁性に影響をおよぼし余剰比熱の起源にな っているのではないかと我々は考えている。そこで、我々は ESR の詳細な角度依存性と温度依存 性を調べることにより、これらの問題の解明を試みている。

昨年度は、PM 相における詳細な EPR 測定を行い、EPR のg値と線幅は系の強い π-d 相互作用を 反映した特徴的な角度依存性を持つことを確認した[7]。また、その特徴的な角度依存性から、反強 磁性容易軸を簡便に導出する方法を見いだした。今年度は、この手法を用いて容易軸を決定し、詳 細な反強磁性共鳴(AFMR)測定を行なったのでこれを報告する。

図1はスピンフロップ磁場以下の領域で容易 軸近傍のAFMRの角度依存性を調べた結果であ る。測定はXバンドESR装置を用いた。Xバン ド(約 10 GHz)のような低い周波数の場合、 AFMRの容易軸モードとスピンフロップ共鳴が 観測されるため、AFMR共鳴磁場の角度依存性 では図1のようなバブル構造が観測される。通 常、バブル構造の上部がスピンフロップ共鳴で、 下部が容易軸モードである。また、バブル構造 の中心の角度が容易軸に相当する。

容易軸近傍のスピンフロップ共鳴(バブル構造上部)は約1150 mT に観測されており、これまでの報告とコンシステントである[8]。また、容易軸モード(バブル構造下部)も、温度の上



図1 容易軸近傍における λ-(BETS)₂FeCl₄の反強磁 性共鳴(AFMR)の角度依存性

昇とともに低磁場側にシフトしており、これまでの報告と一致している[4-6]。しかしながら、温度 が上昇するにつれて容易軸の角度が数度シフトしていく興味深い現象が観測された。また、バブル 構造が T_{MI} 以上でも観測されており、反強磁性状態が T_{MI} より上の温度で存在することを図1の結 果は示している。 B//easy-axis, 2K

次に、多周波 ESR 装置を用い、スピンフロップ磁 場以上の領域での AFMR の振る舞いも調べた。磁場 を容易軸に印加した時の AFMR の周波数-共鳴磁場プ ロットの結果を図2に示す。典型的な容易軸モードの 振る舞いが観測されたが、AFMR 信号は6T以上で2 つの信号に分裂する。この分裂は a 軸や c 軸方向に磁 場を印加しても観測されており(図3)、6 T以上で反 強磁性状態が本質的に変化していることを示唆して いる。また、4 T以上で AFMR モードがクロスし、c 軸は容易軸モードから困難軸モードに、a 軸は困難軸 モードから容易軸モードに変化する異常も観測され た(図3)。

結果をまとめると、AFI 相内の5K以下の低温領域 において、AFMR は典型的な一軸異方性型反強磁性 体の振る舞いを示すが、PM 相との相境界近傍にお いて、容易軸のシフトや AFMR 信号の分裂が観測さ れた。このような反強磁性容易軸のシフトや AFMR 信号の分裂の観測は非常に稀で、振る舞いとして大 変興味深い。我々は、AFI 相と PM 相の境界で観測 された誘電異常が、このような異常な反強磁性状態 を誘起していると考えており。今後、この誘電異常 の起源を明らかにしていく。



図 2 *BI*/容易軸における AFMR の周波数-共鳴磁場プ ロット(*T*=2 K)



図3 *B*//*a*軸および *B*//*c*軸における AFMR の周波数 -共鳴磁場プロット(*T*=2K)

【参考文献】

[1] S. Uji et al., Nature, 410, 908 (2001). [2] H. Akiba et al., J. Phys. Soc. Jpn., 78, 033601 (2009). [3] Y. Oshima et al., Magnetochemistry, 3, 10 (2017). [4] L. Brossard et al., Eur. Phys. B, 1, 439 (1998). [5] T. Suzuki et al., Phys. Rev. B, 67, 020408(R) (2003). [6] I. Rutel et al., Phys. Rev. B, 68, 144435 (2003). [7] T.-H. Lee et al., J. Phys. Soc. Jpn., 87, 114702 (2018). [8] T. Sakaki et al., Synth. Met., 120, 759 (2001).

DNA 修飾ナノ粒子集合体の配向制御

余力^{1,2},楊宗穎^{1,2},秋山好嗣³,宝田徹¹,前田瑞夫^{1,2} ¹理研・前田バイオ工学,²東大院新領域,³東理大基礎工

ナノ材料の構造制御に DNA が幅広く活用されている。たとえば、DNA の二重鎖形成を用いてナ ノ粒子集合体が作製されており、さまざまな種類のナノ粒子を自発的かつ正確に組み合わせること ができる点に特徴がある。さらにナノ粒子集合体を構造変換し、その会合状態を制御することがで きれば、ナノデバイスの簡便な作製法につながることが期待できる。当研究室ではこれまでに、二 重鎖 DNA 修飾金ナノ粒子(dsDNA-AuNP)の自発的な凝集挙動(非架橋凝集)を見出し[1]、これ

がナノ粒子集合体の構造変換に利 用できることを報告した(図1) [2-4]。本研究では、完全相補およ び末端ミスマッチの dsDNA-AuNP からなるヘテロな集合体を作製し、 非架橋凝集現象を利用して集合体 の配向を制御した。なお、本研究で はナノ粒子集合体が集まることを 会合(association)と定義する。



図1 二重鎖 DNA で表面を修飾した金ナノ粒子3量体の自発的 な構造収縮

dsDNA-AuNP のヘテロ3量体を既報にしたがって作製した(図2)[2]。粒径 5 nm の AuNP の表面に 59 塩基の ssDNA を Au-S 結合で固定し、アガロースゲル電気泳動で一置換体を分離精製した [5]。次に、末端が T の凝集用 DNA を一粒子あたり平均 7 本固定した。同じ方法で、異なる塩基配列を持つ固定用 DNA と凝集用 DNA で粒径 15 nm の AuNP を表面修飾した。この凝集用 DNA は、粒径 5 nm の AuNP の表面修飾に使用した配列の末端一塩基を T から A に置換したものである。得られた 2 種類の粒子を鋳型 DNA に配置して、ヘテロ3量体を作製した。凝集用 DNA の末端塩基

に注目して、T-A-T と表すことに する。このT-A-T の分散液に、末 端がAの相補鎖を加え、両端の小 さい粒子を完全相補(F)とした。 このとき中央の大きい粒子は末端 がA-A ミスマッチ(M)になる。 このナノ粒子3量体をF-M-Fと表 記する。同様に、末端がTの相補 鎖を加えた場合は、小さい粒子が M、大きい粒子がFになり、M-F-M が得られる。この2種類のヘテロ 3量体がそれぞれ自己会合する様 子を透過型電子顕微鏡(TEM)で 観察した。



図2 二重鎖 DNA 修飾金ナノ粒子のヘテロ3量体の作製方法

まず、ssDNA-AuNP3量体で あるT-A-TをTEMで観察したと ころ、基板上に分散した多数の 3量体が確認された(図3a)。次 に、末端Aの相補鎖を加えて作 製したF-M-Fについては、大き なミスマッチ粒子の間に小さい フルマッチ粒子が挟まれた会合 体が多く観察された(図3b)。そ れに対して、末端Tの相補鎖を 入れてできたM-F-Mでは、大き なフルマッチ粒子が接近し、そ



図3 (a) 一本鎖 DNA 修飾金ナノ粒子3量体 T-A-T、(b) 二重鎖 DNA 修飾金ナノ粒子3量体 F-M-F、(c) 二重鎖 DNA 修飾金ナノ粒 子3量体 M-F-M の典型的な透過型電子顕微鏡写真

の周囲を小さいミスマッチ粒子が取り囲んだ会合体 が数多く見られた(図3c)。どちらの結果も、完全 相補の dsDNA を表面にもつ粒子の間にのみ、引力が 生じることを強く示唆している。

次に、得られた TEM 画像を統計解析した。2つの 大きい粒子の間に小さい粒子が観察された場合は Interior 会合体、無い場合は Exterior 会合体と定義す る。たとえば、図4aの左は、大きな粒子の間に小さ な粒子が2つ存在しているので Interior 会合体と分 類され、右は Exterior 会合体となる。このように小 さい粒子の存在位置によって、すべての会合体が Interior または Exterior に分類できる。50 個の会合体 について画像解析したところ、F-M-F の会合体は 92%が Interior となり、Exterior はわずか 8%であった。



図4 二重鎖 DNA 修飾金ナノ粒子3量体の2 種類の会合状態の (a) 分類法と (b) 存在比

一方、M-F-M の会合体は逆に 96%が Exterior、4%が Interior であった(図4b)。注目すべきは、加 えた相補鎖の末端一塩基が異なるだけで、会合体構造の明確な違いが生じたことである。フルマッ チ粒子とミスマッチ粒子の大きさ、順序、数を変えても同様の差異が確認された。

以上をまとめると、DNA の二重鎖形成を利用してヘテロな構造の AuNP 集合体を作製した。末端一塩基のみが異なる相補鎖を加えて非架橋凝集を誘起すると、AuNP 集合体が高い選択性を示して会合した。その配向は、完全相補 dsDNA を表面にもつ粒子の間にのみ引力が発現すると仮定すると良好に説明できる。粒子の形状や材質を変えた集合体についても同様の配向制御ができる可能性があり、本研究の方法論がさまざまなナノデバイスの簡便な作製法につながることが期待される。

【参考文献】

K. Sato, K. Hosokawa, M. Maeda, J. Am. Chem. Soc., 125, 8102 (2003). [2] Y. Akiyama, H. Shikagawa, N. Kanayama, T. Takarada, M. Maeda, Small, 11, 3153 (2015). [3] S. Shiraishi, L. Yu, Y. Akiyama, G. Wang, T. Kikitsu, K. Miyamura, T. Takarada, M. Maeda, Adv. Mater. Interfaces, 5, 1800189 (2018). [4] G. Wang, L. Yu, Y. Akiyama, T. Takarada, M. Maeda, Biotechnol. J., 13, 1800090 (2018). [5] A. P. Alivisatos et al., Nature, 382, 609 (1996).

光ピンセット法による末端配列選択的な DNA 間相互作用の力学計測

金山直樹^{1,2},中内宙弥²,簗場里美¹,前田瑞夫¹ ¹理研・前田バイオ工学,²信州大

【緒言】 生物の遺伝情報の保存や伝達に関わる化学物質であるデオキシリボ核酸(DNA)が「機能材料」として注目される特徴の一つに、塩基配列依存的に進行する構造形成(自己組織化能)が挙げられる。DNA 鎖の自己組織化過程では、相補的配列間での塩基対合を介した二重鎖形成(Hybridization)に加え、金属イオンや pH などの周辺環境により誘起・促進される、様々な DNA間相互作用が反映される。例えば、平滑末端のオリゴ DNA 二重鎖は、濃厚環境で長軸方向に積み重なり合い、柱状構造を基本とした秩序構造(液晶相)を自発的に形成する[1]。これは当該環境で促進される平滑末端同士の会合(Blunt-end stacking) [2]が強く反映された結果であり、近年、同様

の DNA 間相互作用が DNA ナノ構造体の階層的な集合化に採用されてきている[3]。 我々は最近、液中コロイドプローブ AFM 法を用いて、固-液界面にブラシ状に集積したオリゴ DNA 鎖(DNA ブラシ)間で生じる相互作用の力学計測を行った。末端 G-C ペアおよび C·C ミス マッチの DNA ブラシを対象としたフォースカーブ測定において、溶液の NaCl 濃度により促進され る引力が末端 G-C ペアの DNA ブラシ間でのみ観測され、この結果と前述の Blunt-end stacking、更 には我々が従来報告してきた DNA ナノ粒子の非架橋凝集挙動との関連性を指摘した[4,5]。

本課題では、この末端配列選択的な DNA 間相互作用の詳細および一般性を検証する手段として、 光ピンセット(Optical Tweezers: OT)法[6]に着目した。OT は、大開ロレンズで集光したレーザー の放射圧を利用し、溶液中の微小物体を顕微鏡観察下でトラップ・操作する技法であり、例えば、 細胞のような柔らかい微小体の水中における非接触・非侵襲的なマニピュレーションに適用される。 また、レーザー光による微小球体のトラップ力が、レーザー焦点からの距離に比例することを利用 して、極めて小さなバネ定数をもつ力学プローブとして微弱な相互作用(~pNレベル)の力学計測 にも応用できる。本年度は、OT による単一粒子操作が可能なµm サイズの球状粒子表面へのオリゴ DNA 鎖の固定化を検討し、さらに末端 G-C ペアおよび C·C ミスマッチの DNA 固定化粒子を対象 に OT 法による DNA 間相互作用の力学計測を行った。

【実験】Carboxylate Latex 粒子(d=2µm)に、末端配列の異なる2種類のStem-loop型合成オリゴ DNA(SL-DNA-NH₂)をAmino linkerを介して化学固定し、DNA固定化マイクロ粒子(DNA-MBs) を調製した(Fig.1)。本手法では、DNA-MBs 表層にG-CペアあるいはC·Cミスマッチ末端が提示 される配向でDNA鎖が固定される。DNA-MBs分散液(5.5 x 10⁶ particles/mL)を、市販のOTシス

テム (NanoTracker[™] 2, JPK Instruments 社) にセットし、2本の独立した IR レーザー

 $(\lambda = 1064 \text{ nm}, 可動/固定軸)で DNA-MB$ 粒子を各々トラップした。可動軸にトラップした DNA-MB (プローブ)のバネ定数(k) を Power Spectrum 解析より求め、固定軸の DNA-MB に対し 100 nm/sec の速さで接近 (approach)・接触 (contact) させ、



Fig.1 Base sequences and preparation procedure of DNA-MBs.
接触応力が 5 pN に達したところで逆方向に移動させた (retract)。この一連の過程で生じるプロー ブのレーザー焦点からのずれ (x) を quadrant photodetector でモニターし、プローブに作用する力 に換算 (F = -kx) して Force-Displacement (F-D) 曲線を得た。尚、Displacement は、contact point を ゼロ点と定義した。

【結果・考察】 今回調製した DNA-MBs の DNA 固定化量は、Cy3 ラベル化合成オリゴ DNA を用 いた蛍光定量法により、SL(GC)-MB: 2.2 x 10⁵ strands/particle (57 nm²/strand), SL(CC)-MB: 2.7 x 10⁵ strands/particle (36 nm²/strand) と見積られ、固定化反応効率に対する末端配列の影響が殆ど無いこ とを確認した。所定濃度の NaCl (150, 300, 500 mM) および 0.01 wt% Tween20 を含む Tris-HCl 緩衝 液 (10 mM, pH 7.4) に分散させた DNA-MBs の、IR レーザー (1.5 W) による単一粒子トラップ時 におけるバネ定数 k は、塩濃度や表層配列に依らず $k = 2.0 - 3.0 \times 10^4$ N/m の範囲であった。

続いて、プローブ粒子を操作し DNA-MBs 粒子間における *F-D* 曲線の測定を行った。500 mM NaCl 存在下で計測した、SL(GC)-MBs 間の Approach 過程における *F-D* 曲線を Fig.2(a)に示す。粒子間引力を意味する下向きのピークが確認され、そのピーク強度は NaCl 濃度に対して依存性を示した (Fig.2(b))。また Retract 過程でも同様に、*F-D* 曲線上に粒子間引力(凝着)に相当する下向きピークが確認され、NaCl 濃度に対するピーク強度の依存性が認められた。一方、SL(CC)-MBs 間では、Approach、Retract 過程共に高 NaCl 濃度条件 (500 mM) においても、粒子間相互作用に起因するピークが *F-D* 曲線では見られなかった (Fig.2(c))。これらの結果は、我々が以前報告した液中コロイドプローブ AFM 法での力学計測結果[4]と傾向が良く一致している。また、*F-D* 曲線で明瞭な差が見られた [NaCl] = 500 mM における DNA-MBs のゼータ電位が、SL(GC)-MB、SL(CC)-MBs 共に、35 mV と殆ど差が無かったことを踏まえると、Fig.2(a),(c)の *F-D* 曲線の差異は静電的な要因ではなく、DNA-MBs 表層に固定された DNA 鎖の末端部位選択的かつ配列依存的な DNA 間相互作用である Blunt-end stacking に起因していることが考えられる。



Fig.2 (a) Representative *F-D* curve of SL(GC)-MBs in 10 mM Tris-HCl buffer (pH 7.4) containing 0.01 tw% Tween20 and 500 mM NaCl on approach process (100 nm/sec). (b) Boxplot of attractive strength observed between SL(GC)-MBs in the presence of various concentrations of NaCl on approach process (n = 30). (c) Representative F-D curves of SL(CC)-MBs in 10 mM Tris-HCl buffer (pH 7.4) containing 0.01 wt % Tween20 and 500 mM NaCl on approach (red) and retract (blue) process.

【参考文献】 [1] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chapman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **318**, 1278 (2007). [2] C. Maffeo, B. Luan, A. Aksimentiev, *Nucleic Acids Res.*, **40**, 3812 (2012). [3] 何えば (a) S. Woo, P. W. K. Rothemund, *Nature Chem.*, **3**, 620 (2011). (b) F. Kilchherr, C. Wachauf, B. Pelz, M. Rief, M. Zacharias, H. Dietz, *Science* **235**, aaf5508 (2016). [4] N. Kanayama, T. Sekine, K. Ozasa, S. Kishi, T. Nyu, T. Hayashi, M. Maeda, *Langmuir* **32**, 13296 (2016). [5] T. Sekine, N. Kanayama, K. Ozasa, T. Nyu, T. Hayashi, M. Maeda, *Langmuir* **34**, 15078 (2018). [6] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, S. Chu, *Optics Lett.*, **11**, 288 (1986).

運動性単細胞における外部刺激への応答のマイクロ流路デバイスを用 いた実験検証と刺激受容体-伝達系に関するモデル構築

尾笹一成¹,前田瑞夫¹

1理研・前田バイオ工学研究室

微細藻類はバイオマスの生産と環境浄化グリーンケミストリーの観点より大きな注目を集めて いる。ユーグレナは代表的な微細藻類であり、DNA 改変による脂質生産物の増産や代謝回路の酵 素ネットワークの解明について数多くの研究が進行中である。反面、走性や遊泳形態といった生物 物理学的な観察は 1970 年代に盛んであったが今はほとんど行われておらず、光や重力といった外 部刺激に応答し、適応したり生活形態を変えたりするメカニズムは未解明のままになっている。外 部刺激に応答する受容体はタンパク分子であり、その分子への光刺激はフォトンの吸収から始まり、 タンパク構造の変形と触媒機能の活性化、刺激伝達物質の生成と拡散を通して最終的に運動機能分 子の動作変調につながる階層的な分子システムの典型といえる。

我々はユーグレナの運動や走性を定量化して追跡できる独自のマイクロ流路計測システムを構 築してきた。この技術と最近の分子生物学的な変異種作成を組み合わせれば、適応や多様性を含め た外部刺激応答のメカニズムに迫れる可能性が高い。「ユーグレナはどのような分子メカニズムで 複数の外部刺激に対する応答を統制しているのか、また適応と多様性の根源はどこにあるのか、外 部環境の因子に対しての応答と順応はどうなっているのか」といった学術的な問いを実験によって 明らかにすることで、生命の本質がどのように分子システムの階層ネットワークとしてインプリメ ントされているのかを追求している。

ユーグレナは chloroplast を持ち光合成を行って生きているため、ある範囲内の光強度と CO2 濃 度の環境を好む。しかし、光合成の反応速度を超える光強度においては光励起によって発生した励 起電子が ATP 合成に利用できず、活性酸素の発生につながるため、光忌避応答を示す。ユーグレ ナの光忌避応答としては、光の方向から遠ざかろうとする負の光走性と光強度の増加によって遊泳 方向をランダムに変える光驚動が知られている。どちらの応答においても、光受容体として働くタ ンパク分子として photoactivated adenylyl cyclase (PAC)が同定されている[1]。PAC 分子は青色光およ び UV 光によって励起され、ATP を cAMP に変換する。この cAMP が光忌避応答の基点となる信号 分子であるが、それ以降の伝達系は明らかになっていない。cAMP の生成量と方向転換機能の相関 を調べるため、マイクロ流路[2-4]に閉じ込めたユーグレナセルに光源から遠ざかる方向に行くほど 光強度が増加する集光照射系を作成し(図1)、セルの動きを tracking した(図2)[2,3]。



(図1、左)顕微鏡に組み込んだ集光 照射系とマイクロチャンバー

(図2、右) セルの運動の tracking。
 セルは光源から遠ざかる方向に運動して、光強度の高い領域に trap されてしまう。



セルは光源から遠ざかる方向に遊泳し、返って光強度の高い領域に入って連続回転に陥った。この ことより、PACが生成する cAMP が遊泳とともに増大してもセルはその方向に進み続け、ある閾値 を超えた段階で回転運動に移ることがわかる。

さらに2つの LED をマイクロチャンバーの左右に配置し、青色光の交互照射を行って軌跡を調 べると、負の光走性と光驚動を系統的に調べた(図3)。光照射開始時点ではセルは連続回転する ものが多く、応答は光驚動と考えられるが、時間経過とともに光源から遠ざかる方向に遊泳するよ うになり、負の光走性へと連続的に変化する。このことは、「負の光走性と光驚動はともに cAMP 濃度の上昇によって回転運動に入る同一の応答」であり、「セルボディの遮蔽効果によって回転が 停止すると負の光走性、遮蔽しても強度が閾値を下回らないと連続回転する光驚動」となっている ことを示している。

特定の分子種を試薬処理やRNA 干渉によって形成阻害した欠損株を入手し、その応答を調べた。 セル分布の重心位置の振動強度をフーリエ解析することによって光走性の強度を求め、セルの運動 軌跡の自動分類アルゴリズム[5]によって回転セルの比率を光驚動の強度とした(図4)。chloroplast 欠損株は野生株と同様の光走性と光驚動を示した。これは chloroplast が遮蔽効果を担っているので はないことを示している。PAC 欠損株は光走性も光驚動も示さなかった[2,6]。さらに複数の酵素タ ンパクを欠損させた変異株を入手して計測比較することにより、光忌避応答の分子機構の基幹を追 及していく予定である。



(図3)対向する LED の交互照射 (30s 交互)によるセルの 重心位置の変化と運動量。交互照射開始時は光驚動が起こ り、その後負の光走性によって振動している。連続回転時に は運動量が低下している。



光驚動は 0.3 がベース。

【参考文献】

[1] M. Iseki, S. Matsunaga, A. Murakami, K. Ohno, K. Shiga, K. Yoshida, M. Sugai, T. Takahashi, T. Hori, M. Watanabe, Nature 415, 1047-1051 (2002).
[2] K.Ozasa, J.Lee, S.Song, M.Maeda, Plant Cell Physiol., 55 (2014) 1704-1712.
[3] K.Ozasa, J.Won, S.Song, M.Maeda, Sci. Rep., 6 (2016) 24602.
[4] K.Ozasa, J.Won, S.Song, S.Tamaki, T.Ishikawa, M.Maeda, PLoS ONE, 12 (2017) e0172813.
[5] K.Ozasa, J.Won, S.Song, M.Maeda, Algal Res., 35 (2018) 98-105.

病原菌のヘムセンサータンパク質 PefR; ヘム結合に誘起される構造変化の追跡と DNA 結合特性の検討

西永惠¹、長井聖奈¹、長門石暁²、村木則文³、津本浩平²、青野重利³、 城宜嗣¹、杉本宏⁴、澤井仁美¹ ¹兵庫県大・理・生命、²東大・工、³分子研、⁴理研播磨

病原菌はヘムを生合成できないため、感染宿主の赤血球中に含まれるヘモグロビンを分解し、鉄 源としてヘムを獲得する。このヘム獲得系では1個の赤血球の分解により約12億分子ものヘムが 放出されるため、菌体内に大量のヘムが流入してしまう。病原菌は流入したヘムによる毒性を回避 するために、菌体内の余剰なヘムを感知し、菌体外へ排出するためにヘムエクスポーターを発現さ せることが知られている。本研究では、菌体内の余剰なヘムを感知する「ヘムセンサータンパク質」 が、どのようにしてヘムエクスポーター遺伝子の発現を制御する転写調節因子として機能するのか を分子論的に解明することを目的とした。

1. ヘムの結合に伴う構造変化の追跡

昨年度から、新生児の髄膜炎・肺炎・敗血症などの起炎菌 Streptococcus agalactiae 由来のヘム獲 得系で機能するヘムセンサータンパク質 PefR を対象とし、「ヘム結合型」ならびに「標的 DNA 結 合型」の X 線結晶構造解析を行い、分解能 1.7Å ならびに 2.5Å で各立体構造を決定した。PefR は 二量体を形成しており、ヘムは片方のサブユニットの His114 ともう一方のサブユニットの Metl を 配位子として PefR の中に結合する。このようなヘムの結合様式は、これまでに報告されていない 新規な構造である。ヘムの結合に伴い、一方のヘム軸配位子 Metl を含む長いヘリックスがスライ ドし、その先にある DNA 結合ドメインの配向が変化することで、PefR が標的 DNA から解離する ことを明らかにした。本年度は、このような構造変化を動的に追跡することを目的とした。その手 法として、PefR 中のヘムに CN ならびに CO を配位させ、それらのリガンドを光解離させた後に起 こる構造変化を時分割の分光測定ならびにX線結晶構造解析で追跡することを提案した。この場合、 リガンド結合型はヘム結合型とは異なり DNA 結合型に近い構造をとる必要がある。それを確認す るために、CNならびに CO 結合型 PefR のX線結晶構造解析を行った(図1)。決定した立体構造か ら、リガンドは Met1 と置き換わってヘム鉄に配位することが明らかになったが、全体構造はヘム 結合型に類似し、標的 DNA にも結合しなかった。したがって、CNと CO を用いて、分子全体の構 造変化を誘起することはできないと考えられる。しかし、これらの実験からへム結合型 PefR は CO を強く結合できることがわかった。Streptococcus 属の病原菌は CO 濃度が高くなると休眠してしま うため、大量のヘムをヘムオキシゲナーゼが分解する過程で生じる CO を必要以上に拡散させない ように、標的 DNA から解離したヘム結合型 PefR が CO scavenger として機能するのかもしれない。

2. DNA 結合特性の検討

PefR は MarR スーパーファミリー に属する転写調節因子である。MarR の特徴は、DNA 結合ドメインを構成 する helix-turn-helix (HTH) モチーフ が標的DNAのpseudo-palindrome 配列 を含む major groove、その近傍にある wing モチーフと呼ばれるループ構造 が AT リッチな minor groove と相互作 用することである。しかし、MarR 間 で標的 DNA 配列特異性があまり保 存されていないため、PefR における DNA 結合の結合特性について調べた。 DNA 結合型 PefR の立体構造から DNA と相互作用するアミノ酸残基の 部位特異的変異体を調製し(図 2)、 ゲルシフトアッセイと等温滴定カロ リメトリーにより DNA 結合能を調 べた。その結果、HTH モチーフ上の Arg72 と wing モチーフの Arg89 が標的 DNA との結合に必須であることが明ら かになった。MarR において、wing モチ ーフの Arg 残基は高く保存されており DNA との結合を強めるために存在する と提唱されているが、HTH モチーフの 配列保存性は低い。したがって、PefR は他の MarR タンパク質と同様に、DNA 配列の認識はHTH モチーフのアミノ酸 残基と DNA との相互作用に依存し、そ の DNA 結合は wing モチーフの Arg と DNA の塩基との相互作用によって安 定化されていると考えられる。



図 1. CN 結合型(A) ならびに CO 結合型(B) PefR の立体構造。どちらもダイ マーを形成し、ヘムはダイマーの片方のサブユニットにある His114 を介して、 疎水性ポケット内に結合している。(C)全体構造の重ね合わせ。CN 結合型を シアン色と青色、CO 結合型をオレンジ色と黄色、リガンドを結合していない ヘム結合型をピンク色とマゼンタ色のリボンで示した。



5' - TAAAATAGTTCTCACGATAACTATTAAA-3' 3' - ATTTTATCAAGAGTGCTATTGATAATTT-5'

図 2. PefR の DNA 結合ドメインと標的 DNA との相互作用。PefR の DNA 結合ドメインは緑色、標的 DNA はオレンジ色で示した。図の下に、 共結晶化で使用した二本鎖 DNA の配列を示す。矢印の部分が pseudo-palindrom 配列である。

ダイズ根粒菌由来酸素センサーシステム FixL/FixJ におけるドメイン 間構造伝搬機構の解明

鎌屋美咲¹、中林千沙¹、小手石泰康¹、城 宜嗣¹、杉本 宏²、澤井仁美¹ ¹兵庫県大・理・生命、²理研播磨

細菌は二成分情報伝達系(TCS)と呼ばれる、周囲の環境変化に適応するためのセンサーシステム を有している。TCS はセンサーヒスチジンキナーゼ(sHK)とレスポンスレギュレータ(RR)の二つの タンパク質で構成されたシグナル伝達系であり、哺乳類細胞には見つかっていないことから、細菌 特異的な薬剤開発のターゲットとなっている。本研究では、ダイズ由来根粒菌 *Bradyrizhobium japonicum* の酸素センサーシステム FixL/FixJ をターゲットにし、X 線結晶構造解析と NMR 分光法 を用いて FixL の酸素センシングに伴う立体構造変化の伝搬機構を原子レベルで明らかにする。

1. BjFixL の X 線結晶構造解析

B. japonicum 由来 FixL は、可溶性の sHK でホ モダイマーとして存在し、センサードメインには こつの PAS フォールディングが連なっている (PASA と PASB:図 1 参照)。このうち PASB にヘムが存在し、細胞内の酸素濃度が上昇すると ヘムに酸素が結合することでキナーゼドメイン が構造変化し、一連のリン酸転移反応が抑制され る。これまでに、PASB ドメインのみの X 線結晶 構造解析が行われ、リガンド結合による構造変化 部位が明らかになってきたが、その局所的な構造 変化がどのようにキナーゼドメインに伝搬するか、二 量体形成に関わる相互作用等は未解明である。

そこで本研究ではBjFixLの全長構造やPAS-ABとシ グナル伝搬領域までを含んだコンストラクトのX線結 晶構造解析に取り組んでいる。今年度は、FixLの1-275 番のアミノ酸残基までを含む PAS-AB ドメインの立体 構造解析に成功した。まず PAS-AB ドメインの単結晶 を作成し、SPring-8の BL41XU においてX線回折実験 を行った。これまでの知見から、PAS-AB ドメインの 回折データは分子置換法で位相決定が困難であること がわかっていたため、ヘム鉄の異常散乱を利用した SAD 法により位相決定に成功した。最終的に3.0Åの分 解能で PAS-AB ドメインの立体構造を決定した。結晶 構造において、PAS-AB は二量体を形成しており、PASA





図2. FixLの PASA-PASBの結晶構造

と PASB はαヘリックス (α1、図2) により連結 し、互いに捻じれた配置を取ることが明らかにな った(図 2)。α1ヘリックス同士の相互作用面で は、互いのヘリックスが最も近づく部位で Val、 Leu といった疎水性アミノ酸が配置され、それ以 外の領域では Glu や Arg といった水素結合可能な アミノ酸残基が配置され二量体形成に寄与して いることが示唆された(図3)。また、PASBドメ インは互いに直接は相互作用せず、α1ヘリックス を介して相互作用していた。PASB ドメインから 続くα2ヘリックス(α2、図2)は、変異体を用い た機能解析から、リガンド結合に伴うシグナル伝 搬において重要であり、特にα2ヘリックスの直前 に位置する Arg254 の側鎖を欠損した Arg254Ala 変 異体で、リガンド結合に伴うリン酸化活性制御が 失われることが明らかになっている[1]。今回の X 線結晶構造解析により、R254 は二量体において内 向きに配向し、さらに対面する PASB 由来の Asp154 と水素結合可能な位置にあった(図4)。こ れらの構造とシグナル伝搬機構との関連をさらに 調べるため、今後、高分解能及びリガンド結合型 のX線結晶構造解析、Arg254、Asp154変異体を用 いた機能解析を行い、シグナル伝搬機構を明らか にしていきたいと考えている。



図3. PASA と PASB の連結ヘリックスの構造



2. BjFixJのNMR 測定

FixJは結晶構造解析において、複数のドメイン配向を取ることが明らかになっている[1]。そこで本研究では、NMR 分光法により、溶液状態で構造解析を行い、各ドメインの配置を明らかにする必要があると考えた。NMR 測定のためには、タンパク質を同位体標識する必要があるため、今年度は、最小培地で培養した FixJ が 1 mg/L の収量で得られ、NMR 測定に必要な量が確保できること、さらにそのサンプルがリン酸基転移反応活性を有することを確認した。現在同位体標識化サンプルを調製し、NMR 測定を行う段階である。

参考文献

1. Wright G. S. A., et al., Sci. Signal. 11, eaaq0825 (2018)

[Category 1, 4]

病原菌のヘム取込みポンプ(Importer)の動的構造解析

杉本 宏^{1,2}、田村康一²、阿部綾萌¹、杉田有治²、城 宜嗣¹ ¹兵庫県大・理・生命、²理研

動物・植物・微生物にいたるほぼすべての生物は、鉄を栄養素として補給する必要がある。なぜな ら、生体内では酸素の運搬や様々な生理活性物質の生合成、エネルギー変換、DNA 合成といった 反応に関与する数多くのタンパク質が鉄イオンを活性中心に保持して触媒反応に利用しているた めである。ヒトに感染する病原菌の多くは、宿主の赤血球内のヘモグロビンからヘムを奪うことで 鉄を獲得することが知られている。病原菌が自身の細胞内へとヘムを取り込むための膜タンパク質 であるヘムインポーターは、生体エネルギー物質である ATP の加水分解反応を駆動力として利用 する ATP-binding cassette (ABC)トランスポーターファミリーに属する。当グループは 2016 年に多 剤耐性菌であるバークホルデリア・セノセパシア菌由来ヘムインポーターのX線結晶構造解析に成 功している。この構造ではヘムインポーターBhuUV にペリプラズムヘム結合タンパク質(BhuT) と複合体を形成しており、膜貫通サブユニットが内開き(inward-facing)コンフォメーションであるこ とから、輸送後の状態を捉えたものである。しかし、ABC トランスポーターの種類ごとに動作する メカニズムが必ずしも共通していないということに加えて、輸送反応サイクルの各ステップの構造 や構造変化の過程を捉える事ができていないため、ヘムインポーターの基質認識、ATP の結合・加 水分解反応と基質輸送の共役という基本的なメカニズムについての詳細な理解にまで至っていな い。そこで、内開き状態のヘムインポーターBhuUV-T に ATP が結合して外開き (outward-facing)状 態の構造に変化する過程について、分子動力学計算による全原子シミュレーションを杉田グループ (理研)と共同で行った。その結果、中間状態としてヘム輸送チャネルの両端が閉じた状態 (Occluded state)の構造を予測することができた。さらに、ヌクレオチド結合サブユニットにある ABC signature motif に含まれる Ser 残基は ATP の加水分解の際には y-リン酸基に水素結合すること で遷移状態を安定化していると従来から考えられていたが、Ser 残基の動的な性質が Occluded state における ATP 加水分解活性の抑制とヌクレオチド結合サブユニットの 2 量体化に深く関わってい ることが本解析から明らかとなった。また、クライオ電子顕微鏡によるヘム結合状態のヘムインポ ーター複合体の立体構造解析を行うために、測定に適した安定な試料調製を行ってきた。ヘムを受 け渡すタンパク質である BhuT にヘムを結合させた状態で BhuUV に結合させるための調製条件を 見出しており、今後はヘムの含有量がより高くなるように試料調製方法の最適化を進めてデータ収 集を行う。



図. ヘム取込みポンプの3つの状態のシミュレーション構造

[Category 1, 4]

病原菌のヘム解毒排出ポンプ(Exporter)の分子機構解明

中村寛夫¹、久野玉雄¹、白水美香子¹、Md. Mafhuzur Rahman²、城 宜嗣² ¹理研、²兵庫県大・理・生命

ヘムは生物にとって、主要な鉄源であるが、一方で強い細胞毒性をもつ。黄色ブドウ球菌などの グラム陽性病原菌は宿主のヘムを獲得する際に過剰の遊離ヘムに曝されると、ヘム特異的排出ポン プ(HrtBA)によってヘムを細胞外へくみ出し、その毒性を回避する。ヘム排出ポンプ遺伝子を欠 損した病原菌は外来のヘムに対して感受性になることから、細菌細胞表層にあるタンパク質として HrtBA は薬剤開発のターゲットとなりうる。本研究は病原性細菌におけるヘム毒性を回避する排出 ポンプの分子機構を理解することを目的とする。これまでに、ジフテリア菌由来の HrtBA の生化学 的性質を明らかにし、ATP アナログ結合型、ヘムアナログ結合型、およびアポ型の HrtBA の結晶 化および構造解析を行ってきた。これらの構造はヘム輸送過程における主要なステップのものであ る。これらのデータから、本排出ポンプの基質輸送機構を明らかにした。従来提唱されてきた ABC トランスポーターのものとは異なるものであることが判った。

ヘム排出ポンプは膜 貫通サブユニット HrtB と ATPase サブユニッ トHrtAからなるヘテロ 4量体のABCトランス ポーターである。HrtB は4本の膜貫通ヘリッ クスを持つ膜貫通ドメ イン (TMD) と、比較 的大きな細胞外ドメイ ン(ECD)(172残基) を持つという大きな構 造的特徴がある(図1)。



して8本の膜貫通ヘリックスを使って基質輸送を行う。基質輸送においては、まずアポ状態の排出 ポンプにヘムが結合し(ヘム結合型)、次に ATP が HrtA に結合することでヘムが解離する(ATP 結合型)。ATP が加水分解されると ADP として解離し、アポ型に戻る。従来提唱されてきた機構で は膜貫通領域に基質を取り込むためのキャビティが基質輸送の全過程において形成されるが、本排 出ポンプでは基質結合時以外形成されず、膜貫通ドメインの2量体形成の相互作用様式を大きく変 えることで基質輸送を行なっていた(図2)。すなわち、アポ型ではTMDの1本のヘリックス同士 が会合して2本ヘリックス相互作用により TMD2量体を形成する。この時ヘム結合残基が分子表 面に露出しヘムがアクセスしやすい状態となる(分子内にキャビティは形成されない)。ここにへ ムが結合すると、2本のヘリックス同士による4ヘリックスバンドル構造に変わった TMD2量体 となる。ATP 結合型では4 ヘリックスバンドル構造 が維持されるが、ATP 結合 による HrtA の2量体形成 による構造変化により TMD のヘリックス構造が 大きく変わり、ヘムの排出 と共にヘム結合領域がヘ リックスによって占めら れてキャビティは塞がれ てしまう。ATP の加水分解 によって ADP として解離 すると HrtA 二量体形成が



解消され、TMD のヘリックス構造も元に戻ってアポ型となる。4ヘリックスバンドル構造ではヘム結合残基であるグルタミン酸残基は会合面に埋まってしまい、ヘムはアクセスできないが、アポ型のように2ヘリックス会合様式に変化することでヘムがヘム結合部位にアクセスできるようになる。

ヘム結合型の構造解析からヘム結合部位およびヘム結合様式が明らかとなった。ヘム結合部位は 脂質二重膜疎水領域から親水性領域側に約9Å離れた場所に形成され、ヘム鉄の配位子はグルタミ ン酸残基(Glu219)であることが判った。また、ラマン分光測定によってヘム鉄は5配位構造であ ることが示唆された。この残基の重要性を確かめるため、アラニンおよびグルタミンに置換した変 異タンパク質を調製した。ATPase 活性を測定したところ、ヘムを加える前のベーサル活性は野生 型と同等であったが、ヘムを加えると、野生型では活性化するのに対して、いずれの変異タンパク 質も活性阻害が認められたことからグルタミン酸残基の重要性が示唆された。

[Category 1, 4]

髄膜炎菌由来一酸化窒素還元酵素の構造機能解析

Muhamad Arif Mohamad Jamali¹、木内健太郎¹、當舎武彦^{1,2}、 城 宜嗣¹、村本和優¹ ¹兵庫県大・理・生命、²理研播磨

髄膜炎菌由来の一酸化窒素還元酵素(NmqNOR)はキノ ールを電子供与体として一酸化窒素(NO)還元反応を触媒 し、それと共役してプロトン駆動力を形成する (図1)。 本研究では、NmqNOR による NO 還元反応の速度論的解析 を行った。

野生型 NmqNOR が水溶性のキノールアナログ分子であ る ubiquinol-1 (UQ1H2)と menadiol (MDH2)の酸化活性を示 したのに対し、D729A と H304A の変異体がほとんど活性 を示さなかったことから、D729とH304がキノール結合部 位の一部であることが示唆される(図2)。E308Aの変異 は UQ1H₂と MD に対する K_m 値を上昇させ、UQ1H₂に対 する k_{cat} 値を大きく低下させた。このことは、E308 がキノ ール結合と電子伝達に重要であることを示唆している。野 生型と変異体のデータを表1にまとめた。阻害剤を用いた 速度論的解析の結果、benzoquinone (BQ)による阻害は UQ1H₂と MDH₂に対しては競合的であるが、phenazine methosulfate (PMS)に対しては非競合的であることが示された。こ のことは、UQ1H₂、MDH₂、BQ はキノール特異的な部位に結合 するが、PMS は非特異的に結合することを意味している。 2-heptyl-4-quinolinol 1-oxide (HQNO)による阻害効果は、PMS より も UQ1H₂と MDH₂に対して大きく、非競合的であった。このこ とは、HQNO の結合部位はキノール結合部位と近いが、部分的 に異なっていることを示唆している。E308A 変異は Ki 値を上昇 させ、BQ による阻害型を非競合的なものに変化させた。このこ とは E308 がキノール結合部位に特異的な構造形成に重要である ことを示唆している。阻害効果のデータを表2にまとめた。

NmqNOR と大腸菌由来 cytochrome bo_3 (Cyt bo_3) ユビキノール 酸化酵素の構造の比較から、両酵素ともにキノール結合部位は2 本の α へリックスで構成されるが、それらへリックスの位置は異 なることが示された (図2)。よって、キノールからへム b への 電子伝達経路の構造的特徴は qNOR と Cyt. bo_3 とで異なっている と考えられる。最近、Liverpool 大学と Leeds 大学との共同研究に よる低温電子顕微鏡解析から、NmqNOR の2 量体構造が 9 Å 分





図1.(上) qNOR の電子伝達経路、(下) 各種 電子供与体と阻害剤の構造



図2. 阻害剤 HQNOの結合部位の 構造(上) *Gs*qNOR、(下) *Nm*qNOR



図 3 . CryoEM により得られた *Nm*qNOR の二 量体構造

表 1 <i>Nm</i> qNOR の野生型および変異体の NO 還元活性					
<i>Nm</i> qNOR	Electron	Activity (s^{-1})	Percentage (%)	$K_{\rm m}(\mu{\rm M})$	
	Donor				
WT	DTT/UQ1	37 ± 2	100	15	
	DTT/MD	45 ± 3	120	7.0	
	DTT/PMS	36 ± 2	99	17	
E308A	DTT/UQ1	3.3 ± 0.4	9.1	40	
	DTT/MD	14 ± 1	39	23	
	DTT/PMS	31 ± 2	85		
D729A	DTT/UQ1	0.15 ± 0.02	0.40		
	DTT/MD	0.05 ± 0.01	0.14		
	DTT/PMS	24 ± 2	66		
H304A	DTT/UQ ₁	0.01 ± 0.04	0.27		
	DTT/MD	0.5 ± 0.1	1.4		
	DTT/PMS	22 ± 1	61		

表 2 NmqNOR の NO 還元活性の阻害効果

<i>Nm</i> qNOR	Donor	Inhibitor	Type of inhibition	$K_{i}(\mu M)$
WT	DTT/UQ1	HQNO	Non-competitive	2.2
		BQ	Competitive	8.0
	DTT/MD	HQNO	Non-Competitive	2.4
		BQ	Competitive	10
E308A	DTT/UQ1	HQNO	Non-Competitive	11
		BQ	Non-Competitive	12
	DTT/MD	HQNO	Non-Competitive	24
		BQ	Non-Competitive	40

入射核破砕反応を用いた励起状態核^{52m}Feビームの開発

川田敬太^{1,2},大田晋輔²,西畑洸希¹,上野秀樹¹

理研・核分光研¹, 東大 CNS²

エキゾチックなスピン・アイソスピン応答、例えば高スピン状態だけで形成される集団励起モードなどの研究には、従来行われてきた核の基底状態ではなく、励起状態をプローブとする重イオン 電荷交換反応を用いた新たな手法の開発が必要である。そのような核反応研究はしかし、寿命の制 約から励起状態にある核を標的として用意することが困難なためほぼ不可能である。そこで本研究 では、数十秒の寿命を持つ RI の準安定励起状態 (アイソマー)のビームの反応生成機構の理解を 通じ、効率的にアイソマービームとして生成した上で、これを逆運動学的手法に基づくいわば「標 的ビーム」として用いる新手法を開発する。本研究では特に、励起エネルギーが $E_x = 7$ MeV と高 いにもかかわらず長い半減期 46 秒を有する ⁵²Fe のアイソマー状態に着目する。この状態は最外殻 中性子及び陽子が(v1f_{7/2})(π 1f_{7/2})2の単一粒子準位を占めており、非常に高いスピン $\int =12^+$ を有す ることが特徴である。

アイソマー比 R_{I} (= $N_{isomer}/(N_{isomer}+N_{ground-state})$)をコントロールした高スピンアイソマーRIビーム を効率的に生成するためには、 R_{I} 比が、RIビーム生成に関与するいくつかのパラメータにどのよ うな依存性を持つかを調べる必要がある。RI ビーム生成に用いられる高エネルギー領域で支配的 な入射核破砕反応では、ターゲットに加速した原子核を照射しその破砕片(反応生成物である RI ビーム)を取り出すため、 R_{I} 比は破砕片の運動量と角運動量の関数となることが予想される。そ こで、高スピンで励起状態の R_{I} 比な向上させるため、本研究ではまず i)運動量移行、ii)入射核 のスピン、iii)質量欠損(入射核と出射核の質量の差)の依存性を測定し、最適な角運動量の組み 合わせを調べる。なお、先行研究において⁵⁸Ni → ⁵²Fe + 2p4n反応では運動量移行が 0 MeV/c の場 合には ⁵²Fe (12⁺)のアイソマー比は 0.3% 程度[1]と極めて低い値とわかっていることから、本研究 では他のビームについても実験を行った。

実験は千葉県にある放射線医学総合研究所の加速器施設重粒子線がん治療装置 (HIMAC)を用い て行った。ターゲットは⁹Be で 11-14 mm のものを使用、破砕片の分離は 2 台の双極電磁石を用い て行った。双極電磁石直下のスリットでビームを切り、運動量を選び、目的核種を選別する双極電 磁石直下のスリットでビームを切り、運動量を選び、目的核種を選別する。粒子識別の手法は Time-of-Flight (ToF)-ΔE 法 (RI の飛行時間と Si 検出器通過時のエネルギー損失が質量数、陽子数、

荷数の関数となることから粒子を 個別に識別する手法)を用いた。 ToF は各焦点面のうち、F2-F3 のプ ラスチック検出器の時間差をΔE (エネルギー損失)は Si 検出器を 用いた。F3 まで届いたビームは Al 製のエネルギーディグレーダーで エネルギーを落とし、プラスチック ストッパー内で止まる。止まった原 子核から出る遅延γ線を Ge 検出器



図1 RI アイソマー生成反応に関与するパラメーターの定

で検出する。運動量は D1 双極電磁石で選ぶことができる。実験では入射角度 θ を変えることによって破砕片に縦(Δp_{\parallel})と横(Δp_{\perp})二つの成分の運動量移行を与えた。こうして破砕片の運動量を 選ぶことで破砕片に与えられた運動量移行を変え、 $R_{\rm I}$ 比を算出した。

入射核は 350*A* MeV の ⁵⁸Ni、⁵⁹Co、及び ⁸²Kr の 3 核種を用いた。⁵⁸Ni のみ角度をつけて縦と横の 二つの運動量移行依存性を確認した。図 3 は R_I 比の縦運動量移行依存性を示す。縦軸は上図が ⁵⁴Co、 ⁵³Fe の各入射核ごとでの R_I 比を示し、下図が ⁵²Fe の R_I 比を示し、横軸が重心系での縦運動量移行 を示す。縦運動量に対して IR が依存性を示している。⁵⁹Co と ⁵⁸Ni からの ⁵²Fe の R_I 比は誤差の範 囲内で一致し、有為な差はみられなかった。質量欠損はそれぞれの核種の R_I 比に対して大きな依 存性を示した。

図4は R_I 比の横運動量移行依存性を示す。それぞれ0-1°まで入射角を変えた時の各核種の R_I を縦軸に、横軸は角度を運動量移行に直した値を示す。同じ縦運動量移行の場合には予想したような依存性は見られず、縦運動量と異なり劇的な R_I 比の変化はなかった。

今後はこれらの解析をさらに詳細に進め、より角度を振ったデータや、縦運動量移行の様々な点 でのデータを収集するとともに、*R*_Iの運動量移行と質量欠損依存性を明らかにする。



図2 核種の分離装置と 52Fe(12+)の崩壊図





[1] K. Minamisono et al., Phys. Rev. Lett.171, 252501(1986).

Interplay between nuclear shell evolution and shape deformation revealed by magnetic moment of ⁷⁵Cu[†]

Y. Ichikawa¹, H. Nishibata^{1,2}, Y. Tsunoda³, A. Takamine¹, K. Imamura^{1,4}, T. Fujita^{1,2}, T. Sato^{1,5},

S. Momiyama⁶, Y. Shimizu¹, D. S. Ahn¹, K. Asahi^{1, 5}, H. Baba¹, D. L. Balabanski^{1,7}, F. Boulay^{1,8,9},

J. M. Daugas^{1,8}, T. Egami¹⁰, N. Fukuda¹, C. Funayama⁵, T. Furukawa¹¹, G. Georgiev¹²,

A. Gladkov^{1,13}, N. Inabe¹, Y. Ishibashi^{1,14}, T. Kawaguchi¹⁰, T. Kawamura², Y. Kobayashi¹⁵,

S. Kojima⁵, A. Kusoglu^{7,12,16}, I. Mukul¹⁷, M. Niikura⁶, T. Nishizaka¹⁰, A. Odahara², Y. Ohtomo^{1,5},

T. Otsuka^{1,3,6,18}, D. Ralet¹², G. S. Simpson¹⁹, T. Sumikama¹, H. Suzuki¹, H. Takeda¹, L. C. Tao^{1,20}, Y

. Togano⁵, D. Tominaga¹⁰, H. Ueno¹, H. Yamazaki¹ and X. F. Yang¹⁸

¹NSL/RIKEN Nishina Center, RIKEN, ²Osaka Univ., ³CNS, ⁴Meiji Univ., ⁵Tokyo Tech.,

⁶Univ. of Tokyo, ⁷ELI-NP, ⁸CEA, ⁹GANIL, ¹⁰Hosei Univ., ¹¹Tokyo Metropolitan Univ., ¹²CSNSM,

¹³KNU, ¹⁴Univ. of Tsukuba, ¹⁵UEC, ¹⁶Istanbul Univ., ¹⁷Weizmann Institute of Science, ¹⁸KU Leuven, ¹⁹LPSC, ²⁰Peking Univ.

[†]Condensed from a letter in Nature Physics published online (DOI: 10.1038/s41567-018-0410-7)

Exotic nuclei are characterized by a number of neutrons (or protons) in excess relative to stable nuclei. Their shell structure, which represents single-particle motion in a nucleus, may vary due to nuclear force and excess neutrons, in a phenomenon called shell evolution. This effect could be counterbalanced by collective modes causing deformations of the nuclear surface. We studied the interplay between shell evolution and shape deformation by focusing on the magnetic moment of an isomeric state of the neutron-rich nucleus ⁷⁵Cu (^{75m}Cu), where low-lying states of the Cu isotopes exhibit an intriguing behavior involving the shell evolution.

The magnetic moment measurement was carried out at RIKEN RIBF. The spin alignment as large as 30% was achieved in ^{75m}Cu by the two-step scheme incorporating an angular-momentum selecting proton removal from ⁷⁶Zn. The magnetic moment was determined with the time-differential perturbed angular distribution (TDPAD) method. Owing to the high spin alignment realized with the two-step scheme, the oscillation for the 66.2 keV γ rays in the TDPAD spectrum was observed with a significance larger than 5 sigma, as shown in Fig. 1. The magnetic moment of the 66.2-keV isomer with spin parity 3/2⁻ was determined for the first time to be μ =1.40(6) μ _N.

The magnetic moment, thus obtained, shows a considerable deviation from the Schmidt value, μ =3.05 μ _N, for the $p_{3/2}$ orbital. Figure 2 shows the systematics of magnetic moments of the $3/2^-$ and $5/2^-$ states, where deviation from the Schmidt values appears to be maximal at ⁷⁵Cu. The analysis of the magnetic moment with the help of Monte Carlo shell model (MCSM) calculations reveals that the trend of the deviation corresponds to the effect of the core excitation, and the low-lying states in ⁷⁵Cu are of single-particle nature on top of a correlated ⁷⁴Ni core, elucidating the crucial role of the shell evolution even in the presence of the collective mode.



Fig. 1. TDPAD spectrum for 66.2-keV γ ray. The solid line represents the oscillation function after fitting to the experimental R(t) ratio.



Fig. 2. Systematics of the magnetic moments for odd-A Cu isotopes. Filled and open circles represent experimental data for the 3/2⁻ states and the 5/2⁻ states, respectively. The filled red circle represents the result obtained in this work. The solid green and blue lines represent the MCSM calculations for the 3/2⁻ states and the 5/2⁻ states, respectively, with the 20 < (N, Z) < 56 model space. $\mu(\pi p_{3/2})$ and $\mu(\pi f_{5/2})$ denote the proton Schmidt values for $p_{3/2}$ and $f_{5/2}$, respectively.

二重魔法数¹³²Sn 近傍核¹³⁰Sn 励起状態の磁気モーメント測定

G.Georgiev^{2,1,3},市川雄一^{1,3},西畑洗希^{1,3},川田敬太^{4,1,3}, A. Gladkov⁵, T. Gray^{6,1,3},
G. J. Lane⁶, A. Kusoglu⁷, R. Mihai⁸, C. Sotty⁸, C. Mihai⁸, A. Turturica⁸, S. Pascu⁸,
R.Lozeva⁹, G. Haefner², A. Andreyev¹⁰, T. Kibedi⁶, A. Stuchbery^{6,1,3},高峰愛子^{1,3},
佐藤智哉^{1,3},田島美典^{1,3},上野秀樹^{1,3},旭耕一郎³,福田直樹³,清水陽平³,
鈴木宏³, D.S. Ahn³,竹田浩之³,馬場秀忠³,炭竃聡之³,新倉潤^{11,3},小田原厚子¹²,山崎展樹^{1,3},小林航^{13,1,3},三條真^{13,1,3},土井一歩^{13,1,3},浅河拓光^{13,1,3},

¹理研・核分光研,²CSNCM,³理研仁科センター,⁴東大 CNS,⁵KNU,⁶ANU,⁷ELI-NP,⁸NIPNE, ⁹CNRS,¹⁰York Univ.,¹¹東大理学部,¹²大阪大,¹³法政大,¹⁴明治大

二重魔法数¹³²Sn 近傍核である¹³⁰Sn のアイソマー励起状態の磁気モーメント測定を行った。 ¹³⁰Sn は 2435keV の励起状態に半減期 1.61µs のアイソマー状態を持つことが知られている。スピン パリティは暫定的に 10⁻であることが示唆されており、その場合二つの h_{11/9} 軌道中性子が並行に結 合した配位が支配的になると予想されている。その配位の「純度」は¹³²Sn 近傍における二重魔法 性の良い指標となるため、配位を高い感度で反映する観測量である核磁気モーメントの測定を行っ た。

実験は理研 RIBF 施設の BigRIPS ビームラインを用いて行った。励起状態の核磁気モーメント は時間微分型摂動角分布法(Time Differential Perturbed Angular Distribution 法、TDPAD 法)によっ て決定するが、この方法を適用するためにはアイソマー状態からの脱励起ガンマ線の放出角非等方 性を生み出す核スピン整列の生成が不可欠である。本実験では当該アイソマー状態における核スピ ン整列を生成するために、分散整合二回散乱法を適用したビーム生成を行った。一次ビーム²³⁸Uの 一次反応核分裂生成物である¹³²Sn を二次ビームとし、さらに分散整合焦点面 F5 における二次反応 (二中性子抜き取り反応)により目的の¹³⁰Sn ビームを生成した。¹³⁰Sn は F5 焦点面から F7 焦点面 までの輸送において分散整合条件を満たしていることを確認し、F7 スリットで二次反応由来の運動 量変化選択を行った。最終的な三次ビーム¹³⁰Sn に関しては強度 30cps、純度 15%であった。こうし て生成した¹³⁰Sn を銅試料中に停止させ、歳差運動させるための 150mG の外部磁場を印加した。 TDPAD 測定のための Ge 検出器および LaBr3 検出器を停止試料を囲むように配置してガンマ線の測 定を行ったところ、当該アイソマー状態からの脱励起ガンマ線 97keV およびそれに続くカスケード ガンマ線 391keV を観測した。これらのガンマ線検出計数の時間変化から外部磁場中での歳差周波

-74-

数そして核磁気モーメントを決定するために、現在実験データの解析が進行中である。

Excitation: Laser spectroscopy of isolated molecular ions at RICE

R. Igosawa^{1,2}, Y. Nakano^{1,3}, M. Lindley¹, T. Yamaguchi², S. Kuma¹, and T. Azuma¹ ¹AMO Physics Laboratory, RIKEN, ²Department of Physics, Saitama University, ³Department of Physics, Rikkyo University

The RIKEN Cryogenic Electrostatic Ion Storage ring (RICE) has been operated at cryogenic temperatures down to 4.2 K [1], which enables the storage of the atomic and molecular ions for the long period of the order of 1000 s or longer. RICE opened a new opportunity to study excitation and de-excitation dynamics of molecular ions through observation of the time evolution of the populations at the specific vibrational and rotational levels, which is one of the cutting edge topics in the present atomic and molecular physics. Such behaviors of diatomic molecular ions of CH⁺ and OH⁻ have been recently reported at CSR, Heidelberg [2][3] and DESIREE, Stockholm [4]. Here we report our first observation of these dynamics of triatomic molecular ions. Our choice is nitrous oxide cation (N₂O⁺) as a target ion. N₂O⁺ is an intermediate in the important atmospheric reaction between O⁺ and N₂, and it has been extensively studied both experimentally and theoretically over the past decades, leading to accumulation of the detailed spectroscopic information. This molecule is known to produce neutral fragments by photodissociation via the pre-dissociation process after the bound-bound state transition, and thus, it is ideal for action spectroscopy of vibrational and rotational states. The spectral structure of the electronic transition of A²Σ⁺ -X²Π dramatically changes reflecting the populations of the imbedded vibrational and rotational levels, and thus, N₂O⁺ is regarded as an excellent thermometer molecule.



Figure 1 Schematic view of the experimental setup showing the ion beam trajectory and the laser beam under the merging configuration

We produced N_2O^+ ions in an ECR ion source under the low microwave power condition of 5 W. After mass selection, we transported and injected the ion beam of about 10 nA to RICE. After the specific period of the ion storage, we introduced a visible laser light provided from a narrow-band pulsed (10 Hz or 100 Hz) dye laser (Sirah Cobra Stretch) to the straight section of RICE for merging with the stored ion beam. Laser-induced dissociation of molecular ions was identified by detecting the neutral fragments that travel straight to the outside of the ring. A dynode surface was prepared to detect them, and a channel electron multiplier (CEM) in front of the dynode detects accelerated secondary electrons produced by the energetic neutral fragment bombardment. For spectroscopy, we monitored the neutral fragment yields as a function of the laser wavelength, and its storage time dependence was measured to study the cooling dynamics. A microchannel plates (MCP) was also used as detectors for charged N₂O⁺ particles extracted intentionally from the ring to evaluate the intensities of the stored ions.



Figure 2 Observed sequence of the $\Delta v = +2$ transitions for the symmetric stretching vibration of v_1 at the 8.5 µs storage

First, we observed the cooling process of the vibrational states by measuring the transitions of the different symmetric stretching modes. Figure 2 shows a typical example of the vibration spectrum measured at the ion storage of 8.5 µs, showing a sequence of four $\Delta v = +2$ transitions for the symmetric stretching vibration of v_1 . By tracing the evolution of the relative intensities of these yields, as a function of the ion storage time, we succeeded in observing the remarkable radiative

cooling behavior of the isolated molecules in vacuum in the time constant of several seconds. It is noted that such time-dependence is not easily accessed by the conventional cooling technique using a supersonic jet.

Secondly, by extending the ion storage time, we also checked the cooling process of the rotational states. We measured the high-resolution spectra showing the detailed rotational level population as shown in Fig.3(b).



Figure 3 (a) Simulated spectrum using the PGOPHER software at the rotational temperature of 300 K (b) measured spectrum at the 9 ms storage

The comparison with our simulation shows an excellent agreement between experimental and theoretical spectrum. It was concluded that we established the experimental approach to the information of the temperature of isolated molecules; at the storage of 9 ms, the rotational temperature of N_2O^+ was evaluated to be about 300 K. We further measured the spectrum up to at the 200 s storage,

however, significant changes were not revealed. This is indeed consistent to our evolution simulation adopting molecular constants of N_2O^+ including its dipole moment. Namely, it is natural that the rotational cooling rate is very slow and the cooling requires much more longer time scale than 1000 s in contrast to the diatomic molecular ions with large dipole moments. Our strategy for overcoming this difficulty is preparation of pre-cooled ions by cryogenic ion traps before introducing them to RICE as well as active control of the level population by the additional laser pumping.

References

- [1] Y. Nakano, Y. Enomoto, T. Masunaga, S. Menk, P. Bertier, and T. Azuma, Rev. Sci. Instrum. 88, 33110 (2017).
- [2] A. P. O'Connor et al., Phys. Rev. Lett. 116, 113002 (2016).
- [3] C. Meyer et al., Phys. Rev. Lett. 119, 023202 (2017).
- [4] H. T. Schmidt et al., Phys. Rev. Lett. 119, 073001 (2017), Erratum (2018).

二次元蛍光寿命相関分光法を用いた シトクロム c の折りたたみ初期過程の観測

坂口美幸¹,山中優²,廣田俊²,石井邦彦^{1,3},田原太平^{1,3} ¹理研·田原分子分光,²奈良先端大·物質創成,³理研·光量子工学.

タンパク質はアミノ酸からなるヘテロ高分子であり、多くの場合特定の立体構造(天然構造)を 取ることで生体機能を発現する。高分子鎖が天然構造を自発的に形成する過程(折りたたみ)は熱 励起によって誘起される過程であり、そのダイナミクスを理解するために多くの研究が行われてい る。我々はこれまでに二次元蛍光寿命相関分光法(2D-FLCS)[1,2]を用いてタンパク質の折りたた み過程の研究を行ってきた[3,4]。ここでは、シトクロム c(図1)の折りたたみ初期過程を 2D-FLCS を用いて調べた結果を報告する。

タンパク質の折りたたみにおいて最初に起こる過程は凝縮 (collapse)と呼ばれ、高分子鎖が水中に広がった形態をもつ状態 からコンパクトに収縮した構造へと変化する過程である。シトク ロム c の凝縮過程は数十マイクロ秒の時間領域で観測され、理想 高分子鎖の凝縮速度と比較して非常に遅いことが知られている[5]。 また、この過程には自由エネルギー障壁が存在することを示唆す る結果が報告されている[6,7]。障壁の存在は凝縮前後の各状態を平 衡条件で同時に検出することで直接的に証明できるが、これを可 能にするためには数マイクロ秒の時間分解能で一分子計測を行う 必要があるため、従来法では障壁についての詳細な知見を得るこ とは困難であった。そこで我々は、高い時間分解能と構造分解能 を両立させた一分子計測法である 2D-FLCS を応用し、障壁の存在 の実験的検証とその構造上の起源の解明を試みた。



図 1 シトクロム *c* の結晶構造 (PDB ID: 1HRC)。青色は C 末 端・N 末端のヘリックス、緑色 はヘムを示す。蛍光標識用変異 導入部位を赤色で示した。

凝縮における構造変化の知見を得るため、異なる部位に蛍光標識(Alexa Fluor 488)を導入した3 種のシトクロム c 試料(図1)を用意し、酸変性中点付近の pH2.6 の条件で 2D-FLCS 計測を行っ た。得られた二次元マップはどの試料の場合も2種類の独立蛍光成分 SP1, SP2(図2A)を用いて 再現された。各成分の蛍光寿命は蛍光標識部位と FRET アクセプターであるへムの距離を反映する。 SP2の蛍光寿命は FRET が起こらない場合の値に近く、ヘムが遠く離れていることが分かる。そこ で SP2を高分子鎖が伸長した変性状態(U)、SP1を比較的コンパクトな構造を取る折りたたみ中間 状態(I_e)に帰属した。これらの状態の間の遷移過程を見るため、FLCS 法[8]を用いて各成分の自 己相関関数と成分間の相互相関関数を求めた。それらをグローバルフィッティングにより解析する ことで、成分間の平衡化過程を表す反応曲線を抽出した(図2B)。得られた反応曲線はいずれも数 十マイクロ秒で減衰する成分を示した。この時定数は報告されている凝縮の時間スケールに一致す るため、U と I_eはそれぞれ凝縮前後の構造に対応すると考えられる。これらが 2D-FLCS によって2 つの独立蛍光成分として分離されたことは、2 つの構造状態の間に自由エネルギー障壁が存在する ことを明確に示している。また、蛍光標識部位によらず二状態的な凝縮のダイナミクスが観測され たことから、シトクロム c の凝縮はほぼ協同的に分子全体が収縮する過程であると考えられる。一 方、3種の試料の反応曲線の減衰時定数(図2C)には違いが見られた。このことから、U状態の シトクロム c の C 末端(時定数が短い試料の標識部位に近い)とN 末端(FRET アクセプターのへ ムに近い)が拡散運動によって出会い、疎水性コアを形成する過程が凝縮のトリガーになっている と推測される。シトクロム c の凝縮における自由エネルギー障壁の起源は、ランダムな構造を取る 高分子鎖が構造空間の探索によりこの部位特異的な相互作用に至る段階にあると考えられる。



図 2 pH 2.6 における 3 種のシトクロム c の 2D-FLCS 解析の結果。(A)独立蛍光成分の蛍光減衰曲線。(B) 成分間の反応曲線。(C)得られた反応曲線(点)の単一指数関数フィッティング(黒実線)。

- 【参考文献】
- [1] K. Ishii, T. Tahara, J. Phys. Chem. B, 117, 11414 (2013).
- [2] K. Ishii, T. Tahara, J. Phys. Chem. B, 117, 11423 (2013).
- [3] T. Otosu, K. Ishii, T. Tahara, Nat. Commun., 6, 7685 (2015).
- [4] T. Otosu, K. Ishii, H. Oikawa, M. Arai, S. Takahashi, T. Tahara, J. Phys. Chem. B, 121, 5463 (2017).
- [5] L. Qiu, C. Zachariah, S. Hagen, Phys. Rev. Lett. 90, 168103 (2003).
- [6] M. C. R. Shastry, H. Roder, Nat. Struct. Biol. 5, 385 (1998).
- [7] S. V. Kathuria, C. Kayatekin, R. Barrea, E. Kondrashkina, R. Graceffa, L. Guo, R. P. Nobrega, S. Chakravarthy, C.
- R. Matthews, T. C. Irving, O. Bilsel, J. Mol. Biol. 426, 1980 (2014).
- [8] M. Böhmer, M. Wahl, H. J. Rahn, R. Erdmann, J. Enderlein, Chem. Phys. Lett. 353, 439 (2002).

コヒーレントな振動で帰属されるジシアノ金(I)錯体 n 量体(n ≧ 3)の 水溶液中における超高速ダイナミクス

岩村宗高¹,木本健嗣¹,野崎浩一¹,倉持光^{2,3},竹内佐年^{2,3},田原太平^{2,3} ¹富山大院理工,²理研・光量子工学研究センター,³理研・田原分子分光

ジシアノ金(I)錯体(Au(CN)₂)は水溶液中において,金原子間 相互作用に由来する会合体([Au(CN)₂]_n, n = 2-4)を形成する(図 1)。この結合エネルギーは電子基底状態では~0.1 eV 程度だが, 電子励起状態では金原子間に共有結合(~1 eV)が生じ,より 強固な発光性の会合体を形成する[1]。最近,我々はこのジシ アノ金錯体水溶液を対象としたフェムト秒過渡吸収分光計測 を行ってきた [2,3]。溶液の濃度,および励起波長を最適化する ことによって2量体もしくは3量体を選択励起すると,可視部 に現れる過渡吸収信号の強度に選択励起された会合体の金原



図1 ジシアノ金(I)錯体の会合体。

子間伸縮振動に帰属されるコヒーレントな振動が観測された。また,励起3量体では,可視部の過 渡吸収強度が時定数~2psで増大する様子が観測された [2]。量子化学計算との比較から,この吸収 強度の増大は曲がった形状から直線形状への構造変化に帰属された。このようにジシアノ金錯体会 合体は励起状態での構造変化を鋭敏に反映するスペクトル変化を示すことから,その構造変形過程 を分光学的手法により実時間観測できる系として注目を集めている。一方で,我々はテトラエチル アンモニウム塩化物(Et₄NCI)を加えたジシアノ金錯体水溶液で,基底状態の会合度が著しく増大 することも見出している [4]。本研究では,このEt₄NCIが共存する水溶液中におけるジシアノ金錯 体会合体の励起状態ダイナミクスを過渡吸収分光法で詳細に調べた。

図 2a に[Au(CN)₂⁻]濃度が 0.3 mol/dm³, Et₄NCl 濃度が 1.0 mol/dm³の水溶液に 327 nm の励起光を 照射し得られた過渡吸収スペクトルを示す。可視域に強い吸収帯が現れ,数十 ps まで吸収強度が

大きく増大した。この変化は、~600 nm を中 心とする吸収帯が時定数 3 ps で増大する成 分と~650 nm を中心とする吸収帯が 25 ps で 増大する成分の和でよく再現される。図 2b に示す通り、これらの過渡吸収信号の時間変 化にはコヒーレントな分子振動による明瞭 なビート成分が観測された。このビート成分 をフーリエ変換して得られた振動スペクト ルを、振動数を縦軸に、過渡吸収観測波長を 横軸にとった2次元プロットとして図3に示 す。観測波長 600 nm 付近で観測される約 90 cm⁻¹の振動は、基準振動解析から得られた 3 量体の金-金間伸縮振動に対応する [2]。ま



図 2 (a) Et_4NCl を含む $[Au(CN)_2]$ 水溶液の過渡吸収スペクト ル ([Au] = 0.3 mol/dm³ $[Et_4NCl] = 1.0 mol/dm³$, $\lambda_{ex} = 327$ nm)。 (b) 各波長における過渡吸収信号強度の時間変化。

た, 観測波長 530 nm 付近にも同じ振動数成分 が弱いながら見られるが, 図 2b からも分かる ように, 600 nm と 530 nm で観測されるビー ト信号は互いに位相が反転している。これは, 560 nm 付近をピークとする吸収帯が波長方 向に振動していることを表している。同様に, 観測波長 630 nm の短波長側 (~580 nm) と長 波長側 (~680 nm) に互いに逆位相の約 60 cm⁻¹ のビート信号, 680 nm の両側 (~640 nm と ~700 nm) にやはり逆位相で振動する約 35 cm⁻¹ のビート信号が観測された (図 2b, 図 3)。観測された振動数にもとづいて前者は励 起4量体の,後者は励起5量体の金原子間伸



図 3 Et₄NCl を含む[Au(CN)₂]水溶液の過渡吸収信号に観測 される変調成分の振動数(縦軸)と観測波長(横軸)に対 する2次元プロット。

縮振動に帰属することができる。また,各会合体のビート信号が観測された吸収帯と,上述した各 吸収帯の過渡吸収信号の増大時間とを対応させることで,Et4NCIの共存する水溶液中において,ジ シアノ金錯体の励起4,5量体はそれぞれ~3,~25 psの時定数で項間交差を起こすことが明らかとな った。以上のように,観測されたコヒーレントな核運動の振動数と観測波長の二次元解析によって, 様々な大きさの会合体が混在する場合でも,各々の会合体の情報を分離して得ることが可能である ことを実証し,ジシアノ金錯体の各会合体の励起状態ダイナミクスを明らかにすることに成功した [5]。

【参考文献】

[1] M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, J. John P. Fackler, J. Am. Chem. Soc. 123, 11237-11247 (2001).

[2] M. Iwamura, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. 135, 538-541 (2013).

[3] M. Iwamura, R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, S. Takeuchi, T. Tahara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 5103-5107 (2016).

[4] R. Wakabayashi, J. Maeba, K. Nozaki, M. Iwamura, Inorg. Chem. 55, 7739-7746 (2016).

[5] M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, J. Phys. Chem. Lett. 9, 7085-7089 (2018).

[Category 2, 4]

Vibrationally-resolved Raman imaging of a single molecule

Rafael Jaculbia, Hiroshi Imada, Kuniyuki Miwa, Bo Yang, Emiko Kazuma Norihiko Hayazawa,

and Yousoo Kim

Surface and interface science laboratory, RIKEN

Raman spectroscopy is a powerful spectroscopic technique capable of identifying chemical species in a heterogenous system. However, Raman spectroscopy have low spatial resolution owing to the diffraction limit of light which restricts the spatial resolution to half the wavelength (~300 nm) making it inappropriate for studying nanoscale materials. To break this restriction, Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) have been invented which combines the chemical sensitivity of Raman spectroscopy and the atomic scale spatial resolution of a scanning probe microscope¹⁻³. It has been predicted that TERS can provide vibrationally resolved maps of a single molecule down to subnanometer spatial resolution. Although subnanometer scale TERS maps have been experimentally demonstrated previously, the results show identical Raman maps regardless of the vibrational modes⁴.

In this work, we demonstrate single molecule scanning tunneling microscope (STM) based TERS (STM-TERS) mapping of a single molecule with unprecedented vibrational sensitivity. All measurements were performed on an ultrahigh vacuum (1 x 10^{-11} torr), low temperature (< 5 K) STM manufactured by Scienta Omicron GmbH. We investigate an isolated copper naphthalocyanine (CuNc) molecule supported on a three monolayer (ML) thick NaCl film on Ag(111) substrate (Fig 1a and 1b). Excitation is provided by a tunable Ti:sapphire laser operated in continuous wave mode. The laser is focused by an aspheric lens placed about 1.4 cm from the STM junction and the Raman signal is collected by an achromatic lens placed about 1.4 cm on the other side of the STM junction. Figure 1c shows the STM image of CuNc molecules adsorbed on Ag(111) and 3 ML thick NaCl. When the CuNc is on the NaCl film, it adsorbs on top of the Cl atom with its molecular axis oriented 45° with respect to the [010] direction. There are two other adsorption geometry observed which were unstable especially under illuminated conditions. Thus, we focus on the 45° molecule for this study.



Fig. 1 (a) Schematic of the experimental configuration. (b) Wide area scan of the sample showing an individual CuNc molecule on 3 ML thick NaCl and on Ag(111), (Sample bias voltage $V_b = 1$ V; tunnelling current $I_t = 5$ pA). (d) STM image of the molecule on Ag ($V_b = 1 V$, $I_t =$ 5 pA) (e) High resolution STM image of the molecule on NaCl. The image was scanned with $V_b = 50 \text{ mV}$, $I_t = 30 \text{ pA}$ at the NaCl area and $V_b = 1$ V, $I_t = 5$ pA at the CuNc area to investigate the adsorption geometry. (f) STM-TERS data collected when the tip is placed near a molecule on NaCl (red dot) and a molecule on Ag(111) (cyan dot) using identical tip conditions. Also included is data collected when the tip is more than 3.5 nm further away from the molecule on NaCl (green dot). Inset shows the tip locations during data collection (STM tunnelling conditions: $V_b = 1$ V, I_t =100 pA: exposure time: 30 s, Excitation:

Figure 1f shows STM-TERS spectra measured with 738 nm (1.68 eV) excitation from individual CuNc molecules adsorbed on NaCl and on Ag(111). This excitation wavelength was chosen as it matches with the molecular absorption of the molecule as measured from single molecule absorption. From the figure, we can see that when the tip is in the vicinity of a molecule lobe (about 2 nm from molecule centre), several Raman peaks appear. These peaks originate from the CuNc molecule as confirmed both by density functional theory (DFT) calculations and micro-Raman measurements of purified CuNc powder measured at room temperature. Meanwhile, when the tip is placed about 3.5 nm further away from the molecule, all peaks disappear. The absence of peaks when the tip is away from the molecule shows that the tip is free from contaminations and that the spatial resolution is comparable to recently reported STM-TERS measurements.

Next, we performed Raman imaging of the single CuNc molecule on the NaCl surface. To do this, we obtained the full Raman spectrum while moving the tip around the molecule with 1 Å steps. Three representative spectra are shown in figure 2a, namely when the tip is at the center, lobe and in between lobes of the molecule (figure 2b). From the figure, we can observe distinct differences between the spectra, the most striking is the absence of any Raman signals from the center of the molecule. The absence of the signals can be understood with the concept of the plasmon-exciton coupling. Since our STM-TERS experiments are obtained with resonance excitation to the molecular absorption, excitons are formed upon illumination. In order to get enhanced Raman signals, these excitons must couple to the plasmonic field generated under the tip apex.

Calculations show that the plasmon-exciton coupling goes to zero at the center of a centrosymmetric molecule like CuNc⁴. This therefore explains the absence of the Raman signals at the center of the molecule. Next, comparing the Raman spectrum obtained when the tip is at the lobes and between two lobes, first, both spectra show strong 680 and 688 cm⁻¹ peaks. Meanwhile, the peaks at 735, 1389 and 1520 cm⁻¹ are only strong when the tip is placed at the lobes, while 1182 cm⁻¹ peak is more pronounced when the tip is between lobes. All these observations show the high tip position dependency of the vibrational signals even within the molecule itself which was not observed before at the single molecule scale.

In order to gain more insight with the position dependency, we made a 2d plot of the signal intensity of a particular Raman peak versus the tip position. We did this for all Raman peaks with high signal to noise ratio and three representative images are shown in Three different patterns of the TERS images were figures 2c-2e. observed and we identify them as circle for the 680 cm⁻¹ mode (Figure 2c), plus for the 1182 cm^{-1} mode (Figure 2d), and cross for the 1389 cm^{-1} mode (Figure 2e). First, we note that all patterns have a hole at the center which as discussed previously is a consequence of the plasmon-exciton coupling. All the Raman images of the different modes exhibit only these three patterns. We then assigned these vibrational modes based on gas-phase DFT calculations and found that patterns correspond to the vibrational symmetry of the molecules. That is, a perfect one-to-one correspondence of the mode symmetries to the three patterns were found, i.e., circle (A_{1g}) , plus (B_{2g}) and cross (B_{1g}) , as categorized in the observed TERS maps.

The origin of this one to one correspondence between the Raman images and the vibrational symmetries understood in the following

way. The scattered radiation is produced by an oscillating dipole with dipole moment vector given by: $p_{\rho}(\omega_L \pm \omega_v) = \alpha_{\rho\sigma} E_{\sigma}(\omega_L)$. Where E_{σ} is the vector representing the plasmonic nanocavity and $\alpha_{\rho\sigma}$ are Raman tensors. Three different Raman tensors correspond to the three different vibrational symmetries for a molecule with D4h symmetry such as CuNc. The position of the tip with respect to the molecule and $\alpha_{\rho\sigma}$ for the different mode symmetries govern the direction of the induced dipole, p_{ρ} , that generates the Raman signal. Moreover, for the Raman signal to be enhanced, the induced dipole has to couple with the plasmonic nanocavity (i.e. p_{ρ} has to be parallel to the plasmonic nanocavity). In figure 3, the vector of the plasmonic nanocavity at three different tip positions (red dot) is represented by the gray arrow while the dipole moment vector is represented by green arrows. From the figure we can see that for A_{1g} symmetric modes, p_{ρ} is always parallel to E_{σ} hence a circular pattern can be expected as observed in the experiments. For B_{1g} and B_{2g} modes, when the tip is placed over one of the molecular lobes (figure 3a, 3c), p_{ρ} would be perpendicular (parallel) to E_{σ} for B_{2g} (B_{1g}) modes leading to suppression (enhancement) of the Raman signal for B_{2g} (B_{1g}) modes. And the opposite is to be expected when the tip is placed in between two lobes (figure 3b). This could then produce the Raman images observed in the experiment. We therefore attribute the shapes of these patterns to the vibrational symmetries.

In summary, our study shows that the single molecule Raman images can be understood by considering the symmetry of the molecule and its interaction with the axial and radial component of the plasmonic nanocavity. Apart from the technical contribution to nanoscale metrology, our study on a well-defined system provides a unique platform for understanding the interaction of a molecular system with a plasmonic nanocavity.

[References] : 1) Stöckle, R. et.al, Chem. Phys. Lett. **2000**, 318, 131–136. 2) Hayazawa, N., et.al, Opt. Commun. **2000**, 183, 333–336. 3) Anderson, M. S. Appl. Phys. Lett. **2000**, 76, 3130. 4) Zhang, R. et al. Nature **2013**, 498, 82–86. Neuman, T. T. et al. Nano Lett. **2018**, 18, 2358–2364.



Figure 2. (a) Three different STM-TERS spectra at positions indicated in (b). (b) STM-topography and (c) - (e) TERS images obtained simultaneously under constant current mode (Vb = 1 V, It = 50 pA, TERS maps: 40 x 40 pixels, 1 Å /pixel, 1 s exposure time/pixel). The TERS images show three distinct patterns: circle, plus and cross.



Figure 3. Direction of the induced dipole moment vector represented by the green arrow for different vibrational symmetries when the tip is placed at near the lobes (a,c) and between two lobes (b).

Selective triplet exciton formation in a charged molecule

Kensuke Kimura^{1, 2}, Hiroshi Imada¹, Kuniyuki Miwa^{1, 3}, Miyabi Imai-Imada^{1, 2}, Shota Kawahara^{1, 2},

Jun Takeya², Maki Kawai⁴, Michael Galperin³, and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN,

² Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo,

³ Department of Chemistry & Biochemistry, University of California San Diego,

⁴ Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences

Exciton formation by charge injection is an essential process in organic light emitting diodes (OLEDs). The injected charges form singlet excitons (S_1) and triplet excitons (T_1) in a 1:3 ratio according to the spin statistics ^[1], thus effective utilization of T_1 is the primary strategy for increasing quantum efficiency of OLEDs. T_1 has lower energy than S_1 due to the exchange interaction. The energy difference, in principle, enables selective formation of T_1 at low voltage. Such selective T_1 formation would realize low driving voltage of OLEDs, which can reduces power consumption and improves device lifetime. However, the way to achieve the selective and direct T_1 formation has not been established yet.

In this work, we demonstrate a simple way for the selective T_1 formation which utilizes a charged state of molecule by the investigation of a single-molecule electroluminescence using a scanning tunneling microscope (STM) ^[2-5]. We measured scanning tunneling luminescence (STL) and its bias voltage dependence of a 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdianhydride (PTCDA, Fig. 1A) molecule adsorbed on three atomic layer (3ML) thick NaCl film grown on the Ag(111) surface. Only phosphorescence is observed at low applied voltage, which shows that T_1 is selectively created without forming S_1 . Based on the differential conductance (d*I*/d*V*) measurement

reported in the previous paper ^[6], the selective T_1 formation is explained by spin-selective electron removal from the highest occupied molecular orbital (HOMO) of a negatively charged PTCDA.

Fig. 1B shows an STM image of PTCDA/NaCl(3ML)/Ag(111) that appear as double-lobe structure with a nodal plane along the long axis of the molecule. The STL spectrum (Fig. 1C) obtained with the tip located on PTCDA shows a broad peak spread from 1.5 eV to 3.0 eV and several sharp peaks around 1.3, 2.25 and 2.4 eV (Fig. 1C). The broad peak is attributed to the radiative decay of the plasmon localized between the STM tip and substrate. To reveal the detail structures of the sharp peaks, STL spectra are measured with higher energy resolution in the range of 1.25-1.40 eV (Fig. 1D) and 2.37-2.52 eV (Fig. 1E). In Fig. 1D, main peak is at 2.45 eV in Fig. 1E. Based on the good agreement with Time dependent density functional theory (TD-DFT) calculation, the observed main peaks at 1.33 and 2.45 eV are assigned to the phosphorescence and fluorescence, respectively.



(A) Molecular structure of PTCDA (brown, C; red, O; beige, H). (B) An STM image showing two PTCDA molecules on NaCl(3 ML). (25 × 25 nm², V = 1.0 V, I = 10 pA). (C) An STL spectrum of PTCDA (V = -3.5 V, I = 50 pA, 120 s). (D-E) STL spectra ($V_x = -3.5$ V, $I_t = 50$ pA, t = 180 s). D: energy range: 1.25-1.40 eV (blue region in C), and E: 2.37–2.52 eV (red region in C).

To investigate the exciton formation mechanism, we examine the voltage dependence of STL. The photon intensities of phosphorescence and fluorescence determined by peak fitting are plotted as a function of the sample voltage in Fig. 2, which clearly show the threshold voltages (V) for phosphorescence and fluorescence at V = -2.1 and -3.3 V, respectively. The threshold voltage difference is 1.2 V, which corresponds to the S_1 - T_1 energy difference, 1.12 eV, measured from the STL spectra.

Based on the previous report ^[6], PTCDA is expected to be negatively charged on NaCl/Ag(111) due to the high electron affinity of the molecule and low work function of the substrate ^[7], thus an electron occupies the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). When further voltage is applied, the electron occupying HOMO can be pulled out from the molecule from -1 charged states. Assume that electron removal occurs from



Sample voltage dependences of the intensities of fluorescence (blue circle) and phosphorescence (red square).

	$\text{-1}\leftrightarrow S_0$	$\text{-1}\leftrightarrow T_1$	-1 ↔ S₁
transition energy	-3.92 eV	-5.30 V	-6.46 V
sample voltage	-0.35 V	-1.73 V	-2.89 V

 Table 1

 Theoretical analysis for the electron transport through an isolated PTCDA molecule

the -1 charged state, the two electrons in HOMO have different energies owing to the exchange interaction with the electron in LUMO. If we increase the applied voltage under this situation, the electron in HOMO whose spin is "anti-parallel" to the spin of the electron in LUMO is first pulled out to exclusively form T_1 . When further voltage is applied and the removal of the other "parallel-spin" electron from HOMO turns into possible, both T_1 and S_1 are formed. This process can reasonably explain the observations of the voltage dependence of STL.

Theoretical analysis for the electron transport through an isolated PTCDA molecule adsorbed on NaCl(3ML)/Ag(111) is conducted with the basis of the many-body state representation of molecule. In our system, electron transports accompanying molecular many-body state transitions from the *N*-electron initial state $|\psi^N\rangle$ to the $(N \pm I)$ -electron final states $|\psi^{N\pm1}\rangle$ occur ^[8]. It was demonstrated that the peak positions in dI/dV spectra correspond to the energies for molecular many-body state transitions in the previous report, in which the transition energies defined by the difference between the total energies of $|\psi^N\rangle$ and $|\psi^{N\pm1}\rangle$, $E^{N\pm1}$ and E^N , were evaluated with the aid of DFT/TD-DFT calculations and corrected by considering the image interaction ^[9].

Since a PTCDA molecule is negatively charged on the NaCl(3ML)/Ag(111) surface ^[6], an electron transfer from the molecule to the tip associated by the $|\psi_{-1\,\text{state}}^{N+1}\rangle \rightarrow |\psi_{\text{final}}^N\rangle$ transition is considered here. The transition energies of $|\psi_{-1\,\text{state}}^{N+1}\rangle \rightarrow |\psi_{S_0}^N\rangle$, $|\psi_{T_1}^N\rangle, |\psi_{S_1}^N\rangle$ are calculated as shown in Table 1. The Fermi energy of the tip is assumed to be given by $E_F = -\phi_{\text{sub}} + eV_S$, where ϕ_{sub} is the work function of substrate (3.57 eV ^[7]). According to the equation, the threshold voltages for $|\psi_{-1\,\text{state}}^{N+1}\rangle \rightarrow |\psi_{S_0}^N\rangle$, $|\psi_{T_1}^N\rangle, |\psi_{S_1}^N\rangle$ transitions are calculated as shown in Table 1, which are in good agreement with the experimental results (Fig. 2).

In this work, we demonstrated selective T_1 formation by spin-selective electron transport through a single molecule. We prepared a charged molecule by tuning the energy level alignment between the LUMO and the Fermi level of the substrate. Various combinations of molecules and substrates are thus available for realizing selective T_1 formation, which would propose diverse ways of developing OLEDs with higher energy efficiency.

References

^[1] A. Köhler, et al., Mater. Sci. Eng. R Rep. 66, 71 (2009). [2] X. H. Qiu, et al., Science 299, 542 (2003) [3] H. Imada, et al., Nature 538, 364 (2016). [4] H. Imada, et al., Phys. Rev. Lett. 119, 013901 (2017). [5] Y. Zhang, et al., Nature 531, 623 (2016). [6] K. A. Cochrane, et al. Nat. Commun. 6, 8312 (2015). [7] M. Imai-Imada, et al., Phys. Rev. B 98, 201403 (2018). [8] F. Schulz, et al., Nat. Phys. 11, 229 (2015). [9] I. Scivetti, et al., J. Phys.: Condens. Matter. 29, 355002 (2017).

[Category 2, 4]

STM study of plasmon-induced chemical reaction at a single molecule level

Emiko Kazuma¹, Jaehoon Jung², Hiromu Ueba³, Michael Trenary⁴, and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN, ² Department of Chemistry, University of Ulsan, ³ Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama,

⁴Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago

Plasmon-induced chemical reactions on metal nanostructures have been attracting attention because the plasmon can promote highly efficient conversion from solar energy to chemical energy. However, the reaction mechanism is still controversial (Fig. 1) because the direct observation of the chemical reactions in the plasmonic field is

the metal surface. Figure 1 illustrates the decay process of the plasmon and the excitation mechanisms of the molecules.¹ The plasmon is excited resonantly by light and generates a strong electric field localized near the metal surfaces (Fig. 1a). Immediately after the excitation of the plasmon, hot electrons and holes are created in metals through the nonradiative decay of the plasmon (Fig. 1b). Finally, heat dissipation to surrounding media occurs via thermal conduction (Fig. 1c). During the excitation and decay processes of the plasmon, the strong electric field, electron-hole



Figure 1 (a) Excitation and (b, c) decay processes of the localized surface plasmon of a metal nanostructure. (d-f) Excitation mechanisms of molecules adsorbed on the metal surfaces during the excitation and decay processes of the plasmon. (d) (i) Direct intramolecular excitation mechanism and (ii) charge transfer mechanism. (e) Indirect hot-electron transfer mechanism. (f) Local heating mechanism. (Ref. 1)

pairs, and heat can be used as excitation sources of the molecules. Plasmon-induced chemical reactions have been explained mainly by an indirect hot-electron transfer mechanism (Fig. 1e).^{2,3}. The hot electrons are transferred to form a transient negative ion (TNI) state of the adsorbed molecule. In this study, we propose a direct intramolecular excitation mechanism (Fig. 1d(i)), on the basis of direct observation of a plasmon-induced chemical reaction at the single-molecule level with a scanning tunneling microscope (STM).⁴

Dimethyl disulfide, (CH3S)2, was selected as a target molecule. Our previous work revealed that visible-light-induced photodissociation of the S-S bond in (CH₃S)₂ molecules adsorbed on Ag(111) and Cu(111) surfaces occurs through direct electronic excitation from highest occupied molecular orbital (HOMO)- to lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)-derived molecular orbitals (the anti-bonding S-S (σ^*_{SS}) orbital).⁵

A Ag tip with a curvature radius of ~60 nm was positioned over the metal surface to excite the plasmon optically at the STM junction (Fig. 2a). The S-S bond in $(CH_3S)_2$ was dissociated by the plasmon preferentially under the tip, which was revealed by the spatial distribution of isolated (CH₃S)₂ molecules before and after the excitation of the plasmon (Fig. 2b). From comparison of the simulated electric field intensity, the plasmon-induced dissociation has a strong correlation with the electric field intensity of the plasmon. The wavelength (λ) dependence of the dissociation yield (Y) was also examined, which indicates the plasmon efficiently induces and enhances the

dissociation reaction through the same reaction pathway as photodissociation ($n_S \rightarrow \sigma^*{}_{SS}$). The tails in the *Y*- λ spectra extending to longer wavelengths where photodissociation never occurs suggest that the direct intramolecular excitation from the MOs in-gap states near the Fermi level to $\sigma^*{}_{SS}$ (MO_{in-gap} $\rightarrow \sigma^*{}_{SS}$) is also available. The density of states of the in-gap states is much smaller than that of the frontier electronic states, and thus the excitation of MO_{in-gap} $\rightarrow \sigma^*{}_{SS}$ is expected to be a much less efficient process. However, the electric field of the plasmon would be enough strong to enable dissociation even through inefficient excitation pathways.

Real-time observation with the STM in plasmon-induced chemical reactions of single molecules provides insights into the elementary reaction pathways. Tunneling current (I_t) is highly sensitive to the change in the gap distance, and thus dissociation of a single (CH₃S)₂ molecule can be detected from change in I_t when the STM tip is positioned over the molecule under light irradiation (Fig. 3).

The reaction pathway initiated from the TNI states formed by electron transfer from the metal to the molecule via an inelastic electron tunneling process should be the same regardless of the excitation source: hot electrons or tunneling electrons. Rotation and dissociation of $(CH_3S)_2$ on Ag(111) were induced through vibrational excitation with inelastically-tunneled electrons at higher energy than ~0.28 eV and ~0.36 eV, respectively. Moreover, dissociation induced



Figure 2 (a) Schematic illustration of the experiment. (b) Topographic STM images of $(CH_3S)_2$ molecules on Ag(111) before and after irradiation with p-polarized light at 532 nm. The tip was positioned at the center of concentric rings during light irradiation. (Ref. 4)



Figure 3 Current trace for detecting the dissociation event of the target molecule (STM images) on Ag(111) induced by the plasmon excited with light at 532 nm. (Ref. 4)

with tunneling electrons is accompanied by rotation, which results in small changes of I_t followed by its sudden drop even at 2.3 eV, which is almost equal to the light energy at 532 nm. Therefore, we concluded that the energy of TNI states is dissipated to the vibrationally-excited states resulting in both rotation and dissociation of $(CH_3S)_2$ and rotation is a precursor for dissociation. On the other hand, the plasmon-induced dissociation proceeds through vibrational excitation, current changes due to rotation should appear prior to the dissociation. However, changes in I_t before the sudden drop were not observed (Fig. 3). This excludes indirect hot-electron transfer mechanism for the plasmon-induced dissociation of $(CH_3S)_2$.

In conclusion, the plasmon-induced dissociation of the S-S bond in a single $(CH_3S)_2$ molecule on Ag(111) and Cu(111) surfaces occurs by the direct intramolecular excitation to the LUMO state of the anti-bonding S-S (σ^*_{SS}) orbital through a decay of the optically-excited LSP in the nanogap between the Ag tip and the metal surface. The present results underline that the plasmon-induced chemical reactions of the molecule with the electronic states less hybridized with metals are explained by the direct intramolecular excitation mechanism, but not by the indirect hot-electron transfer mechanism.

[References]

¹⁾ E. Kazuma, Y. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* (in press, DOI:10.1002/anie.201811234). 2) M. L. Brongersma, N. J. Halas, P. Nordlander, *Nat. Nanotech.* **10**, 25 (2015). 3) P. Christopher, H. Xin, S. Linic, *Nat. Chem.* **3**, 467 (2011). 4) E. Kazuma *et al.*, *Science* **360**, 521 (2018). 5) E. Kazuma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3115 (2017).

脱窒カビ由来一酸化窒素還元酵素の反応中間体構造解析

野村高志^{1,2}、武田英恵^{1,2}、久保 稔^{1,2}、當舎武彦¹、城 宜嗣¹ ¹兵庫県大・理・生命、²理研播磨

脱窒カビ由来の一酸化窒素還元酵素 P450nor は、水溶性で活性中心にヘム1分子を含む。 P450norの反応機構の解明を目指し、時間分解赤外吸収分光測定、凍結トラップ無損傷 X 線結晶構 造解析を行った。

1. 時間分解分光測定

ケージド NO を用いたポンププローブ時間分解 赤外および可視吸収分光測定(図1)により、次の ような反応サイクル(図2)を提案した。(1)酸化 型に NO が結合して NO 結合型が生成する。(2) NADH からのヒドリド移動により中間体 I1 (v_{NO}= 1330 cm⁻¹) が生成し、その後速やかに中間体 I₂ (v NO=1290 cm⁻¹)に変化する。(3)2分子目のNOと反 応し、N₂Oを生成して酸化型に戻る。理論計算の研 究結果と併せると中間体 I」、I2は NO 結合型へのヒ ドリド移動により H が 1 つ付加した FeNHO 型であ ると考えられる。中間体 I1 から I2 への振動数変化 は振動数変化が小さいことから、活性中心であるへ ム近傍のわずかな環境の変化に由来すると考えられ る。このことから、中間体 Li では NO と NADH 結合 部位に結合した NAD⁺がヒドリドを共有しており、 NAD⁺が外れる事でヒドリド移動が完了し中間体 I₂ が生成するモデルを提案した。中間体 Ii、Ioが FeNHO 型である事、NAD⁺の脱着により振動 数が変化する事を実験的に証明するために、 NADH を重水素化した NADD を合成し、さら に重水中での測定も組み合わせる事で検出さ れる同位体シフトから中間体 I₁ および I₂の 配位構造を決定することを目指した。測定の 結果、NADD による反応速度の低下が観測さ れたものの、現段階では波数分解能が低く、 NO 伸縮振動に有意な差は見出せなかった。今 後は測定条件の変更やスペクトル解析法を再 検討する事で波数分解能の向上を目指すとと もに、NADH 由来のシグナルを観測する事で



図 1.時間分解可視(上)・赤外(下)分光測定法を 用いた P450nor 反応中間体の追跡



図3.提案した P450nor の反応機構

NADH からのヒドリド移動および NAD⁺の脱着過程を追跡する予定である。

2. 凍結トラップ無損傷 X 線結晶構造解析

ケージド NO と NADH を浸潤させた P450nor 微結晶をメッシュループ上に散布し、光励起後に 中間体 I が十分蓄積したところで微結晶を急速凍結して中間体 I の凍結微結晶を調製した。この試 料を X 線自由電子レーザー施設 SACLA に持ち込み無損傷 X 線結晶構造解析を行った。2017 年度 の実験で中間体 I の結晶構造を決定し、中間体 I では NO が NO 結合型に比べて倒れている構造が 得られた(図4)。しかし、凍結トラップ法の実験条件が最適化されておらず、回折実験に用いた 試料の一部に NO 結合型が混入していることが分光実験により得られたデータを解析して明らかに なった。NO 結合型が混入する原因は(1) 試料調製時の周囲温度が安定しておらず、想定よりも反 応速度が遅い時がある。(2) 微結晶の密度が一定ではなく、光励起率が一定でないことであった。 この問題を解決する為に凍結トラップ法の実験スキームを変更、それに合わせたソフトウェアの改 良を行った。試料調製温度については装置に試料をセットした後、光照射前に十分な時間をおくこ とで調製時の試料温度を一定にした。しかし、結晶密度についてはコントロールが難しく、稀に NO 結合型が混入した。NO 結合型が混入した試料を取り除く為に、改良したソフトウェアでは試

料調製と同時に可視吸収スペクトルを測定し、 その場でスペクトルを解析して NO 結合型試 料を確実に取り除くことができるようになっ た。このようにして得られた高純度な中間体 I 微結晶を調製して SACLA での無損傷 X 線回 折実験を行った。得られたデータは現在解析 中である。



図4.反応中間体 I の結晶構造

[Category 2, 4]

緑膿菌由来一酸化窒素還元酵素の触媒反応機構の解明

武田英恵^{1,2}、山際来佳^{1,2}、倉橋拓也¹、藤井奏子¹、榧谷龍生¹、野村和也¹ 野村高志¹、村本和優¹、城 宜嗣¹、久保 稔^{1,2}、當舍武彦^{1,2} ¹兵庫県大・理・生命、²理研播磨

脱窒は微生物が行う嫌気呼吸の一種であり、硝酸 NO₃を段階的に還元し窒素分子を 生成する生理反応である (NO₃ \rightarrow NO₂ \rightarrow NO \rightarrow N₂O \rightarrow N₂)。この過程において、 亜硝酸還元酵素により生成される細胞毒 NO は、膜結合型一酸化窒素還元酵素 (NOR) により還元・無毒化される。NOR は、活性部位にヘム鉄と非ヘム鉄からなる複活性中 心を持ち、2 等量の電子とプロトンを利用することで、2 分子の NO を亜酸化窒素 N₂O へと変換する (2NO + 2H⁺ + 2e⁻ \rightarrow N₂O + H₂O)。NOR の触媒する化学反応は、NO の 金属イオンへの配位、電子移動、プロトン化、N-N 結合の形成および、N-O 結合の開裂 が共役することで行われており、その反応機構の理解は、化学反応の本質に迫るもので ある。本課題では、緑膿菌由来シトクロム c 依存型 NOR (cNOR) の分光解析および変 異体解析から、NO 還元反応機構の解明を目指した。

1. 時間分解分光解析による cNOR の触媒反応機構の解明

NOR による NO 還元反応はミリ秒オーダーで完了する。そのため、マイクロ秒の時 間分解能を有する時間分解可視吸収(TR-Vis)および赤外吸収(TR-IR)分光計測装置 を開発するとともに、紫外光照射により NO を発生する caged NO を利用した反応系を 構築し、NO 還元反応途中にあらわれる短寿命反応中間体の捕捉・同定に挑んできた。 これまでの TR-Vis 測定の結果、cNOR による NO 還元反応は、還元型 cNOR と NO が 反応した場合、1) NO 濃度依存のある第一相(*t*=~10 ms)、2) NO 濃度依存のない第二 相(*t*=~100 ms)、3) NO 濃度依存のある第三相(*t*=~3 ms)の三段階の反応からなる ことがわかっている。また、プロトン輸送経路のアミノ酸置換体を用いた TR-Vis 測定

から第三相にプロトン輸送 が関わることが示唆されて いる。本年度は、TR-Visから 得られた結果に基づいて、そ れぞれの反応中間体が形成 されると考えられる時間領 域でのTR-IR 測定を行い、各 中間体の構造を検討した。

図1に TR-IR スペクトル を示す。第一相に対応する反 応開始10msにおいて、1683 cm⁻¹(¹⁵NOでは、1655 cm⁻¹) にNO伸縮振動が観測された。



図1. cNORの時間分解赤外吸収スペクトル

過去の文献との比較から、この NO 伸縮振動は、非ヘム鉄に NO が配位した化学種に由 来すると推察された。第二相目の時間領域では(反応開始 300 ms)では、1683 cm⁻¹に みられた NO 伸縮振動が消失し、1550 cm⁻¹に新たな NO 伸縮と考えられる振動バンド が検出された。ただし、1550 cm⁻¹のシグナルに関しては、再現性に問題があり、最終的 な結論を得るためには、より質の良い TR-IR スペクトルを得る必要がある。最後に、第 三相の過程では、NO 伸縮振動に対応するシグナルは、みられずに、生成物である N₂O のシグナルの成長がみられた。以上から、cNOR による NO 還元反応では、最初に一分 子目の NO が非へム鉄に結合し、次に電子移動が起き、NO 結合型の電子状態が変化す る。最後に、二分子目の NO が活性部位に配位した NO を攻撃し N-N 結合を形成する とともにプロトン化が起こり、N₂O が生成する。今後は、第二相の反応で形成される化 学種を特定し、NO 還元反応の分子機構の理解に決着をつける。

2. 変異体解析による cNOR のプロトンおよび基質輸送経路に関する研究

緑膿菌由来 cNOR の構造機能相関の理解を進めるためには、cNOR の結晶構造を基盤 とした変異体解析が重要となる。これまでに、緑膿菌をホストとした組み換え体 cNOR の発現系を構築し、変異体が自由自在に調製可能となった。また、緑膿菌の cNOR 欠損 株に変異体 cNOR を発現させ、菌の生育度合をモニターすることで、変異体酵素を精製

せずに簡便に機能に重要なアミノ酸を探索する系(in vivo screening 系)を開発してきた。今年度は、in vivo screening 系により明らかにしたプロトン輸送および NO 結合に関わるアミノ酸残基の変異体を精製し、そ の構造・機能解析を行うことで、それぞれのアミノ酸 の機能的役割の解明を試みた。

図2に in vivo screening 系を用いて明らかにした cNOR のプロトン輸送経路を示す。本研究では、この 経路の入り口に位置する E57 と D198 および、基質へ のプロトンドナーになりうる E211 と E280 に注目し た。それぞれの変異体を精製し、酵素機能を調べたと ころ、活性の低下がみられ、これらのアミノ酸残基が 酵素機能に重要であることが示された。変異の酵素機 能に及ぼす影響を詳しく調べるために、それぞれの変 異体の X 線結晶構造解析に取り組んだ。脂質キュービ ック相(LCP)法を用いることで、変異体の結晶を得 ることができた。酵素機能が野生型の2%に低下した E280A 変異体の構造は、3.1 Å 分解能で構造を決定で き、E280の変異により、E211の非ヘム鉄への配位様 式が変化することがわかった。これは、E280 がプロ トン輸送だけでなく活性部位の構造保持にも重要で あることを示している。今後も変異体の構造解析を進 めることで、プロトン輸送機構に関する理解を深める。 NO輸送経路に位置する高度に保存されたV206(図

図 2. cNOR のプロトン輸送経路



図 3. cNOR の活性中心の構造

NorC Glu57 Glu138 Glu135 Glu135 Glu211 Glu215 NorB

3)についても変異体を調製し、酵素活性を調べたと ころ、この残基に疎水性で体積が大きな残基を導入し た場合も小さな残基を導入した場合も、酵素活性の著 しい低下がみられた。変異の NO 結合に及ぼす影響を 明らかにするために、CO 結合型のフラシュフォトリ シス測定から CO の再結合速度を調べた。野生型およ び V206 変異体での CO 再結合反応は、3 相の反応か らなり、それそれの速度定数も類似した値を示した。 一方で、それぞれの反応の割合は、変異により大きく 変化しており、見かけ上の CO 再結合速度が V206 変 異体では、野生型よりも低下することが明らかとなっ た。V206の変異による見かけ上の CO 再結合速度の 低下は、酵素活性の低下と良い相関を示したことから (図4)、V206は、基質結合のダイナミクスの制御を 通じて効率よく NO 還元が行う役割を持つと考えられ た。

3. 電子供与体タンパク質からの電子移動に関する研究

cNOR はチトクロム c_{551} (Cyt c_{551})またはアズリン(Az) から一酸化窒素(NO)への電子伝達を触媒する(図 5)。 本研究では、緑膿菌由来の cNOR による Cyt c_{551} および Az の酸化反応の速度論的解析を行った。O₂を電子受容 体とした Cyt c_{551} 酸化反応の k_{cat} と K_m の値は、NO を電 子受容体とした場合の値と同等であった。よって、cNOR は好気条件下での電子伝達反応の研究に適していると いえる(表 1)。Cyt c_{551} に対する K_m 値は Az に対する K_m 値の 0.3 から 0.1 倍であった(図 6)。このことは Cyt

 c_{551} が優先的な電子供与体であることを意味している。pH 依存性の結果から、cNOR の反応にはプロトンと共役した電子移動が関係していることが示唆される。速度論的モデルに基づいて、Az の cNOR からの解離が Cyt c_{551} より速いため Az の k_{cat} が高く、Cyt c_{551} の cNOR への結合が Az より速いため Cyt c_{551} の K_m が小さくなったものと考えられる。構造的な特徴から、疎水性領域が Cyt c_{551}/Az と cNOR との会合に関わる結合面である可能性が考えられる。Cyt c_{551} と Az の酸化速度はいずれもイオン強度依存性を示さなかった。加えて、Cyt c_{551} の疎水性領域にある V23D と I59E の変異は k_{cat} と K_m の値を変化させた (表 2)。これらの結果は、疎水性相互作用がCyt c_{551}/Az と cNOR との結合、および電子伝達において重要であることを示唆している。Cyt c_{551} と Az 酸化反応の速度論的パラメーターを、以前に報告されたチトクロム cd_1 亜硝酸



図 4 . cNOR 変異体の活性と CO 結合速度 の相関



図 5. cNOR の電子供与体と電子伝 達経路


還元酵素 cd_1NiR のそれと比較した。その結果、疎水性相互作用は Cyt $c_{551}/Az \ge cd_1NiR$ の結合にも共通することが示唆される。

<u>表1. cNOR による</u>	NO 還元および	O₂還元活性
Electron acceptor	$k_{\rm cat} \ ({\rm e}^- \ {\rm s}^{-1})$	$K_{\rm m}(\mu {\rm M})$
NO ^a	14	9.0
O ₂ ^b	19	5.2

表 2 .	cNOR	とその変異	体による	O2還元活性
-------	------	-------	------	--------

Cyt <i>c</i> ₅₅₁	$k_{\rm cat} \ ({\rm e}^- \ {\rm s}^{-1})$	$K_{\rm m}(\mu {\rm M})$		
WT	19	5.2		
V23D	11	11		
I59E	14	7.5		

[Category 3, 1]

超流動ヘリウム中Rb原子の超微細構造間隔測定に向けた 観測原子数補正システム

三條真^{1,2}, 今村慧^{1,3}, 小林航^{1,2}, 竹内由衣花^{1,2}, 高峰愛子¹, 松尾由賀利^{1,2}, 上野秀樹¹

理研·核分光研¹,法政大学²,岡山大学³

我々は、原子核構造を反映した物理量である核モーメントや核スピンを決定するために、原子核と電子の電磁気的な相互作用に起因する超微細構造及びゼーマン副準位間隔の測定をレーザー核分光法により行っている。しかし、加速器施設により生成される短寿命・低収量の不安定核原子に対してレーザー分光法を適用する場合、高エネルギーイオンビームを高効率で観測領域中に停止させること、バクグラウンドとなるレーザー散乱光を低減させることが必要となる。そこで、高エネルギーイオンビームの停止媒質として超流動へリウム(He II)を用いたレーザー核分光法 OROCHI(Optical RI-atom Observation in Condensed Helium as Ion-catcher)の開発を行っている。

我々のグループでは低収量・不安定核を対象としたオンライン実験に加えて、レーザーアブレーション法を用いて He II 中に供給された安定核の原子核構造研究を目的としたオフライン実験も同時に行っている[1]。これまで2007年に^{85,87}Rb 及び¹³³Cs 原子に対して5桁の精度での超微細構造間隔測定に成功しており、真空中と比較して約0.5%大きい値を示すことが実測された。He 原子はスピンを持たず、分極率も小さいことから導入原子のスピンへの影響は小さいが、超微細構造間隔に対しては1%以下の変化を生じさせることを示している[2]。更に、2016年には133Cs 原子に対して6桁の精度及び確度での超微細構造間隔測定に成功している[3]。しかし、同位体間での原子核内磁化分布の違いにより生じる超微細構造定数の同位体間での差異(超微細構造異常)を議論するには、安定同位体を二つ持つ Rb 原子に対して、少なくとも5桁、理想的には6桁の測定精度及び確度で超微細構造間隔測定を実現しなければならない。故に、超微細構造異常の更なる詳細な議論をするために6桁の測定精度及び確度での超微細構造間隔測定を目指している。測定精度及び確度が上がらない理由の一つに、レーザーアブレーション法による原子供給法に起因した観測光子数の変動がある。そこで、観測光子数の変動を補正するためのシステムを開発し、動作確認実験を行った。

本実験の測定手法であるレーザー・MW 二重共鳴法では、外部磁場によるゼーマン準位の縮退が解 けている状態で、レーザーが円偏光のときにのみスピン偏極が生成される。この状態では、原子からの 蛍光は放出されず、MW 共鳴による超微細構造間の共鳴が起こった時のみ原子からの蛍光が観測され る。そこで、レーザー偏光状態が直線偏光の時には原子供給数に応じた光子数が観測されること利用し て、円偏光状態での光子数を直線偏光状態のときの光子数で補正することで、光子数変動の影響を無 視した測定を行うことができるシステムを構築した。

本システムは、外部電圧によるレーザー偏光状態の高速切り替えが可能な電気光学変調器(EOM) と複数 ch の同時測定が可能な Multi Channel Scaler(MCS)からなる。まず、EOM に円偏光のレーザー 光を入射し、出射後の偏光状態が直線偏光になるように EOM の位置を調整する。この状態で EOM に 電圧を印加すると、外部電圧による偏光状態の切り替えが可能になる。今回は、1 kHz の矩形波電圧を EOM に印可することで、図1上図のような偏光状態の切り替えを行う。次に、MCS により、円偏光状態の 区間(ch.1)、直線偏光状態の区間(ch.2)を同時測定する。このとき、ch.1 では、レーザーは円偏光である ため、超微細構造間の共鳴スペクトルが得られるが、先述の観測光子数の変動が起こるため、図1の右 図のようにベースの揺らぎの上に共鳴スペクトルが乗ったスペクトルとなってしまう。ch.2 では、レーザー は直線偏光であるため、観測領域内の原子数に応じた光子数が観測される。よって、ch.1 は観測光子数 の変動数及び共鳴による光子数の情報を有しており、ch.2 は観測光子数の変動数の情報を有してい る。故に、図1の右図のように ch.1を ch.2 で補正することにより、観測光子数の変動を無視した測定が可 能になると期待される。本システムを用いて He II 中 Rb 原子を対象とした観測光子数補正実験を行っ た。



図1 原子数補正システムの概略

図2に、本実験で得られたスペクトルを示す。 本実験では、観測光子数の補正が正常に動作 しているかを確認するために、三角波で印加磁 場を掃引し、磁場強度0でスピン偏極が崩れた 際に放出される蛍光を測定した。図2上図の ch.1 はレーザーが円偏光状態、ch.2 はレーザ ーが直線偏光状態のときのスペクトルである。図 2 下図は、ch.1 のデータを ch.2 のデータで補正 したスペクトルであり、ベースラインの揺らぎが補 正されていることが確認できる。以上の結果か ら、EOM と MCS を用いた補正システムによる、 観測光子数変動の補正に成功した。今後の展 望として、本システムを実装したセットアップによ る Rb 原子の超微細構造間隔測定を目指す。



図2 補正システムにより取得されたスペクトル

【参考文献】

[1] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. **71**, 1035 (1993). [2] T. Furukawa, Doctoral thesis, Osaka Univ. (2007). [3] K. Imamura, Doctoral thesis, Meiji Univ. (2016).

[Category 3, 2]

超流動ヘリウム中に埋め込まれたAg原子の超微細構造間隔測定に向 けて

小林航^{1,2}, 今村慧^{1,3}, 三條真^{1,2},藤田朋美^{1,4}, 高峰愛子¹, 古川武⁵, 松尾由賀利^{1,2}, 上野秀樹¹

理研·核分光研¹,法政大学²,岡山大学基礎研³,大阪大学⁴,東邦大学⁵

原子核の核構造を反映する物理量である核スピン、核磁気モーメントを決定する手法の一つ に、レーザー核分光法が存在する。レーザー核分光法ではレーザーを使用して、原子核と電子の 電磁的相互作用に起因する超微細構造間隔及びそのゼーマン分離を調べることで、原子核単一状 態の核スピン、核磁気モーメントの決定が可能となる。我々のグループでは、加速器施設でイオ ンビームとして生成される短寿命・低収量な不安定核原子に対し、レーザー核分光法を適用する ため、超流動へリウムを媒質として利用する。超流動へリウムは高密度であるために、高速のイ オンビームをごく狭い領域内へ高効率で停止させることが可能である。超流動へリウム中に停止 した不安定核原子に対して光ポンピング法によりスピン偏極を生成し、レーザー・ラジオ波(RF)/ マイクロ波(MW)二重共鳴法を行うことにより、超微細構造間隔、ゼーマン分裂の測定を行う。 超流動へリウムは停止媒体としてだけではなく、優れた分光環境としても使用される。超流動へ リウム中に原子を導入すると周囲のへリウムとの相互作用によって原子の吸収スペクトルが広 がり、短波長側にシフトすることが報告されている[1]。これによって光ポンピングの際に複数の 準位間の励起を1つの励起光源で励起することが可能となる。また、吸収・放出波長の分離によ り散乱光となるレーザー光と観測対象である原子からのレーザー誘起蛍光(LIF)を分離し、低バッ クグラウンドでの測定が可能となる。

超流動ヘリウム中に原子を導入する方法として、高速イオンビームを使用した導入方法以外に も、レーザーアブレーション法で安定同位体を導入する手法が存在する。この手法によって導入 された原子は、高速イオンビーム使用時の原子と同様に分光することができる。アブレーション 法を用いた分光実験は加速器実験のオフライン試験として重要であるとともに、超流動ヘリウム 中の原子は原子物理学的にも面白い性質、すなわち孤立原子とは異なる性質を示すという点でも 重要である。これまで、超流動ヘリウム環境におけるアルカリ原子の分光が行われてきた。2007 年には、Rb 及び Cs 原子に対し、超微細構造間隔異常を求め得る 5 桁の精度で超微細構造間隔の

測定に成功し、真空中と比べ約 0.5%程度変化する ことが確認されている[2]。一方で、2015 年にはア ルカリ様原子の Au のシフト量はアルカリ原子に 比べて小さく、0.3%程度であることが報告された [3]。これは内殻電子である d, f 電子の存在の影響 が示唆されている。そこで Au と同族であり、安 定同位体を 2 つ持つ Ag の超微細構造間隔を測定 することで、Ag でも同様な影響があるか確かめる こと、また Rb 以外の原子で超微細構造間隔異常 を求めることを目指し、分光法の適用を試みた。



オフライン実験では、超流動ヘリウム中に原子を供給する際に、2本のレーザーを使用する(図 1)。まず超流動ヘリウム液面の上方に設置された金属サンプルに対して1本目のレーザー(アブレ ーション用レーザー)を照射し、アブレーションを行う。この生成物の中で超流動ヘリウム中に 侵入可能であるクラスターを2本目のレーザー(解離用レーザー)で、原子へ解離させる。Rb、Cs、 Auの実験時はアブレーション用レーザーにNd; YAG レーザーの第2高調波(波長: 532 nm,繰り 返し: 10 Hz, パルス幅:8 ns, パワー:~5 mJ)を使用し、解離用レーザーにフェムト秒パルスレーザ ー(波長: 800 nm,繰り返し: 500 Hz, パルス幅:~120 fs, パワー:~200 µJ)を使用することで、解離時 に発生するプラズマ発光を観測し、原子供給に成功している。このため Ag 原子にも同様に2本 のレーザーを使用し原子供給を試みたが、解離用レーザー照射時のプラズマが観測されず、従来 のレーザーを使用した方法では Ag 原子を超流動へリウム内に供給することが困難であるという 問題が生じていた[4]。

超流動ヘリウム液滴中で行われた実験においてAgクラスターには800 nm付近にほとんど吸収 はなく、330-360 nm 付近に吸収があることが報告されている[5]。そこで、解離用レーザーに Nd:YAG レーザーの第3高調波(波長:355 nm,繰り返し:20 Hz,パルス幅:5 ns,パワー:>8 mJ)を 使用し、原子供給を試みた。この結果、解離によるプラズマを観測し、超流動ヘリウム内に Ag 原子を供給することに成功した。これまでは尖頭値の高いレーザーを解離用レーザーとして使用 すれば、原子供給が可能であると考えられていたが、この実験から超流動ヘリウム中へ原子を供 給するためには、超流動ヘリウム中クラスターの吸収波長に合わせたレーザーの使用を検討する 必要があることが明らかとなった。

次に、超流動ヘリウム中に導入された原子に対して、円偏光レーザーを照射することでスピン 偏極を生成した。ポンピング用レーザーとして、Nd: YVO4 レーザーの第4高調波(波長: 335.5 nm, 繰り返し: 20 kHz, パルス幅: 25 ns, パワー: ~1.5µJ)を使用し、スピン偏極用磁場を 0-12 G で掃引 することで信号強度の変化を観測した。この結果、0 G の時は偏極しないため強い LIF を観測し、 磁場が強くなると LIF 強度が減少したので、超流動ヘリウム中 Ag 原子のスピン偏極生成に成功 したことを確認した。

更に、磁場を 0-12 G で掃引しつつ Ag 原 子に対して RF(10 MHz)を照射し、レーザ ー・RF 二重共鳴を行った。この結果を図 2 に示す。0 G において無偏極ビーク、また 10 MHz で共鳴する磁場(7 G)の時にピーク が現れ、スピン偏極に成功していること、 レーザー・RF 二重共鳴に成功しているこ とが確認できた。

今後は、超流動ヘリウム中 Ag 原子に対 してレーザー・MW 二重共鳴を行い、超微 細構造間隔の測定を目指し、ひいては超微 細構造異常の導出を目論む。



【参考文献】

[1] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. **71**, 1035 (1993). [2] T. Furukawa, Doctoral thesis, Osaka Univ. (2007). [3] T. Fujita *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. **47**, 212 (2014). [4] T. Fujita *et al.*, RIKEN Accel. Prog. Rep. **50**, 196 (2017). [5] E. Loginov *et al.*, Phys. Rev. Lett. **106**, 233401 (2011).

[Category 3]

Superconducting proximity effects in the heterostructure of Nb(110)/RE(0002) (RE=Gd, Tb, Dy and Ho)

H. Yamazaki

Nuclear Spectroscopy Laboratory, RIKEN

The properties of artificially fabricated superconductor/ferromagnet (SC/FM) heterostructures have been studied intensively during the last two decades, in view of practical applications such as superconducting spintronics. The interest of these systems lies in the possibility of mixing superconducting and ferromagnetic correlations in a controlled way. In particular, the proximity effect allows Cooper pairs to penetrate from SC into FM, where they experience a large exchange field. It is predicted that the superconducting order parameter decays in FM and acquires a periodic oscillation (in position) originally predicted by Fulde, Ferrel, Larkin, and Ovchinnikov in the context of bulk ferromagnetic SCs [1, 2]. Predictions that Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) oscillations, or rather FFLO-like oscillations, occur in the superconducting order parameter [1, 2] were confirmed spectacularly by experiments on SC/FM/SC trilayers, in which the superconducting proximity effect drives a superconducting order with oscillating $(0-\pi)$ phase within the FM layer [3, 4]. For SC/FM bilayers, though the transitions between 0 and π phases are impossible, the order parameter oscillations in FM induce a nonmonotonic dependence of the superconducting transition temperature (T_c) on the thickness of the FM layer. This is due to the commensurability effect between the FFLO-like oscillation period and the thickness of the FM layer [3].

We present a systematic study of Nb/RE bilayers for $10 \le t_{RE} \le 20$ nm (t_{RE} : the RE-layer thickness), where RE stands for Gd, Tb, Dy and Ho, i.e. the first four heavy rare-earth (RE) elements in the periodic table. The thickness of the Nb layer (40.0 nm) was chosen to be of the same order as the superconducting coherence length ~41 nm in bulk Nb at 0 K [5]. The element Nb is a superconducting metal with $T_c=9.2$ K in bulk, while the heavy rare-earths from Gd to Tm, including the above four elements, are known to exhibit rich magnetic phases at low temperatures [6]. A particular focus of interest in this work is the dependence of T_c on t_{RE} . We investigate the existence of oscillations in $T_c(t_{RE})$, T_c as a function of t_{RE} , due to factors such as the FFLO-like oscillations, the magnetic structures in REs, and the finite-size effects in the RE layer. We also expect that the spin-triplet pairing components are generated besides the intrinsic spin-singlet pairs in the Nb/RE heterostructures.

A series of Nb(110)/RE(0002) bilayers (RE=Gd, Tb, Dy and Ho) were prepared using a molecular-beam-epitaxy (MBE) machine (Eiko Co., Japan). In order to make a single-crystal layer of the RE metal with its *c*-axis perpendicular to the sample plane, we used the epitaxial growth of the Al₂O₃(11 $\overline{2}$ 0)/Nb(110)/RE(0002) structure [7-9]. During the sample growth, RHEED patterns were measured for the surface of each layer. *Ex situ* structural characterization was performed at room temperature by X-ray diffraction measurements with Cu Ka radiation. We comprehensively characterize the structure of the RE layers: when compared with bulk RE, the RE(0002) layers on Nb(110) are

compressed by approximately 0.5% in the directions parallel to the *c*-plane, while their *c*-axis lattice parameter is concomitantly elongated by less than 0.4%, because of a persisting misfit strain at the interface. An average-sized single-crystal domain in the RE layer can be approximated as a cylinder that has a diameter of the order of 10 nm (parallel to the surface) and a height of t_{RE} (perpendicular to the surface).

Magnetization measurements were carried out to confirm the magnetic phases of the RE layers and of each bilayer measure the $T_{\rm c}$ using superconducting quantum interference device magnetometer (Ouantum Design MPMSXL). Typical temperature dependence of the normalized magnetic susceptibility $\chi_n = \chi/|\chi_{(1.8 \text{ K})}|$ is shown for each Nb/RE in the insets of Fig. 1(a)-(d), where $\chi_{(1.8)}$ _{K)} is the susceptibility at 1.8 K. For all the samples, a clear indication of superconductivity can be seen in the diamagnetic response below the onset temperature T_c^{on} . In this report, $T_c^{50\%}$ is defined as the temperature at which χ has a 50% value of $\chi_{(1.8)}$ _{K)}. The dependence of $T_{\rm c}$ s ($T_{\rm c}^{\rm on}$ and $T_{\rm c}^{50\%}$) on $t_{\rm RE}$ is summarized in Fig. 1(a)-(d). The Nb/Gd [Fig. 1(a)] and Nb/Tb [Fig. 1(b)] bilayers show an overall



Fig. 1 Superconducting transition temperature T_c : T_c^{on} (circles) and $T_c^{50\%}$ (triangles), as a function of the thickness of RE layer. Inset: Typical temperature dependence of magnetic susceptibility at H=0.2 Oe.

decrease in T_c as t_{RE} increases. The fitting results of the expression $T_c=T_c^0 \exp(-t_{RE}/\xi)$ to the experimental data are indicated by solid and dotted curves. The long-range variations in T_c shown in Fig. 1 are not only due to the fluctuations induced by experimental errors, but also to the superposition of a set of oscillations having different periods, which are specific to each RE. Similar types of long-range *multiple* oscillations in T_c were observed in Nb/Ho/Cu trilayers [10] as a function of the Ho layer thickness, and the results were explained by the presence of both singlet and triplet pair correlations in a clean system.

REFERENCES

- [1] P. Fulde and A. Ferrel, Phys. Rev. 135, A550 (1964).
- [2] A. Larkin and Y. Ovchinnikov, Sov. Phys. JETP 20, 762 (1965).
- [3] For a review, see A. I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. 77, 935 (2005).
- [4] For a review, see F. S. Bergeret, A. F. Volkov, and K. B. Efetov, Rev. Mod. Phys. 77, 1321 (2005).
- [5] H. W. Weber, E. Seidl, C. Laa, E. Schachinger, M. Prohammer, A. Junod, and D. Eckert, Phys. Rev. B 44, 7585 (1991).
- [6] For a review, see S. K. Sinha, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 1, edited by K. A. Gschneidner and L. Eyring (North-Holland, Amsterdam, 1978), P. 489.
- [7] J. Kwo, M. Hong, and S. Nakahara, Appl. Phys. Lett. 49, 319 (1986).
- [8] H. Yamazaki, Y. Tanaka, and K. Katsumata, J. Phys.: Condens. Matter 10, L283 (1998).
- [9] H. Yamazaki, Y. Tanaka, M. Matsuda, K. Katsumata, and M. Reehuis, physica status solidi (b) 228, 741 (2001).
- [10] F. Chiodi, J. D. S. Witt, R. G. J. Smits, L. Qu, Gábor B. Halász, C. -T. Wu, O. T. Valls, K. Halterman, J. W. A. Robinson, and M. G. Blamire, EPL, **101** 37002 (2013).

[Category 3]

Periodicity analysis of the superconducting proximity effects in the Nb(110)/RE(0002) heterostructures (RE=Gd, Tb, Dy and Ho)

H. Yamazaki

Nuclear Spectroscopy Laboratory, RIKEN

We present the results of periodicity analysis on the $T_c(t_{RE})$ data obtained for Nb/RE (RE=Gd, Tb, Dy and Ho) heterostructures, where T_c is the superconducting transition temperature and t_{RE} the thickness of the RE layer. We carried out the analysis using a quantitative fast Fourier transform (FFT) method. The maximum entropy method (MEM) was also applied to the $T_c(t_{RE})$ data, and the reliability and validity of the FFT analysis are examined.

The calculation results of the FFT analysis are shown in Fig. 1. The interval in $t_{\rm RE}$ is 0.4 nm(= $\Delta t_{\rm RE}$), and the horizontal scaling in Fig. 1 represents $n/(N\Delta t_{\rm RE})$, where N is the number of data. White and black bars are for $T_{\rm c}^{\rm on}(t_{\rm RE})$ and $T_{\rm c}^{50\%}(t_{\rm RE})$, respectively. The results of the FFT analysis are summarized in Fig. 2. A peak at n=n' in the power spectrum (Fig. 1) corresponds to an oscillation period of $\lambda = (N\Delta t_{\rm RE})/n'$ in Fig. 2. Except for the longest period (~3.5 nm) of Gd, two types of variations are identified in Fig. 2. We refer to the longer periods as λ_L (λ_L >1 nm) and the shorter ones as λ_S $(\lambda_{s} \sim 1 \text{ nm})$. The results of the MEM analysis (for a lag of 40% of N) are also shown in Fig. 2. The MEM calculations were carried out in a frequency range up to the Nyquist frequency $f_{\rm N}=1/(2\Delta t_{\rm RE})$. The results of the FFT analysis (bars), especially $\lambda_L s$ and $\lambda_S s$, are well reproduced by those of MEM (circles and triangles). Taking the characteristics of FFT and MEM into consideration, we come to a conclusion that the results of FFT are confirmed by those of MEM.

Figure 3 shows the summary of the periodic analysis and the literature data. The results of FFT are the same as those in Fig. 2. The open square indicates an oscillation period (1.35 nm) for Nb/Gd multilayers [1], and the hatched rectangle shows a range of "the ferromagnetic coherence length ξ_{M} " (2.1-3.2 nm) for Nb/Ho/Cu structure [2]. When the helical spin-modulation period (3.4 nm; closed square in Fig. 3) in Ho is taken into account, we



Fig. 1 Power spectra of the $T_{c}(t_{RE})$ data as results of applying the FFT.



Fig. 2 The results of FFT (bars) and MEM (circles and triangles) for the $T_c^{\text{on}}(t_{\text{RE}})$ and $T_c^{50\%}(t_{\text{RE}})$ data.

can explain the broad distribution of λ_L for Nb/Ho as an overlapping profile of the two peaks. According to the picture of the RKKY interaction, the local exchange interaction between the conduction electrons and the 4*f* moments of the RE ions scales linearly with the 4*f spin* moment. The spatial period of the FFLO-like oscillation, λ_{FFLO} , is therefore expected to show an increase from Gd to Ho, as long as the relation $\lambda_{FFLO} \propto v_F/E_{ex}$ holds (the quasiclassical result in the case of clean FMs [3]). In Fig. 3, we actually recognize an increase of λ_L from Gd to Dy. A least-squares straight-line fitting (shown as a broken line) is applied to the data, the line successfully reproduces the element dependence of λ_L from Gd to Dy. We notice that the extrapolated value (2.45 nm) at Ho is close to the periods of



Fig. 3 Summary of the periodic analysis for the Nb/RE bilayers. Literature data are also shown for Gd and Ho.

2.73 and 2.67 nm obtained by MEM on the $T_c(t_{Ho})$ data (see Fig. 2). The values of the period λ_{FFLO} , which were estimated from the broken line, are 1.42, 1.76 and 2.11 nm for Gd, Tb and Dy, respectively. The extrapolated value at Ho gives 2.45 nm.

A possible explanation for $\lambda_{\rm S}$ would be found in the formation of the quantum well states (QWSs). In general, resonance of QWS occurs when a film thickness fits to an integer multiple of $\lambda_{\rm F}/2$ ($\lambda_{\rm F}$: Fermi wavelength). We emphasize that there is little information on the experimental $\lambda_{\rm F}$ values for REs. We tried calculating $\lambda_{\rm F}/2$ from the experimentally estimated $\lambda_{\rm FFLO}$ (the broken line in Fig. 3) and the literature data of the effective exchange energy $E_{\rm ex}$ [4], using $\lambda_{\rm FFLO}=\pi\hbar v_{\rm F}/2E_{\rm ex}$ [eq. (1)], where $v_{\rm F}=2\pi\hbar/m\lambda_{\rm F}$ (*m*: electron mass). Using eq. (1), the Fermi velocities $v_{\rm F}$ are calculated; and for $m=9.11\times10^{-31}$ kg (= $m_{\rm e}$; bare electron mass), the resulting $\lambda_{\rm F}/2$ values are 0.291 (Gd), 0.251 (Tb), 0.273 (Dy) and 0.268 (Ho) nm. In our experiments, however, because of the discrete sampling for $t_{\rm RE}$ every 0.4 nm, these values should be modified due to the effect of *aliasing*. In Fig.3, the apparent values created by aliasing are indicated as open circles, which show good coincidence with the shorter oscillation-periods $\lambda_{\rm S}$ obtained in the FFT analysis. A possible simple explanation of $\lambda_{\rm S}$ is consequently the formation of QWSs in the RE layers, but it is still an open question why we can use the bare electron mass $m_{\rm e}$ for the electrons in REs. The effective mass of electrons in condensed matter is typically different from $m_{\rm e}$ due to the electron-phonon coupling and/or to the interaction with the spin waves.

In summary, two kinds of oscillation periods: λ_{FFLO} and $\lambda_F/2$, were identified in $T_c(t_{RE})$. The former is due to the superconducting order-parameter oscillations and the latter most likely to the quantum well states, in the RE layers.

REFERENCES

[1] J. S. Jiang et al., Phys. Rev. Lett 74, 314 (1995).

- [2] F. Chiodi et al., EPL, 101 37002 (2013).
- [3] For a review, see A. I. Buzdin, Rev. Mod. Phys. 77, 935 (2005).
- [4] C. Schüßler-Langeheine et al., Phys. Rev. Lett. 84, 5624 (2000).

[Category 3]

超流動ヘリウム中アルカリ原子周囲に形成された バブルの緩和時間測定

竹内由衣花^{1,3},三條真^{1,3},小林航^{1,3},倉持光²,高峰愛子¹, 松尾由賀利^{1,3},善甫康成³,田原太平²,上野秀樹¹

理研·核分光研究室¹,理研·田原分子分光研究室²,法政大学³

核分光研究室 OROCHI グループでは、超流動ヘリウム(He II)中に導入した原子を対象とした核分光 法の開発研究を行っている。加速器から導入したイオンビームの中性化・停止媒体として、また導入原 子の分光環境として、He II は大きな利点をもたらしている。そして、後者の利点については、導入原子 の周囲にバブル状の真空領域(原子バブル)が形成されるという He II の特性が大きく関わっている。

分極率が小さく閉殻の原子であるヘリウムは、他の中性原子との近距離相互作用の大部分が交換 (Pauli) 斥力であり、その他の引力はほとんど無視できる。そのため、液体ヘリウム中に原子を導入する と、その周囲にバブル状の真空領域を形成する。これは原子バブルと呼ばれ、導入原子の種類にもよる が、基底状態においては半径数~10Åほどの大きさである。そして、原子の電子軌道は、励起・脱励起と いったエネルギー遷移によって変化するため、He II 中では軌道の変形に伴って原子バブルも変形する と考えられている[1,2]。この変形に要する時間は数 ps 程度であると推測されているが、これまでに原子 バブルの緩和時間を実時間で測定した研究例は存在しない。そこで、同研究所内の田原分子分光研究 室と共同研究を行い、当研究室の He II 中のレーザー分光技術と、田原分子分光研究の超高速分光技 術を組み合わせることにより、これまで観測することのできなかった原子バブル変形の時間的ダイナミク スを明らかにする、という分野を横断する新たな研究を行うこととなった。

He II 中、すなわち原子バブル中の原子を励起すると、数十 ns の自然放出寿命を迎えて脱励起に至るまでに、図1,2のような変形過程を辿ると考えられている。図2における Rg, Re は それぞれ基底・励起状態での安定状態におけるバブルの半 径である。原子の吸収・放出過程では Frank-Condon 原理が 成立するため、これらの遷移の前後ではバブルの半径が保存 される。従ってこれらのごく短時間での遷移の後に、導入原子 の電子軌道に沿って、ある時間を要してバブルが変形(緩和) する。

これらの変形過程により、He II 中では導入原子の吸収・放 出スペクトルが異なる幅でシフトする[3]。これが前述した分光 環境としての利点である。真空中ではスペクトルが同一である ため、放出光を観測するときに励起光が散乱光となりノイズと して観測されてしまうが、He II 中ではこれらが数 nm シフトする ため、モノクロメーターを用いた波長選別によりバックグラウン ドを減らすことができる利点となる。図2の太線で示した吸収・





放出過程はこれまでの観測から導かれた自然放出サイクルであるが、励起されてから安定状態に至るま での緩和過程においても、放出が起こっていると考えられる。よって、励起直後から自然放出が起こるま での、変形過程における放出光の波長変化を時間追跡できれば、バブル変形に要する時間、即ち緩和 時間を観測できる。本研究では励起状態における緩和時間を対象として、高時間分解能を持つ検出系 を用いた実験を行う。

実験は、原子の導入にレーザーアブレーションを用いた Offline 環境で行う。Offline で用いるクライオ スタットでは、ヘリウム槽上部に設置されたガラスセルへ汲み上げられた He II 中に、二段階のアブレー ションによって原子の供給を行う。これまでに我々は、加速器を用いないこの手法と装置を用いて、光ポ ンピング法と二重共鳴法を用いたアルカリ金属及び 11 族原子のエネルギー構造研究、および OROCHI 法の開発研究を行ってきた[4-6]。本研究では、その中から既によく研究が行われており、さらにシフト幅 も広く観測が容易である Rb を対象原子とした。実験では、このクライオスタットに二本のアブレーションレ ーザー、および原子の励起用レーザーを照射し、また検出系には Time-to-Amplitude Converter (TAC) と呼ばれる装置を用い、時間相関単一光子計数法 (TCSPC)によって蛍光の観測を行う。

また、原子バブルの緩和によるエネルギー変化量の推定のために、Gaussian 09 を用いた原子バブル の計算も行っている。ヘリウム原子 14 個が形成する原子バブルのエネルギーを計算したところ、バブル 半径の広がりとシフトを導出することができた(図4)。なお、本計算では密度汎関数法の APF、基底関数 には pseudopotential の Def2TZVPP を用いた。この他にも、バブル形成 He 個数の増加による影響の導 出や、Cs など他の原子を用いた場合のシミュレーションも行っている。

今後は、TCSPC での実験を達成し、実測結果と理論計算の結果を比較しながら、原子バブル変形のメ カニズムを考察していく。また、TAC よりも高い時間分解能を持つストリークカメラなどを用いた更なる詳 細な実験についても検討している。引き続き、超高速分光法を用いた原子バブルの緩和時間観測を進 めていき、He II 中における原子周囲のダイナミクスの解明を目指す。



【参考文献】

[1] M. Takami, 分光研究, 45, 222 (1996). [2] 藪崎努 『レーザー光による原子物理』 岩波書店 (2007).
[3] Y. Takahashi, K. Sano, T. Kinoshita, and T. Yabuzaki, Phys. Rev. Lett. 71, 1035 (1993).

[4] T. Furukawa et al., Hyperfine Interact. 196, 191 (2010). [5] T. Furukawa et al., Physica E 43, 843 (2011).

[6] K. Imamura, Doctor Thesis, Meiji Univ. (2015)

[Category 3, 1] Heterogeneity: Molecular ions in superfluid helium droplets A. Iguchi^{1,2}, S. Kuma¹, T Azuma¹ ¹AMO Physics Laboratory, RIKEN, ²School of Science, Kitasato University

Helium droplets are nano-scale, superfluid clusters of liquid helium at a temperature of 0.4 K. Their capability of capturing atomic and molecular impurities enables us to study the atomic/molecular scale interactions of matter and superfluid. Since helium droplets are produced in a molecular beam, various established experimental techniques of laser spectroscopy and mass spectrometry are applicable to this system. The impurity captured by the droplet is rapidly cooled to the droplet temperature of 0.4 K in the time sale of microseconds. At this low temperature, the impurity molecule is in the ground state of their vibrational motions and a very limited number of the rotational states are populated. Due to superfluidity of helium droplets, the impurity molecule behaves as a free rotator like in the gas phase, but with modified moments of inertia for the rotational motion. The perturbation to the impurity by superfluid helium is thus observed most clearly in the rotational spectra. In this study, we apply the helium droplet technique to molecular ions to explore the microscopic interface between the impurity and the superfluid in this highly heterogenetic system. The control of a helium droplet beam by electrostatic fields allows the slow temperature change of the droplet over seconds by injecting into our cryogenic ion storage ring RICE. Our droplet source is operating with the optimized setup for this study, and the photoionization experiment of pre-captured neutral molecules is being performed.



Figure 1 (a) Schematic of the helium droplet setup (a, left) and the droplet size depending the valve temperature.

1. Helium droplet source

The helium droplet beam was produced by expanding a high-pressure, low-temperature He gas into vacuum through a pulsed nozzle. The pulsed nozzle was a commercially available solenoid valve (Series 9, General Valve) operated by a pulse driver (IOTA-ONE). Its low temperature operation was optimized by modifying the channel shape [1]. The droplet beam thus produced passed through a skimmer into the main chamber where the pick-up cell and ionization/detection setup are equipped as shown in Fig. 1 (a). We prepared a vapor of phthalocyanine in the pick-up cell by a heater system. The phthalocyanine molecule captured by the droplet was successfully detected by laser induced fluorescence (LIF), that is, laser excitation of its electronic transition and detection of the following fluorescence. The embedded phthalocyanine was confirmed to be cooled down vibrationally to the ground state and rotational temperature was also below 1 K. The droplet beam was monitored by a quadrupole mass spectrometer at the downstream. In the study described here, we controlled the droplet nozzle temperature to 13 K at a stagnation pressure of 2 MPa, which corresponds to an average droplet size of 10^6 He atoms/droplet and a dimeter of 50 nm (Fig. 1 (b)).

2. Photoionization

For ion preparation in helium droplet, we adopted photoionization of pre-captured neutral molecules, because the direct pick up of molecular ions has a difficulty to prepare a large number of bare ions in the pick-up stage. Photoionization requires the photon energy larger than the ionization potential. To improve the photoionization efficiency, we utilized the resonance-enhanced two-photon ionization (R2PI) method. The first (resonant) photon was produced by a tunable nanosecond OPO laser in the visible range (Sunlite EX OPO, Continuum) whose wavelength was set to 663 nm of the $S_1 \leftarrow S_0$ electronic transition. The second (ionization) photon at 266 nm was generated by a BBO crystal as SHG of a 532-nm output of a nanosecond Nd:YAG laser (GCR, Spectra-Physics). By optimizing the SHG setup, we achieved a high conversion efficiency of 40%. The two laser lines were combined by a dispersion prism to introduce them into the photoionization region of the chamber with the same timing. Stray lights were minimized by placing light baffles in the laser path. The photoionization was analyzed by a secondary electron multiplier (channeltron) (Fig. 2). The input aperture of the channeltron was aligned to the droplet beam perpendicularly. The photoionization process in the droplet generates a photoelectron flying away and a molecular cation in the droplet. Due to the large mass of the droplet containing the ion, the efficiency of secondary electrons is quite low in the channeltron. Therefore, we added a Daly dynode, which efficiently emits secondary electrons even for large masses. This ion detection setup is under test with a feedback from ion optics simulations.



Figure 2 Main chamber equipped with laser ports and a channeltron.

References

[1] S. Kuma and T. Azuma, Cryogenics 88, 78 (2017).

[Category 4]

Molecular mechanism of charge inversion revealed by polar orientation of interfacial water molecules: A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study.

Matthew M. Sartin, Woongmo Sung, Satoshi Nihonyanagi and Tahei Tahara Molecular spectroscopy laboratory, RIKEN

"Charge inversion" is a phenomenon in which multivalent counter ions overcompensate for interfacial charges and invert the sign of the net charge near a surface. This phenomenon is believed to be relevant to biologically important processes such as DNA condensation, and hence it has attracted much attention. Although prior experimental and theoretical studies provided important information about the ion distribution near charged interfaces, there is almost no information about the hydration structure at the interface and the orientations of interfacial water molecules upon charge inversion. For this pupose, heterodyne-detected vibrational sum frequency generation (HD-VSFG) spectroscopy, which we developed previously, is ideally useful because it can directly determine the up/down orientation as well as hydrogen-bond strength of interfacial water molecules [1-2].

In the present work, we use HD-VSFG to determine the structure and orientation of water at negatively-charged interfaces in the presence of trivalent La³⁺ ions, as well as that of monovalent Na⁺ ions which serve as a control [3]. Two different monolayers of lipid and surfactant, namely, DMPA (Figure 1a) and SOS (Figure 1b) were used to clarify the effect of headgroup specificity on charge inversion. DMPA is a prototypical phospholipid with a phosphatidate headgroup, which is abundant in biological membranes. SOS is a surfactant with a



Figure Chemical structures of (a) DMPA: 1,2-dimiristoyl-sn-glycero-3-phosphatidic acid and (b) SOS: sodium octadecylsulfate.

sulfate headgroup, which is a common headgroup in synthetic detergents.

We first measured second order nonlinear susceptibility ($\chi^{(2)}$) spectra of each interfaces using HD-VSFG spectroscopy. Then the intensities of the imaginary part of $\chi^{(2)}$ signals (Im $\chi^{(2)}$) are integrated between 3100 and 3300 cm⁻¹, which corresponds to OH stretch vibration of hydrogen bonded water. The integrated OH-band intensities are plotted against the ionic strengths of the aqueous NaCl and LaCl₃ sub-phases for the DMPA and SOS interfaces as shown in Figure 2. For all the interfaces, the OH band intensity is largest at the lowest salt concentration examined. For charged interfaces, water molecules not only at the interface but also in the electric double layer (EDL) can be oriented along the electric field and this orientation of water makes $\chi^{(2)}$ signal large [4]. For NaCl solutions, the integrated OH-band intensity shows the same concentration-dependence for SOS and DMPA. This simple and non-headgroup-specific decrease in the OH band intensity in mM concentration range can be attributed to the screening of surface electric field, which reduces the number/degree of oriented water in EDL. However, the response to LaCl₃ is clearly different for the two monolayer interfaces. The OH-band intensity at the DMPA monolayer / H_2O solution interface changes its sign at concentrations above 5 μ M La³⁺ (= 30 mM in ionic strength). This sign inversion indicates that orientation of water changes from H-up to H-down, which is considered the signature of charge inversion at the interface. For SOS, although the integrated OH-band intensity does not become negative, it decreases with increasing LaCl₃ concentration and approaches 0 at much lower ionic strength than it does for NaCl. Further experiments with isotopically diluted water indicated that at the SOS/HOD interface the OH band in the lower frequency side becomes negative while the higher frequency side remains

positive. This implies that a part of interfacial water change the orientation from H-up to H-down but the other part of interfacial water remains H-up orientation.

Based on these observations described above, we derived interfacial model as depicted in Figure 3. For the DMPA monolayer (Figure 3a), the phosphate moiety forms a contact ion pair with La³⁺ ions, and the adsorbed La³⁺ ions overcompensate for the negative surface charge, creating a net positive electric field below the La³⁺ layer. The water molecules under the DMPA / La³⁺ interface are H-down oriented in average due to the net positive electric field, which gives rise to the negative OH band of the H-bonded water. For the SOS monolayer (Figure 3b), on the other hand, the sulfate headgroup is strongly hydrated and does not form a contact ion pair with the La³⁺ ion. In this case, the water molecules near the sulfate headgroup are still H-up oriented. Nevertheless, the water molecules below the adsorbed La³⁺ layer seems slightly H-down oriented.



Figure 2 Ionic strength dependence of the integrated intensity of the $\text{Im}\chi^{(2)}$ signal in the OH stretch region of 3100-3300 cm⁻¹ at the surfactant/H₂O solution interface. (green: DMPA/NaCl; dark yellow: SOS/NaCl, blue: DMPA/ LaCl₃; red: SOS/LaCl₃.)



Figure 3 Sketches of (a) DMPA / La³⁺ and (b) SOS / La³⁺ interfaces. Possible variations of electro-chemical potential (ϕ) of these interfaces are shown in the right-hand side.

References

[1] Nihonyanagi, S.; Mondal, J. A.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. Ann. Rev. Phys. Chem. 64 (2013) 579. [2]
Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. Chem. Rev. 117 (2017) 10665. [3] Sartin, M. M.; Sung, W.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. J. Chem. Phys. 149 (2018) 024703. [4] Urashima, S.-h.; Myalitsin, A.; Nihonyanagi, S.; Tahara, T. J.
Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 4109.

[Category 4, 1]

Fabrication of sharp gold tips by three-electrode electrochemical etching

Bo Yang, Emiko Kazuma, Yasuyuki Yokota, and Yousoo Kim Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

Au tips have been used for a variety of local spectroscopies such as scanning tunneling microscopy (STM), tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), electrochemical STM, because Au exhibits strong localized surface plasmon resonance (LSPR). In addition, Au has higher chemical stability than other metals exhibiting LSPR such as alkali metals, silver, and copper in air or an aqueous environment.

Several methods to fabricate Au tips have been developed over decades. Electrochemical etching, in which a metal wire is anodically dissolved in an electrolyte, is widely used^{1, 2} because of its low cost and easy operation. In previous studies, a two-electrode electrochemical system consisting of a working electrode (WE) and a counter electrode (CE) has been applied to produce Au tips (Fig. 1a).



Figure 1 Schematic illustrations of (a) two- and (b) three-electrode electrochemical etching systems for fabricating Au tips. (Ref. 3)

However, etching conditions vary largely according to the electrochemical systems. In addition, although the plasmon resonance wavelength and intensity strongly depend on the tip shape, the relationship between the tip shape and etching parameters has not yet been well clarified. In other words, the conventional methods using the two-electrode electrochemical etching system have problems in terms of controllability and reproducibility.

In this study, we applied a three-electrode electrochemical etching system consisting of a WE, CE, and a reference electrode (RE) to fabricate Au tips for the first time (Fig. 1b).³ The Au tips were prepared in a KCl solution by etching the Au wires at a constant anodic potential, which was precisely controlled against the potential of the RE. The sharpness of the tips was well controlled and reproduced by controlling the applied potential.

Electrochemical reactions on the Au wire were analyzed using the CV measurements (Fig. 2). The onset potential of oxidation was 0.83 V and the anodic current increased nearly linearly until 1.3 V. The onset potential nearly corresponds to the reported value of the reaction: Au + 4Cl⁻ \rightarrow AuCl + 3e^{-,4} Therefore, the Au wire is dissolved in the KCl solution in the anodic potential range between ~0.83 and ~1.3 V (Figs. a–c). In contrast, the decrease in the anodic current at >1.34 V (Fig. 2d) resulted from competitive reactions between the dissolution of Au and the formation of Au oxides which act as a passivation layer to inhibit the dissolution process. In addition, a sudden drop observed at ~1.45 V (Fig. 2e) was attributed to the surface



Figure 2 CV curves of an Au wire of 0.25 mm in diameter obtained in the 2.79 mol/L KCl aqueous solution in the potential region between -0.4 and (a) 1.1, (b) 1.2, (c) 1.3, (d) 1.4, and (e) 1.5 V, respectively. The CV curves were successively obtained from (a–e) with the same Au wire. The sweep rate was 1 V/s. (Ref. 3)

of the Au wire being fully covered with the oxide film.

The Au tips were prepared by applying a constant potential. The etching reaction of Au occurred under applied potentials at 1.1–1.4 V. Notably, only the dissolution reaction is induced at ≤ 1.3 V; however, both the dissolution and oxide formation reactions occur at 1.4 V. Figure 3 shows typical FE-SEM images of the fabricated Au tips. The whole shape of the Au tips depends on the applied potential. The length of the etched part became shorter as the applied potential increased from 1.1 to 1.4 V, and the shape of the wire did not change at 1.5 V. The LSPR properties of plasmonic tips are evaluated by the radius of curvature (*R*) and the cone angle (θ). Figure 4 shows the applied potential dependence of the average values of *R* and θ from six Au tips. The average value of *R* of the Au tips is well-controlled by the applied potential and the sharpest tips were prepared at 1.3 V [*R* = (16 ± 3) nm]. On the other hand, the average values of θ are almost constant and thus are not controlled by the applied potential.





Figure 3 FE-SEM images of the Au tips fabricated under different applied potentials. (a,f) 1.1, (b,g) 1.2, (c,h) 1.3, (d,i) 1.4, and (e) 1.5 V. (a–e) Low- and (f–i) high-magnification images. (Ref. 3)

Figure 4 Applied potential dependence of the averaged values of *R* and θ . Each point is averaged from six Au tips. (Ref. 3)

Good controllability of the tip shape is mainly based on the high stability of the etching system, leading to good reproducibility of the etching process. The stability of the electrochemical etching conditions was examined by linear sweep voltammetry (LSV) measurements, comparing the three-electrode to the conventional two-electrode electrochemical etching systems. In the three-electrode electrochemical etching system, the LSV curves were nearly identical even after the preparation of nine tips. In contrast, the LSV curves gradually changed for the two-electrode electrochemical etching system. Thus, the weak point of the two-electrode system is the fluctuation of the electrochemical potential, causing instability in the etching condition. In other words, the preparation of the Au tips using the two-electrode electrochemical etching system has a critical problem regarding both stability and reproducibility, which diminishes the controllability of the tip shape. In contrast, the three-electrode electrochemical etching system exhibits high stability, leading to good reproducibility because the electrochemical potential is well-controlled against the RE.

In conclusion, Au tips fabricated using a three-electrode electrochemical etching system exhibit high reproducibility and controllability. The curvature of the radius was controlled by the applied potential. Electrochemical analysis showed that the stability of the three-electrode electrochemical etching system is much higher than that of the conventional two-electrode electrochemical etching system. The Au tips with the sharpness obtained at 1.3 V would be applicable not only as STM tips with high stability but also as probes exhibiting strong field enhancement of the LSPR.

[References] 1) B. Ren *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 837–841 (2004). 2) C. Lee *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 40810 (2017). 3) B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* **122**, 16950 (2018). 4) S. Ye *et al.*, J. Electrochem. Soc. **145**, 1614 (1998).

[Category 4, 1]

Development of Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Systematic Assessment of Benzenethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) as a Standard Sample

Yasuyuki Yokota, Norihiko Hayazawa, Bo Yang, Emiko Kazuma, Francesca Celine I. Catalan,

Yousoo Kim

Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

Microscopic and spectroscopic studies on electrolyte/electrode interfaces provide the most fundamental information not only for understanding the data from electrochemical (EC) measurements but also for designing novel electrochemical devices. Various types of *in situ* techniques, performed without taking the electrode out of electrolyte solutions, have become indispensable tools. To realize simultaneous measurements of SPM and vibrational spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS) has been carried out under ambient conditions, where Au or Ag SPM tips near the sample surface enhance the incident and scattered electric fields, which enables the measurement of Raman spectra of molecules underneath the SPM tips. In this study, we developed an original EC-TERS setup with a specially designed cell based on a commercially

available EC-STM system (Figure 1).¹ Prior to the EC-TERS measurements of PhSH SAMs on Au(111), we performed a series of cyclic voltammetry (CV), EC-STM and EC-SERS



Figure 1. Photographs of the EC-TERS cell in (a) front and (b) perspective views. (c) Optical micrographs of the laser spot focused on the gap between the paraffin-coated Au tip and Au(111) surface; the left and right images were captured using the same configuration with and without external illumination, respectively.

measurements under EC environments.

Figure 2(a) shows the CV results in the double layer region of the PhSH SAMs on Au(111) in 0.1 M HClO₄ using the EC-TERS cell. The rectangular shapes, whose heights are proportional to the potential scan rate, indicate that the PhSH SAMs can be regarded as a static dielectric independent of the applied potential. Figure 2(b) shows the sequence of CV curves beyond the double layer region. The large oxidation peak observed at 0.75 V for the first scan and a lower current flow in the following scans indicate the oxidative desorption of PhSH SAMs. EC-STM images revealed that many protrusions and jagged step edges were observed at 0~0.4 V (Figure 4(c)(d)), while these characteristic features disappeared after the oxidative desorption of PhSH molecules (Figure 4(e)).²

Typical EC-TERS spectrum of PhSH SAMs is shown Figure 3(i). The tip was then oxidized while being retracted, followed by EC-TERS measurements, as shown in spectrum (ii). The almost constant spectrum after tip oxidation is proof that the EC-TERS signal indeed originated from the PhSH molecules adsorbed on the Au(111) surface. As expected, the EC-TERS signal derived from the PhSH SAMs completely disappeared after the oxidation/reduction cycle of the sample (spectrum (iii)).

developed summary, we In an EC-TERS system suitable for quantitative EC measurements and thoroughly characterized PhSH SAMs on Au(111) using CV, EC-STM, and EC-TERS techniques. We found that these techniques provide consistent results regarding the stability within the double layer region and oxidative desorption at high potentials, which implies that the PhSH SAMs can be used as a standard sample for EC-TERS measurements, as in the cases of SERS and TERS in air.³



Figure 2. (a) CVs of PhSH SAMs on Au(111) in 0.1 M HClO₄ using the EC-TERS cell. (b) Sequence of cyclic voltammograms for the oxidative desorption of PhSH SAMs on Au(111). The inset shows double layer regions before and after oxidative desorption. (c)–(e) EC-STM images (400 × 400 nm²) of the PhSH SAMs on Au(111) in 0.1 M HClO₄. $E_{\text{sample}} = 0.0$ V except that a 0.4 V was applied in the region sandwiched by the dotted lines in (d). Image (e) was taken after applying $E_{\text{sample}} = 0.9$ V to desorb the PhSH molecules during a tentative tip retraction. The tunneling current and E_{tip} were 0.4 nA and –0.1 V, respectively.



Figure 3. Sequence of the EC-TERS spectra of PhSH SAMs on Au(111) taken in 0.1 M HClO₄. The E_{sample} and E_{tip} values were -0.2 and -0.1 V, respectively. The tunneling current was 0.4 nA. Oxidation of the tip and sample oxidations were performed by a potential cycle to 0.9 V, as in the cases of Figures 2(b). The asterisks indicate the bulk Raman signal of ClO₄⁻.

- [1] Y. Yokota, et al., J. Phys. Chem. C., submitted, (2019).
- [2] A.-A. Dhirani, et al., J. Am. Chem. Soc. 118, 3319 (1996).
- [3] C. Blum, et al., J. Raman Spectrosc. 45, 22 (2014).

[Category 4, 1]

Redox-Dependent Electric Double-Layer Structures Probed in

Ferrocene-Terminated Self-Assembled Monolayers

Raymond A. Wong¹, Yasuyuki Yokota¹, Mitsuru Wakisaka², Junji Inukai³, and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN ²Graduate School of Engineering, Toyama Prefectural University ³Clean Energy Research Center, University of Yamanashi

Charge transfer in electrochemistry occurs with the addition (reduction) or removal (oxidation) of electrons from electrochemically-active (electroactive) species. This so-called redox, induces electronic and structural changes to the electroactive species. Understanding the nature of these electronic and structural dependencies on potential and redox state is key to the rational design and optimization of bio(chemical) sensors, micro-mechanical redox actuators, molecular electronics and energy storage/conversion devices. Amongst model systems, ferrocene-terminated alkanethiol self-assembled monolayers (Fc SAM, Fig 1a-b) on Au are ideally suited for fundamental studies of interfacial charge transfer with applicability to numerous practical applications.^{1,2} The ferrocene/ferrrocenium (Fc/Fc⁺) redox couple of the termini consists of single electron transfer and ion pairing reactions with counter anions (Fc_{SAM} + X⁻_{sol} \leftrightarrows Fc⁺X⁻_{SAM} + e⁻). Therefore, it is clear that within the Fc SAM, a

change in redox state will invariably change the structure of the electric double layer (i.e. interactions with the electrolyte, work function).²

In our work, we correlate the Fc SAM electrochemistry to the redox-dependent electronic and structural changes by utilizing a setup that consists of an electrochemical cell combined with X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy (EC-XPS/UPS).² This setup



Figure 1. (a) Molecular structure of 11-ferrocenyl-1-undecanethiol used in the present study. (b) Schematic representation of the structural changes in both oxidized ferrocenium (Fc⁺) and neutral ferrocene (Fc) redox states. (c) Steady-state Fc SAM Cyclic voltammograms performed in 0.1 M NaClO₄ at 10, 30 and 50 mV s⁻¹. The vertical dashed lines indicate the potentials at which the electrode was polarized for the subsequent XPS/UPS characterization.

is essential as oxidized moeities are known to decompose when exposed to the ambient oxygen. Electrochemistry of the Fc SAM is performed in an liquid environment inside an Ar-filled chamber which is subsequently evacuated and transferred to the XPS/UPS analysis chamber.

The Fc SAM cyclic voltammograms (Fig. 1c) are consistent with a surface-bound redox reaction as seen by the linear dependence of the CV peaks with scan rate. The integral charge transferred from CV show that the Fc SAM coverage is 4.6×10^{-10} mol cm⁻² which is consistent with the theoretical coverage of 4.5×10^{-10} mol cm⁻².^{1,2} The subsequent XPS/UPS analysis was performed by polarizing (chronoamperometry) the Fc SAM electrode at 0.5 and 0.1 V, which corresponds to the oxidized (Fc⁺) and neutral (Fc) states, respectively.

The pristine XPS spectra (Fig. 2) is consistent with existing reports showing only the presence of Fe, C, and S.³ The similarity of the pristine and Fc XPS/UPS spectra is consistent with the CV showing that our observations are reversible. Upon conversion to Fc⁺ there is a drastic change in the spectra. There is a change in the Fe oxidation state as seen in the shift toward higher binding energy in the Fe $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ peaks at 709.4 and 722.5 eV. Concomitantly, the Cl 2p and O 1s spectra exhibit pronounced features which clearly indicate that the Fc⁺

termini are interacting with the ClO_4^- anions. Subsequent comparison of the relative atomic ratios support the presence of predominatly 1:1 $Fc^+-ClO_4^-$ ion pairs. This is consistent with existing reports where the presence of weakly solvating (hydrophobic) anions results in the preferential formation of 1:1 contact ion pairs along with the negligble uptake of water.^{2,4} We have also confirmed this with similar observations when employing other hydrophobic anions including PF_6^- . The change in monolayer thickness and molecular orientation can be observed in the Au 4f and C 1s spectra (Fig.



Figure 2 XPS of the Fc SAM in the pristine, Fc^+ and Fc states. (a) Fe 2p. (b) Cl 2p. (c) O 1s. (d) Au 4f. (e) C 1s and (f) S 2p spectra

2d-e). The attentuation of the Au 4f in the Fc^+ spectrum is caused by inelastic scattering which we interpret as an increase in effective thickness caused by the presence of ion pairs, and when coupled with existing reports reports can also be attributed to the tilting of the alkyl chain towards a more perpendicular position relative to the electrode surface.⁵ This is reinforced by the Fc^+ C 1s spectrum ascribed to the cyclopentadienyl ligands and alkyl chain, where the broadening is attributed in part to the reoirentation of the alkyl chain.

The valence structure from UPS (Fig. 3c) has a feature at 1.6 eV in the pristine and Fc attributed to the highest occupied molecular orbital (HOMO) of Fc.³ Upon oxidation to Fc⁺ the HOMO is expected to shift towards higher binding energy with features evident from 2-5 eV with a pronounced feature at 4.4 eV. The higher work function of Fc⁺ (~5.2 eV) relative



2p. (b) Cl 2p. (c) O 1s. (d) Au 4f. (e) C 1s and (f) S 2p spectra

to Fc (~4.6 eV) is attributed to a reorientation of the molecular dipole owing to the presence of ion pairs and SAM reorientation.

In conclusion, we have successfully probed the redox-dependent electronic and interfacial structures of Fc SAM by using a setup consisting of an EC cell combined with XPS/UPS. Lastly, the finding that both the Fc and Fc^+ redox states are stable following removal from the electrolyte and transfer to vacuum potentially opens the door to other vacuum based techniques such as scanning probe microscopy.

References [1] Chidsey, C. E.; Bertozzi, C. R.; Putvinski, T.; Mujsce, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301-4306. [2] Wong, R. A.; Yokota, Y.; Wakisaka, M.; Inukai, J.; Kim, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13672-13679. [3] Yokota, Y.; Mino, Y.; Kanai, Y.; Utsunomiya, T.; Imanishi, A.; Wolak, M. A.; Schlaf, R.; Fukui, K., *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10936-10943. [4] Valincius, G.; Niaura, G.; Kazakevičienė, B.; Talaikytė, Z.; Kažemėkaitė, M.; Butkus, E.; Razumas, V., Langmuir **2004**, *20*, 6631-6638. [5] Ye, S.; Sato, Y.; Uosaki, K., *Langmuir* **1997**, *13*, 3157-3161.

[Category 4, 1]

DNA 担持ナノ粒子の分散・凝集と枯渇効果

藤田雅弘¹, 坂本佳史^{1,2}、前田瑞夫¹ 1理研・前田バイオ工学研究室,2東京電機大

数十塩基程度の短鎖 DNA で表面を密に覆われたナノ粒子(DNA 担持ナノ粒子)は、DNA 構造の 違いに応じてその分散安定性が変化するという特異な界面現象を示す。一本鎖 DNA (ssDNA) で 粒子表層が覆われる場合、水中にて粒子は高い分散安定性を示し、高塩濃度下においても凝集しな い。この分散安定性は、DNA の負電荷に起因する静電反発力のほかに、鎖状分子としての柔軟性 によるエントロピックな反発力(立体反発力)にも起因している。このような状況で、長さと配列 が完全に相補的な DNA 鎖と二重鎖(dsDNA)を形成させると、粒子はただちに凝集する(図1)。 これは相補的 DNA 鎖による粒子間の橋架けによるものではないので、非架橋型凝集とよばれる。 しかしながら、末端の一塩基だけ相補的でない配列との二重鎖(msDNA)形成により、末端の塩 基対形成がなされなければ、粒子は安定的に分散しつづける(図 1)。金ナノ粒子(AuNP)をコア

として用いた場合は、分散状態で赤色を呈する が、非架橋型凝集をすると青紫色となる(図1)。 つまり、一塩基分の変異を色調変化で判断でき る。このことから、簡易遺伝子診断材料として の応用が期待されている。しかし、非架橋型凝 集のメカニズムは依然不明な点が多いままで ある。DNA 二重鎖が平滑末端の時だけ粒子凝 集に至ることから、塩基対間にはたらくスタッ 図1DNA構造に依存したDNA 担持金ナノ粒子の分散安 キング相互作用による引力効果に起因すると



定性の変化.

考えることもできる。最近、系中にポリエチレングリコール(PEG)を添加すると、安定的に分散 するとされた DNA 構造の場合でも凝集しうることを見出した。これは枯渇引力によるものと考え られる。本研究では、この枯渇引力を付加的に作用させることで DNA 担持ナノ粒子の分散安定性 や凝集構造物を評価し、それらに基づいて非架橋型凝集メカニズムの解明を目指している。

本研究では、粒径が 15 nm および 40 nm の AuNPs (それぞれ Au15、Au40) を用いた。DNA は 15、 30 および 45 塩基(nt)と鎖長の異なる三種類のものを用いた。それらは 5'末端側にチオール基を 有しており、それを介して AuNP 表面に DNA 鎖を固定化させた。得られた DNA 担持 AuNPs を 0.1 M NaCl を含む 10 mM リン酸緩衝液 (PB) (pH 7.0) 中に分散させた。ここに、相補鎖 (15、30 お よび 45 nt の完全相補鎖と一塩基ミスマッチ鎖)を添加して二重鎖形成させた。溶液の NaCl 濃度は 0.1、0.5 および 1.0 M とした。DNA 担持 AuNPs 間に枯渇相互作用を誘起させる場合には、分子量 5,000の PEG を目的の濃度になるよう添加した。DNA 担持 AuNPs の構造解析は、大型放射光施設 (SPring-8)の BL45XU ビームラインステーションにて、溶液小角 X 線散乱法 (SAXS) により実 施した。

図2には一例として、15、30と45 ntからなる DNA を担持した Au15 (Au15-ss15、-ss30、-ss45)、 完全相補鎖と二重鎖形成させた粒子(Au15-ds15、-ds30、-ds45)および一塩基ミスマッチ鎖と二重 鎖形成させた粒子(Au15-ms15、-ms30、-ms45)の色調変化のようすを示す。粒子が分散状態にあ ると系は赤色を呈しているが、粒子が凝集すると青紫色となる。従来通り、塩濃度を上昇させると 完全相補鎖で覆われた粒子は凝集を示し、一本鎖 DNA や一塩基ミスマッチ鎖との二重鎖形成の場 合には、分散状態のままであった。しかしながら、従来凝集しないとされてきたそれらの粒子でも、

PEG を添加するとある濃度以上で凝集をお こすことがわかった。凝集させるのに必要な PEG 添加量は、塩濃度と鎖長にも依存し、 低塩濃度ほどまた DNA 鎖長が長いほどより 多くの PEG が必要であった。PEG 添加量に 応じて枯渇引力が増大することは理論的に 知られている。つまり、PEG 添加量は粒子 間の静電反発力および立体反発力の大きさ を反映している。また、PEG の分子量に依 存して枯渇効果が変化することも実証した。 脱水による効果ではなく、枯渇引力によって 粒子凝集が誘発されたことを強く支持する ものである。

SAXS 測定でも、PEG 濃度に依存した分散 安定性変化を観察することができた(図3 参照)。PEG 添加により凝集すると粒子間干 渉に起因するピークが観測された。このピー クは PEG 濃度が増大するにつれて広角側に シフトした。これは、粒子間が引力に応じて 接近している (短くなっている) ことを意味 している。DNA 二重鎖 DNA どうしのスタッ キング相互作用による粒子凝集ならばこの 現象は観察されない。完全相補 DNA と二重 鎖形成すると、剛直化により鎖の自由度が低 下するため、立体反発力が低下し、結果とし て粒子凝集が誘発されたといえる。一方、末 端一塩基ミスマッチの場合、局所的な運動が もたらす反発力が大きいため、粒子の分散安 定性が高いと思われる。つまり、DNA 鎖構 造に依存した静電反発や立体反発の差異が 非架橋型凝集の特異性を発現していると考 察される。



図 2 DNA 担持 AuNPs の分散安定性に及ぼす PEG(分子量 5,000) 濃度の効果. NaCl 濃度は 0.1、0.5、1.0 M である.



図 3 Auto-ss30、-ds30、-ms30 の SAXS 強度フロフテイル. PEG (分子量 5,000) 濃度と NaCl 濃度を変えながらデータを取得し た.

【参考文献】

Masahiro Fujita; Hayato Hiramine, Pengju Pan, Takaaki Hikima, and Mizuo Maeda: *Langmuir* 2016, *32*, 1148-1154.
 Chenlei Ma, Pengju Pan, Guorong Shan, Yongzhong Bao, Masahiro Fujita, and Mizuo Maeda: *Langmuir* 2015, *31*, 1527-1536.
 Masahiro Fujita; Yoshizumi Katafuchi; Kazuki Ito; Naoki Kanayama; TohruTakarada; Mizuo Maeda: *J. Colloid Interface Sci.* 2012, *368*, 629-635.

[Category 4]

G-quagruplex-grafted Gold Nanoparticles Based Sensor for Small Molecule Detection

Surachada Chuaychob^{1,2}, Masahiro Fujita², and Mizuo Maeda^{1,2} ¹Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo ²Bioengineering Laboratory, RIKEN Cluster for Pioneering Research

Colorimetric sensors based gold nanoparticles (AuNPs) have been fabricated in board areas due to their outstanding localized surface plasmon resonance (LSPR) property.¹ The plasomon resonance depends on interparticles plasmon coupling of AuNPs in addition to particle size, so the tunability between the dispersion state (a vivid red in color) and the aggregation one (a purple-blue in color) of AuNPs, resulting in the color change observing with the naked eye, is a focusing point in sensor development. Generally, an aggregation happens as crooslinking by a chemical reaction between the modified AuNPs, *e.g.*, binding of recognition element to target analyse such as sugar and cancerous cells.^{2,3} Our group reported another aggregation behavior, called non-crosslinking aggregation, by the change of physical properties particle surface grafted DNA.^{4,5}

In this work, we interested in G-quadruplex $(G4)^6$ or plenty of guenines (Fig. 1A) sequence as a DNA probe on AuNP surface. By a network of Hoogsteen hydrogen bonding and stabilization of a monovalent cation inserted between G-quatets (Fig. 1B), G4 folds higher-order structures that are built around tetrads (Fig. 1C). Regarding quanine-rich (G-rich) sequence of G4, a small molecule as antitumor drugs can specifically form an adducts with quanines such as cisplatin and its delivertives may be a key to effectively treating cancer. The formation of cisplatin-DNA adducts cause necrotic cell death in high dose of cisplatin while the low dose causes cell apoptosis. Because cisplatin is a non-selective,⁷ affecting both cancerous and noncancerous



Figure 1 Structures of guanine (A), G-quartet (B), and G-quadruplex (G4) (C). The yellow and green beads represent the sugar-phosphate residue and the monovalent cation (K⁺), respectively. In (C), three different G4 structures with three stacks of G-quartet are illustrated: the chair-, basket-, and propeller-types, which correspond to 21CTA, 22 Ag, and 35B1 (Kras) investigated in this study.

cells, its side effect to patient have been well-documented. Hence, the reliable cisplatin sensor is need. Herein, the oligonucleotide of 35B1 Kras was immobilized on the surface of AuNP of diameter 40 nm (1 O.D. at 520 nm) to form G4-conjugated AuNP (G4-AuNP).

In the absence of cisplatin, G4-AuNPs stably dispersed in 10 mM K^+ phosphate buffer (PB) (pH 5.0) including 1.0 M NaNO₃, showing a vivid red solution. In the presence of cisplatin, however, the solution color gradually changed to purple-blue solution, meaning that the aggregation of G4-AuNPs occurs (Fig. 2A). Because the strands with the G4 structure deformed to cisplatin-DNA-intrastand adducts. The corresponding UV-vis spectra shifted to longer wavelengths (Fig. 2B). The degree of aggregation depended on the concentration of cisplatin. The variation in color was evaluated by the ratio of the absorption at 600 nm to that at 529 nm. In this case, the aggregation of G4-AuNP had been considered to occur without particle-bridging (non-crosslinking aggregation).

To get the high performance of the sensor, the involving parameters in preparation steps have been



Figure 2 (A) The color change of G4-AuNPs solution by adding cisplatin. The particles were dispessed by 10 mMPB (pH 5.0) including 1.5 M NaNO₃. The concentration of cisplatin changed from 0 (a) to 50 μ M (h). The reaction time was 10 min. (B) The corresponding UV-Vis spectra. (C) The ratio of the absorption at 600 nm (A₆₀₀) to that at 529 nm(A₅₂₉) against the concentration of cisplatin.

investigated, including effect of particle size, G4-conformation, reaction time, and salt concentration. Under the optimum condition of propeller conformation of 35B1 Kras-functionalized AuNPs with 10 min of reaction time in 10 mM PB (pH 5.0) containing 1.0 M NaNO₃, the result showed a linearity in the range of 15.0 to 30.0 μ M with a correlation coefficient greater than 0.99 (Fig. 2C). The detection limit was 12.9 μ M. For specificity of cisplatin among its analogues, cisplatin is the most popular; it can be used alone or in combination with other derivatives such as carboplatin and oxaliplatin (Fig. 3A). Even they share some structural similarities and have the same treatment mechanism, no sensitivity and color change were

observed (Figs. 3B and 3C). This means that the developed sensor can specifically detect cisplatin. This must be due to the difference in the kinetics of adduct formation. Compared with the formations of carboplatin and oxaliplatin, the formation of DNA-cisplatin adduct is much faster.⁹⁻¹¹ In summary, a simple, rapid and selective colorimetric sensor for a hazardous small molecule, cisplatin, using non-crosslinking aggregation of oligo-DNA-AuNP conjugate material can be applied as a new door for the detection of cisplatin in blood serum and urine samples of a chemotherapy patient with no need for any special instrument.



Figure 3 (A) Structure of (left) cisplatin, (middle) carboplatin and (right) oxaliplatin. (B) Absorption peak ratio (A_{600} / A_{529}) for cisplatin, carboplatin, and oxaliplatin. UV-vis measurements of 35-nt G4-AuNPs (40 nm) in 10 mM PB (pH 5.0) including 1.5 mM EDTA and 1.5 M NaNO₃ were performed by varying the drug concentration (*c*) at 10 min. The data for the mixture with a 1:1:1 ratio (plaid-filled) are also shown. The values indicate the slopes of the fitted lines, or the sensitivity. (C) The corresponding image at $c = 30 \,\mu$ M.

References

[1] Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. *Colloids Surf. B. Biointerfaces* 2007, *58*, 3–7. [2] Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* 2004, *104*, 293–346. [3] Laderman, E. I.; Whitworth, E.; Dumaual, E.; Jones, M.; Hudak, A.; Hogrefe, W.; Carney, J.; Groen, J. *Clin. Vaccine Immunol.* 2008, *15*, 159–163. [4] Mori, T.; Maeda, M. *Polym. J.* 2002, *34*, 624–628.
[5] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 8102–8103. [6] Geller, M.; Lipsett, M. N.; Davis, D. R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1962, *48*, 2013–2018. [7] Gorsic, L. K.; Stark, A. L.; Wheeler, H. E.; Wong, S. S.; Im, H. K.; Dolan, M. E. *PLoS One* 2013, *8*, e82220. [8] Tinland, B.; Pluen, A.; Sturm, J.; Weill, G. *Macromolecules* 1997, *30*, 5763–5765. [9] Knox, R. J.; Friedlos, F.; Lydall, D. A.; Roberts, J. J. *Cancer. Res.* 1986, *46*, 1972–1979. [10] Blommaert, F. A.; van Dijk-Knijnenburg, H. C. M.; Dijt, F. J.; den Engelse, L.; Baan, R. A.; Berends, F.; Fichtinger-Schepman, A. M. J. *Biochemistry* 1995, *34*, 8474–8480. [11] Saris, C. P.; van de Vaart, P. J. M.; Rietbroek, R. C.; Blommaert, F. A. *Carcinogenesis* 1996, *17*, 2763–2769.

[Category 4]

DNA 固定化金ナノ粒子を用いた DNA 親和性薬物の目視探索

木村和徳¹,秋山好嗣^{2,3},宝田徹³,前田瑞夫³,菊池明彦¹ ¹東理大院基礎工,²東理大基礎工教養,³理研・前田バイオ工学

DNA を高密度に固定化した金ナノ粒子(DNA-GNP)は、ユニークかつ優れた界面特性をもつ ことから、基礎と応用の両面から関心が持たれている。これまでに、われわれは DNA-GNP に担持 した二重鎖(ds) DNA の末端塩基対合に依存した非架橋的な凝集現象を報告してきた[1]。すなわ ち、DNA-GNP に担持された二重鎖 DNA が完全相補のとき、高イオン強度条件において自発的な 凝集が誘起され、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴(SPR)シフトに伴う明確な色変化(赤→紫)

が観察されるというものである。興味深いことに、 末端がわずか一塩基だけ異なるミスマッチ鎖を添 加した場合では、粒子は凝集せず分散状態を保持 する。最近では、dsDNA-GNPの表層部が一塩基突 出構造をもつとき、塩基種によらず粒子は凝集し ない知見を得ている(図1)[2]。このコロイド界 面現象は、ヒト由来サンプルによる一塩基多型 (SNP)の目視検出技術に応用してきた[3]。

本研究では、DNA 切断を薬効メカニズムにもつ 抗がん剤の簡便な目視探索への展開を目指した新

たな分子設計に着手した。すなわち、抗腫瘍性抗生物質として知られるブレオマイシン(BLM)誘 導体の切断(5'-GC-3')部位を粒子上のdsDNAに導入することである。BLMは、5'-GC-3'部位の酸 化的切断により、がん細胞の増殖を阻害するDNA損傷剤である[4]。通常、この活性評価には放射 性元素(³²P)で標識化した基質DNAを用いたゲル電気泳動[5]や高速液体クロマトグラフ(HPLC) [6]による分離技術、あるいは蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)に基づく蛍光検出[7]などで解析す るのが一般的である。もしDNA親和性薬物の特異的な阻害効率を目視で検出できれば、創薬にお ける簡易スクリーニングの構築が可能となる。そこで、本研究では、dsDNA-GNPの分散・凝集に 伴う発色特性を利用したBLMの活性評価を目的とした。

既報[1]にしたがって、活性型 BLM (Fe(II)-BLM) の切断部位 (5'-GC-3') を有する dsDNA (18 塩基 対)を GNP (粒径 15 nm) に固定化した。この dsDNA-GNP 分散液に、BLM (最終濃度 500 µmol/L)と Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 水溶液 (最終濃度 250 µmol/L)を加え、室温で 30 分静置した (図 2)。 最後に、NaCl (最終濃度 0.5 mol/L)を添加し、分 散液を室温で 10 分間静置した。得られた dsDNA-GNP 溶液のコロイド安定性を SPR のバン ドシフトに基づく色調変化で評価した。その結果、 Fe²⁺を持たない BLM を含めた対照サンプルは、



図 1 一塩基突出構造がもたらす DNA 固定化 金ナノ粒子の高いコロイド分散安定性



図 2 (a) BLM および(b) Fe(II)-BLM で処理された dsDNA-GNP の目視アッセイ

dsDNA-GNP の凝集に由来する紫色が観察された(図 3-(a)-(c))。一方で、活性型の Fe(II)-BLM は、分散由来の 赤色を保持した(図 3-(d))。また、可視紫外吸収スペク トルから、金ナノ粒子の分散状態に由来する極大吸収波 長(520 nm)が Fe(II)-BLM のサンプルのみに観察された

(data not shown)。このような dsDNA-GNP の高い分散 安定性は、DNA 切断に伴った粒子表層部での突出構造 の形成が、高塩濃度下においても粒子の凝集を抑制した と考えられる。



図 3 Fe(II)-BLM で処理された dsDNA-GNP の目視色変化 ((a) H₂O、(b) Fe²⁺, (c) BLM, and (d) Fe(II)-BLM)

次に、Fe(II)-BLM で処理した dsDNA-GNP の表層部の切断構造と粒子の安定性に対する関係性を 評価した。Fe(II)-BLM が dsDNA に作用すると、酸化的な塩基の脱離(図 4-(a))および切断(図 4-(b))



図 4 Fe(II)-BLM によるヘアピンループ型 DNA の酸化的切断経路((a) 塩基脱離と(b) 一本鎖 DNA 切断)

による二種類の経路で切断が進行する[8]。Fe(II)-BLMによる dsDNAの切断断片をもつ dsDNA-GNP の分散安定性を評価したところ、不活性型および酸化的な塩基脱離鎖(最末端 GC 塩基対)を有する dsDNA-GNP は、溶液の色が赤から紫に変化したのに対して、酸化的な一本鎖 DNA 鎖の切断に

対応した2塩基突出型 dsDNA-GNP では赤色を保持 した(図5)。このことから、Fe(II)-BLM で処理され た dsDNA-GNP が高い分散安定性を示したのは、酸 化的な DNA 切断がもたらす2塩基突出構造に由来 することがわかった。これまでに、蛍光核酸塩基を 用いた部位特異的な DNA 鎖切断の蛍光検出が報告 されている[7,8]。しかしながら、切断経路を蛍光強 度で区別できる状況には至っておらず、今回、切断





経路を色変化として正しく目視識別できることを実証した。

以上の結果から、BLM のような DNA 切断活性を有する DNA 親和性薬物の目視アッセイに成功 した。本研究で提案した手法を応用することで、コンビナトリアル合成により得られる DNA 親和 性薬物の目視探索のキット化を視野に入れた実用的な分析手法の提供が期待できる。

【参考文献】

[1] K. Sato et al., J. Am. Chem. Soc., 125, 8102 (2003). [2] Y. Akiyama et al., Chem. Eur. J., 20, 17420 (2014). [3] Y. Akiyama et al., ChemistryOpen, 5, 508 (2016). [4] J. Chen et al. Nat. Rev. Cancer, 5, 102 (2005). [5] Q. Ma et al. J. Am. Chem. Soc., 131, 2013 (2009). [6] H. Sugiyama et al. J. Am. Chem. Soc., 107, 4104 (1985). [7] S. Hashimoto et al. J. Am. Chem. Soc., 123, 7437 (2001). [8] Y. Akiyama et al. Org. Lett., 10, 2127 (2008).

[Category 4]

ヒトの鉄イオン吸収に関わる膜タンパク質; 立体構造に基づく生きた細胞での機能評価

Menega Ganasen¹,藤代瞳², Xiaojing Yuan³, Iqbal Hamza³,姬野誠一郎², 杉本宏⁴,城宜嗣¹,澤井仁美¹

1兵庫県大・理・生命、2徳島文理大・薬、3メリーランド大、4理研播磨

ヒトは、鉄栄養素を十二指腸ならびに小腸の粘膜上皮細胞で吸収するが、意図的に制御可能な鉄の排 出経路が存在しないため、鉄の吸収調節が生体内鉄濃度の恒常性維持における重要なステップとなる。 食物中の鉄イオンは、粘膜上皮細胞の頂端部形質膜に局在する膜貫通型鉄還元酵素 Dcytb によって Fe³⁺から Fe²⁺に還元された後、金属トランスポーターDMT1 を介して細胞内に取り込まれる。これらの膜タン パク質の機能不全は鉄代謝異常の要因となるため、機能制御機構を詳細に理解することは重要である。 本研究では、ヒトの鉄イオン吸収に関わる膜タンパク質のX線結晶構造解析による立体構造の解明を端緒 とし、構造情報から得られた知見を生きた細胞(鉄還元酵素欠損酵母、腸管モデル細胞)に展開する、ある いは細胞を用いた機能評価により見出した性質を立体構造から説明づけることで、ヒトの鉄イオン吸収機構 を分子論的に理解することを目指している。

1. 鉄還元酵素 Dcytb に作用する鉄キレーターの探索

これまでに、亜鉛イオンとアスコルビン酸が結合したヒト由来 Dcytb の立体構造を 2.8Å 分解能で明らか

にしている。この構造から、Dcytb の腸管腔側には金 属イオンだけでなくアスコルビン酸が協働的に結合し、 細胞質側にはアスコルビン酸のみが結合することを明 らかにした。この結果から、鉄イオンとともにキレート化 合物が腸管腔側に存在する基質ポケットに結合するこ とにより、Dcytb による鉄還元反応が促進/抑制される 可能性が考えられた。これを踏まえ、栄養学的に鉄源 とともに摂取することが推奨されている有機酸(リンゴ 酸、クエン酸、シュウ酸)などを、鉄還元酵素欠損酵母 を用いた機能解析系に添加し、それらの効果を検討し た。その結果、十二指腸の環境に類似する中性条件 下では、有機酸が存在すると、鉄イオンだけの時に比 べて鉄還元活性が 5~6 倍向上した(図 1)。したがって、



図 1. Dcytb の鉄還元反応に対する有機酸の効果。有機酸 を添加していない時の活性(65nmol/10⁶cells/hour)を 100%として比較した。

Dcytb の結晶構造中の基質ポケットにみられた鉄キレーターの結合から、ヒトの鉄イオン吸収の促進にクエン酸などの摂取が有効であるという栄養学的な知見を分子論的に説明づけることができた。

2. ヒト腸管モデル細胞を用いた機能評価系の構築

鉄キレーターの効果のほかに、鉄イオンのト ランスポーターである DMT1 との相互作用によ り Dcytb により還元された Fe²⁺イオンが、迅速か つ安全に DMT1 によって細胞内へ取り込まれ る機構を提唱した。その相互作用は、腸管粘 腹上皮細胞に局在する DMT1 と Dcytb のみに 特徴的な部位で起こると推察した。これに関し ては、図2のようなとト腸管モデル細胞を用いた 機能評価系を用いて検証していく。現在、腸管 モデル細胞の頂端部形質膜に Dcytb ならびに DMT1を強発現し、Dcytb の機能を評価する方



図 2. トランスウェルの底に一層に並んだ極性細胞を用いた鉄イオン吸収機構の評価系 ヒト腸管モデル細胞として、ヒト結腸ガン由来の極性細胞 Caco-2 を 用いた。

法は確立できている。今後は、DMT1 によって細胞内に取り込まれた Fe²⁺を定量する。この機能評価系を 用いて、Dcytb-DMT1 間の相互作用に重要な領域が明らかになれば、その領域の立体構造から作動機序 について考察できる。

3. ヒト由来 DMT1 の立体構造解析の準備

ヒトの十二指腸粘膜上皮細胞の形質膜に局在する DMT1 について、メタノール資化性酵母 Pichia pastoris による組換えヒト DMT1 の大量発現系を構築し、精製法を検討した。酵母破砕液から膜画 分を抽出し、デオキシコール酸で可溶化した標品を His タグカラムクロマトグラフィーで精製し、高純度の精製標品を得ることが可能になった。今後、脂質キュービック相法による結晶化ならびに クライオ電子顕微鏡法による立体構造解析を行い、DMT1 による鉄イオンの輸送機構を原子レベル で解明したい。

[Category 5,2]

Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film

Miyabi Imai-Imada^{1,2}, Hiroshi Imada¹, Kuniyuki Miwa¹, Jaehoon Jung¹,

Tomoko K. Shimizu¹, Maki Kawai², and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN,

² Department of Advanced Materials Science, Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo,

The alignment of the ionization and the affinity levels of a molecule with respect to the adsorbent, i.e., the energy level alignment (ELA), at a molecular interface plays a crucial role in understanding the molecular and interfacial phenomena, such as the catalytic reactions, molecular luminescence, charge transport, and charge exchange through the interface [1,2]. The ELA has been extensively investigated mainly at the molecule/metal and molecule/bulk-insulator interfaces. At molecule/metal interfaces, interfacial interactions, such as a charge transfer between the molecule and the metal, shift the charge neutrality level of the molecule toward the Fermi level (E_F) of the metal substrate [3,4]. In contrast, at the molecule/bulk-insulator interface where the ionization and affinity levels of the molecules are located in the band-gap of the insulator, no charge transfer can occur. In such a case, the energy levels of the molecule are not drastically changed upon the adsorption, and thus the energy differences between the molecular energy levels and the vacuum level (E_y) are preserved.

A different type of molecular interface, namely, a molecule/insulator/metal interface, is prepared by forming insulating films of a few atoms in thickness on metal substrates, upon which the molecules are only weakly coupled or decoupled with the underlying metal substrates. The molecules at this interface show novel phenomena that have not been previously observed on metal surfaces, such as reaction pathway control, molecular luminescence, and a manipulation of the charge states of the adsorbates. Molecule/insulator/metal interfaces are classified between two extreme systems in terms of the degree of interaction between the molecule and metal, which can be varied according to the thickness of the insulating film between them. Thus, to describe the ELA at a molecule/insulator/metal interface, it is necessary to know the energies of the molecular levels with respect to both $E_{\rm F}$ and $E_{\rm v}$ of the substrates as a function of the film thickness, which has yet to be quantitatively clarified.

In this study, we propose a general description of the ELA for an isolated single organic molecule adsorbed on a thin insulating film grown on a metal substrate, which is rationalized through a systematic analysis of the dI/dV spectra measured on free-base phthalocyanine (H₂Pc) adsorbed on NaCl films of various thicknesses using scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) (Figs. 1(a) and 1(b)) [5].

Figure 2(a) shows the dI/dV spectra of a H₂Pc on 1,2,4 monolayers (MLs) NaCl/Au(111) and on Au(111). The peak positions show the thickness dependency. However, these positions were found to shift depending on the tip-surface distance resulting from a voltage drop within the NaCl films. The energy of the ionization level (E_i^F) and the affinity levels (E_a^F) from E_F were deduced by compensating the peak shift arising from the voltage-drop effect by modeling the



Fig. 1 (a) A schematic illustration of the sample and the experimental setup. (b) A model of free-base phthalocyanine ($H_{a}Pc$).

tunneling junction as a parallel capacitor. Furthermore, these levels from $E_v(E_i^v, E_a^v)$, which are correlated with $E_{i,a}^F$ through $E_{i,a}^v \equiv \phi_s - E_{i,a}^F$, were determined based on the work functions (ϕ_s) derived from the measurement of the dZ/dV spectroscopy.

The intrinsic energy levels of the ionization and affinity levels from $E_{\rm F}$ or $E_{\rm v}$, and the center of these levels (E_c^{ν}) are plotted in Figs. 2(b) and 2(c). These plots show clear tendency. First, the energy gap $(E_t^{\nu} - E_a^{\nu})$ increases with the thickness of the NaCl film. Second, the energy of E_c^{ν} is constant regardless of the work function of the substrates, except for H₂Pc/Au(111). The change in gap size can be explained by the screening of the electric field around the tentatively ionized molecule from the underlying metal substrates, which reduces the Coulomb potential. The screening effect is expected to decrease with the increase in the molecule-metal distance as determined by the film thickness. The invariance of E_c^{ν} indicates the "vacuum-level alignment" of both the ionization and affinity levels, which has been observed when the electronic states of adsorbates are decoupled from the metal substrates. In contrast, average of ionization and affinity levels, E_c^{ν} of H₂Pc/Au(111) are shifted toward $E_{\rm F}$ of the substrate, 5.31 eV, suggesting a considerable hybridization between the molecular orbitals and the electronic states of the Au(111) surface. These results demonstrate that only a few atomic layers of insulating materials are sufficient to decouple a molecule, and that the energy levels still receive a long-range screening effect from the metal.

In conclusion, the ELA at the molecule/insulating film/metal interface is described by a vacuum-level alignment combined with the screening effect. When increasing the thickness, the ionization (affinity) level originating from a tentative charged state shifts downward (upward) owing to the reduced screening from the metal. The center of these levels with respect to E_v remains unchanged from the bulk insulator to the ultrathin limit. Our findings allow us to control the charge injection barriers using the energy levels of the molecule in the gas phase, the work function of the substrate, and the thickness of the film.



Fig. 2 (a) dI/dV spectra of a H₂Pc adsorbed on the Au(111) and on the NaCl(1,2,4 MLs)/Au(111). (b, c) Plots of intrinsic ionization and affinity levels relative to $E_{\rm F}$ (b), and $E_{\rm v}$ (c) of the substrate.

Reference

- [1] T. Yokoyama, D. Yoshimura, E. Ito, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki, Jpn. J. Appl. Phys. 42, 3666 (2003).
- [2] S. Braun, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, Adv. Mater. 21, 1450 (2009).
- [3] H. Vázquez, F. Flores, R. Oszwaldowski, J. Ortega, R. Pérez, and A. Kahn, Appl. Surf. Sci. 234, 107 (2004).
- [4] H. Vázquez, R. Oszwaldowski, P. Pou, J. Ortega, R. Pérez, F. Flores, and A. Kahn, Europhys. Lett. 65, 802 (2004).
- [5] M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T. K. Shimizu, M. Kawai, and Y. Kim, Phys. Rev. B 98, 201403 (2018).

[Category 5, 1]

有機モット絶縁体における非フェルミ液体的挙動と そのドーピング非対称性

川椙義高¹,関和弘²,蒲江³,竹延大志³,柚木清司⁴,山本浩史⁵,加藤礼三¹ ¹理研・加藤分子物性,²SISSA,³名大工,⁴理研・柚木計算物理,⁵分子研

物質中の自由電子がサイト(原子や分子)と同じ数だけ存在し、かつ電子間のクーロン相互作用が 強いとき、電子は互いに反発して動けなくなる。このような物質をモット絶縁体という。モット絶 縁体に電子または正孔をドープすると、各サイトに電子がひとつという状況が崩れてモット転移を 起こし、金属化することが知られている。銅酸化物高温超伝導体がドープされたモット絶縁体であ ることが明らかになって以来、高温超伝導とモット転移の関連が注目されてきた。

銅酸化物における高温超伝導は、モット絶縁体を十分に金属化し、さらにドーピングを行うと現 れるのではなく、モット絶縁相と金属相の"間"にみられる現象である。実際に、銅酸化物高温超伝 導体の常伝導状態は一般的な金属と異なる性質を持つ「異常金属」であることが知られている[1]。 そこでは電気抵抗率がMott-Ioffe-Regel limit (キャリアの平均自由行程~サイト間距離となる値)を 超えているにもかかわらず金属的にふるまい(bad metal behavior)、キャリア密度の指標であるホー ル係数はギャップが開いているかのように大きく温度変化する一方で、ホール角の温度依存性はフ ェルミ液体(良い金属)と同様に温度の二乗に比例する。また、角度分解光電子分光によれば温度を 下げるにしたがって波数空間上の特定の領域でのみ状態密度が減少していくように見える(擬ギャ ップ現象)。高温超伝導と異常金属相の関連を考察するにあたって、これらの異常なふるまいがド ープされたモット絶縁体に普遍的に見られる現象なのか、それとも銅酸化物に特有のものかを実験 的に調べておくことは重要である。

本研究では、銅酸化物と同様に絶縁相近傍に超伝導相を有する別のモット絶縁体として、有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl (以降、κ-Cl)に電気二重層トランジスタ(EDLT)の原理を用いてドーピングを行い、銅酸化物と同様のふるまいが見られるかどうかを調べた。κ-Clは銅酸化物高温超伝導体の母物質と同様に反強磁性の擬2次元モット絶縁体であり、同様に単一バンドハバードモデルで表されるが、異なる格子を持つ(銅酸化物高温超伝導体:正方格子, κ-Cl: 異方的三角格子)。



図 1. (a) K-Cl の伝導層である BEDT-TTF 分子層のみを上から見た様子。BEDT-TTF の二量体がホールをひとつ 持っている。t, t' はそれぞれ最近接、次最近接のホッピングエネルギーを表す。銅酸化物高温超伝導体と異なり 図の水平方向にはt' が存在せず、異方的三角格子とみなせる。(b) K-Cl および (c) 銅酸化物高温超伝導体の単一 バンドモデルのバンド構造。

κ-ClのEDLTの電気抵抗率の温度依 存性を図2に示す。100K程度を境目とす ると、高温領域では0V以外のすべての ゲート電圧下で金属的なふるまいが見 られた。このときの電気抵抗率は Mott-Ioffe-Regel limitを超えており、準 粒子描像で理解できないbad metalであ ると考えられる。一方で低温領域では、 電子ドープ時はフェルミ液体のように ふるまい、ホールドープ時には半導体 的であった。

次にホール係数とホール角(のコタ ンジェント:電気抵抗率をホール係数 で割ったもの)の温度依存性を図3に示 す。ホール係数は電子ドープ時にはあ



図 2. κ -Cl の EDLT における、(a)電子ドープおよび(b)ホールドー プしたときの電気抵抗率の温度依存性。図中の黒い線(h/e^2)は Mott-Ioffe-Regel limit を表す。十分に電子をドープしたとき(V_G \geq 0.5 V)、およそ 20K 以下で電気抵抗率は温度の二乗に比例する (フェルミ液体)。

まり温度変化せず、電子間相互作用がないときのキャリア密度におおむね対応している。一方でホ ールドープ時には金属伝導が見られる温度領域でもホール係数が大きく温度変化し、低温ではキャ リア密度が3分の1程度に減少することがわかった。それにもかかわらず、ホールドープ時のホー ル角は幅広い温度領域で温度の二乗に比例した。

これらの結果をまとめると、本研究のドーピング領域(±20%程度)では、(1) 高温では電子、ホールにかかわらず、モット絶縁体にわずかでもドープするとbad metal behaviorが現れる。(2) ホールドープ時には低温で銅酸化物高温超伝導体と似たふるまいが(おそらく擬ギャップが開くことによって[2])見られる。(3) 十分に電子をドープした状態は低温でフェルミ液体とみなせる。

他にも様々な系で検証する必要があるが、銅酸化物高温超伝導体における異常金属相のふるまい と今回の結果、そして量子スピン液体に関する理論[3]から推察すると、(1)のbad metal behaviorはド ープされたモット絶縁体の高温領域で(たとえ低温で良い金属だとしても)普遍的に見られる現象と 考えられる。一方で低温における擬ギャップ状態の有無は結晶格子やドーピングの種類に依存する ことが示唆された。



図 3. (a) κ -Cl の EDLT におけるホ ール係数の温度依存性。図中の黒 い線は電子間相互作用がなく、ド ープもされていないときの値を 示す。 (b)ホール角 vs T^2 プロッ ト。ホールドープ時により直線的 であることがわかる。

【参考文献】

P. A. Lee et al., Rev. Mod. Phys. 78, 17 (2006).
 Y. Kawasugi et al., Nat. Commun. 7, 12356 (2016).
 T. Senthil, Phys. Rev. B 78, 045109 (2008).

[Category 5, 1]

有機モット絶縁体の電界/歪み同時制御による超伝導相の探索

川椙義高¹, 関和弘², 田島聖士³, 蒲江⁴, 竹延大志⁴, 柚木清司⁵, 山本浩史⁶, 加藤礼三¹

理研·加藤分子物性¹, SISSA², 東邦大理³, 名大工⁴, 理研·柚木計算物理⁵, 分子研⁶

物質中の自由電子がサイト(原子や分子)と同じ数だけ存在し、かつ電子間のクーロン相互作 用が強いとき、電子は互いに反発して動けなくなる。このような物質をモット絶縁体という。モ ット絶縁体と金属の間の相転移近傍に高温超伝導や有機超伝導が現れることから、この相転移(モ ット転移)はこれら超伝導の起源と深く関連していると考えられ、長年にわたって注目されてきた。 モット絶縁体を金属にするには、電子の運動エネルギーを増加させて電子間相互作用を相対的 に弱める方法(バンド幅制御)と、各サイトに電子が一つという状況を崩す方法(バンドフィリ ング制御)が知られており、実験ではそれぞれ「圧力によるサイト間距離の制御」と「ドーピン グ」によって行われる[1]。つまり、モット転移と超伝導の関係を実験で詳細に調べるためには、 あるモット絶縁体を伸び縮みさせたり、電子を出し入れしたりして、どのような場合にモット転 移および超伝導が現れるか観察するのが理想的である。しかし現実にはその両方を十分に制御で きる試料は存在せず、そのような実験は難しかった。無機モット絶縁体では圧力の効果が小さく、 有機モット絶縁体では化学的に細かくドーピングを行うのが難しかったためである。

加藤Gでは分子性導体に対する電界効果ドーピングの研究を行っており、最近、電気二重層トラ ンジスタ(EDLT)の原理を用いて有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Cl(以降、κ-Cl) に20%程度のドーピングを行うことに成功した[2]。本研究ではこの手法に圧力制御を組み合わ せ、有機モット絶縁体における圧力とドーピングの同時制御による超伝導相の探索を試みた(図 1)。圧力制御に基板曲げ歪み[3]を用いることにより、同一のEDLT試料で基板の曲げ具合とゲー ト電圧を変えてその場制御を行うことができる[4]。



図1. 試料を横から見た模式図と上から見た光学顕微鏡写真。同一試料において、ゲート電圧でドーピングを、ピ エゾ素子による基板の曲げ具合で実効的な圧力を制御することができる。

図2に本研究で作製したκ-ClのEDLTの電気抵抗率の温度依存性を示す。ドーピングを行わないと き(図2a)、歪みを変えることによって試料は絶縁体から超伝導体に変化し、その中間状態では 非単調な温度依存性を見せることがわかった。このふるまいは絶縁相が反強磁性秩序をもつこと を示唆しており、κ-Clのバルク試料の静水圧下における振舞いと定性的に一致する[5]。つまり基 板曲げ歪みによってモット転移点をまたいで広い範囲で実効的に圧力を制御できていることを示 している。次に絶縁相で歪みを固定してゲート 電圧を印加すると(図2b)、電界誘起超伝導が 観測された。こちらもゲート電圧によって超伝 導を誘起するのに十分なドーピングができて いることを示している。したがって、歪みとゲ ート電圧を少しずつ変化させながら電気抵抗 率を測定することで圧力-ドーピング相図にお けるモット絶縁相と超伝導相の概形を知るこ とができる。

図3に電気抵抗率のカラープロットを示す。 超伝導相はモット絶縁相を取り囲んでおり、顕 著なドーピング非対称性が見られた。正孔ドー プ側では電気抵抗率はゲート電圧に対して単 調に減少し、約10%以上のドーピングで超伝導 相が現れる。それに対して電子ドープ側では 数%程度のわずかなドーピングで急激な超伝 導転移を起こし、さらにドープすると超伝導が 消失し絶縁相が再び現れるという特異な振舞 いが観測された。

関和弘博士、柚木清司博士との共同研究によ りκ-Clを模した異方的三角格子ハバードモデ ルにおける反強磁性およびd波超伝導の秩序変 数を、変分クラスター近似を用いて計算したと ころ、電子ドープ側で反強磁性が急激に抑制さ れ超伝導が現れるというドーピング非対称性 を定性的に再現することができた。この振舞い



図 2. (a)ゲート電圧を印加せず歪み制御を行ったとき、 および (b)絶縁相で歪みを固定してゲート電圧を変化 させたときの電気抵抗率の温度依存性。



図 3. 低温(5.5K)における電気抵抗率のゲート電圧およ び歪み依存性。青い領域が超伝導相を示している。AFI, h-SC, e-SC はそれぞれ反強磁性絶縁相、正孔ドープ超伝 導、電子ドープ超伝導を示す。

は上部ハバードバンドの下端と下部ハバードバンドの上端の状態密度の違いに起因していると考 えられ、三角格子の特徴を反映していると言える。今後、電子ドープ側の超伝導相の消失の原因 と絶縁相の性質を調べるとともに、同手法を異なる磁性をもつ物質(量子スピン液体など)にも 適用し、モット絶縁相近傍の超伝導と磁気秩序の関係を明らかにしたい。

【参考文献】

- [1] M. Imada et al., Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998).
- [2] Y. Kawasugi et al., Nat. Commun. 7, 12356 (2016).
- [3] M. Suda et al., Adv. Mater. 26, 3490 (2014).
- [4] Y. Kawasugi et al., Sci. Adv. accepted.
- [5] F. Kagawa et al., Phys. Rev. B 69, 064511 (2004).

[Category 5, 1]

分子性導体 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂に対する異方的圧力効果と電界効果測定

南舘孝亮¹,川椙義高¹,山本浩史²,加藤礼三¹ ¹理研・加藤分子物性,²分子科学研究所

分子性伝導体EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ (dmit = 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) は、EtMe₃P⁺から なるカチオン層と[Pd(dmit)2]2からなるアニオン 層が交互に積層した構造を有し、アニオン層内で Pd(dmit)2の二量体間のスピン相関が三角格子に近 いジオメトリを持つ、擬二次元三角格子系物質で ある。またその電子状態は常圧下において、 half-filledのバンド構造を持ち、強い電子間相互作 用によって電子が各二量体サイトにひとつずつ 局在したMott絶縁体となる。これまでの研究から、 常圧下のMott絶縁相において、25K以下で格子変 調を伴ってvalence-bond order(VBO)相へ転移し、 スピンギャップを持った非磁性状態となること が知られている[1]。また、VBO相は弱い静水圧に よって抑制され、0.4GPa 以上では超伝導相が現れ 3[2,3]。

我々のグループでは Mott 絶縁相に隣接する超 伝導相の電子状態について調べるため、主に κ-(ET)₂X (ET = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene, X:1 価のアニオン)を対象として薄片状の単結晶 試料を柔軟な基板に貼り付けた構造を用いて、基





板の曲げを利用した圧力の印加によるバンド幅制御、および電界効果トランジスタ構造の作成によるキャリア注入による物性制御を試みてきた[4,5]。本研究では新たに EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂を対象として研究を行い、Mott 絶縁相と超伝導相に関する普遍的な物理の解明、また、三角格子構造を持つ他の分子性導体と比較しても EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂に特有に現れる VBO 相と磁気的フラストレーション構造およびバンド構造との関係の解明を目指す。

図1に本研究で一軸性圧力を印加するために用いたセットアップを示す。柔らかい PET(ポリエ チレンテレフタラート)製基板に厚さ数十 nm 程度の EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂の単結晶を貼り付け、基板 中央を押してたわませると、基板の屈曲に従って表面の試料が基板長軸方向に押し縮められる。基 板を押す冶具はピエゾアクチュエータの先端に取り付けられ、連続的な圧力の印加が可能となって いる。PET 基板はそれ自体の持つ熱収縮率が EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂のそれよりも大きく、冷却した際、 基板のたわみがない状態であっても試料には弱い二次元性圧力が印加されている。

図2に EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂の薄片試料に一軸性圧力を印加した際の電気抵抗の温度変化を示す。 凡例の単位 µm はピエゾアクチュエータの伸長を表し、S はそれに対応した歪みの大きさを表す。 基板を曲げない状態では、前述の弱い正の圧力効果があるものの、バルク試料と同じく室温から全 温度領域で絶縁的な振る舞いとなる。ピエゾ素子の伸長により試料に対して一軸方向の圧力印加を
行うと、絶縁性が抑制され、高圧領域では転移温度 4K 以下で超伝導相が観測された。これは、先行研究 において示された、バルク試料に対する静水圧の印 加とおおよそ等しい振る舞いであり[2,3]、バンド幅の 制御によって Mott 絶縁体相から超伝導相までの制御 が実現していると考えられる。一方で、中間的な圧 力領域において、バルク試料に観測されていた低温 でのヒステリシスを伴うVBO相への転移については、 ピエゾ位置 600~650um の領域で再絶縁化は観測さ れたが、鋭い抵抗のジャンプや明確なヒステリシス は現時点で観測されていない。VBO 相の発現には三 角格子構造による磁気的フラストレーションが重要 な要素であることが考えられ、静水圧と一軸性圧力 の相違による振る舞いの違いである可能性がある。 今後、結晶軸の正確な決定、および圧力方向の違い による振る舞いの違いの測定を通して検討してい く。

続いて、超伝導相と VBO 相の境界付近における キャリア注入の効果を調べるため、電気二重層構造 を用いた電界効果トランジスタ構造を作成し、ホー ルの注入を試みた。図3にイオン液体を用いた電界 誘起トランジスタ構造の模式図を示す。ゲート電圧 の印加によってイオン液体中のイオンが誘導され、 電気二重層構造が誘起され、試料表面にキャリアが 生じる。図4に、上記 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂に対してピ エゾ伸長を 700µm に固定し、ホールドープを行った 際の電気抵抗の温度依存性の変化を示す。現時点で 測定が不十分ではあるが、おおよそホール濃度の上 昇に伴う伝導率の上昇、また、高濃度領域で再低温 付近に超伝導転移に伴う抵抗の緩やかな減少が見 られ、圧力の印加と似た、低温での絶縁化から超伝 導までの変化が観測された。次年度以降の研究で、 より詳細なゲート電圧依存性の検証を行い、また、 Hall 抵抗の測定を並行して行うことでキャリア濃度 の見積もりと、電子状態の関係を検証する。

【参考文献】

[1]M. Tamura *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., **75** 093701 (2006).
[2]R. Kato *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **128**, 10016 (2006).
[3]Y. Shimizu *et al.*, Phys. Rev. Lett., **99**, 256403(2007)
[4]Y. Kawasugi *et al.*, Nat. commun., **7**, 12356 (2016)
[5]M. Suda *et al.*, Adv. Mater., **26**, 3490 (2014)



図 2 各一軸性圧力下 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂の電気抵 抗の温度依存性



図3 電気二重層構造によるキャリア注入の 模式図。



図 4 各ゲート電圧における一軸性圧力下 EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂の電気抵抗の温度依存性

[Category 5]

Organic Molecular Tuning of Many-Body Interaction Energies in Air-Suspended Carbon Nanotubes

Shunsuke Tanaka^{1,2}, Keigo Otsuka^{1,2}, Kensuke Kimura^{3,4}, Akihiro Ishii^{1,2}, Hiroshi Imada³, Yousoo Kim³, and Yuichiro K. Kato^{1,2}

¹Nanoscale Quantum Photonics Laboratory, RIKEN, ²Quantum Optoelectronics Research Team, RIKEN Center for Advanced Photonics, ³Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN, ⁴Department of Advanced Material Science, The University of Tokyo

Single-walled carbon nanotubes (CNTs) have attracted considerable attention due to their remarkable physical and electronic properties, and much effort has been devoted to functionalize CNTs for expanding their capabilities. In particular, non-covalent functionalization with organic molecules is a powerful strategy for developing CNT based devices such as photovoltaics and photodetectors. The interactions between the organic molecules and CNTs are considered to be less perturbative compared to covalent modification, and therefore the outstanding properties of CNTs can be preserved. Organic molecules such as porphyrin and phthalocyanine couple to nanotubes through π - π interactions to modify the charge density of CNTs, while the emission energy is reduced due to the molecular screening. Furthermore, there are unique exciton dynamics at the organic molecule/CNT interface including energy and charge transfer.

In the measurements performed for nanotubes in solutions, however, the existence of solvent molecules inevitably complicate the interpretation by influencing the interactions. Additionally, the solvents themselves provide molecular screening, reducing the dielectric effects of the organic molecules. Investigation of molecular adsorption on air-suspended nanotubes would provide invaluable information towards fundamental understanding of the adsorption effects, as thermal evaporation techniques allow for molecular deposition without introducing other molecules. The use of pristine tubes should further enable drastic dielectric modification for developing non-covalently functionalized CNT devices.

Here, we demonstrate control over many-body interaction energies in air-suspended carbon nanotubes by copper phthalocyanine (CuPc) molecule adsorption (Figure 1). The



Figure 1 Dielectric screening by organic molecules can modify the many body interaction energies significantly.



Figure 2 (a) A schematic image of the sample. (b) A scanning electron microscope image of a CuPc/CNT hybrid. (c), (d), and (e) PL excitation map, PL image, and laser polarization angle dependence, respectively, for a (9,7) nanotube in the 26~nm sample before CuPc deposition. (f), (g), and (h) PL excitation map, PL image, and laser polarization angle dependence, respectively, for the same tube after the deposition. (b), (d), and (g) The scale bars are 1 μ m.

molecules are deposited on chirality-assigned CNTs by thermal perform photoluminescence evaporation, and we (PL) spectroscopy of the CuPc/CNT hybrid (Figure 2). From the averaged PL and PL excitation (PLE) spectra for various chiralities, we find that the E_{11} and E_{22} resonances redshift with increasing deposition thickness due to the molecular screening (Figure 3 and 4). Furthermore, a new emission peak is observed at an energy below the E_{11} peak, which is attributed to trion emission (Figure 5). The emergence of the trion emission is likely due to charge transfer between CuPc molecules and CNTs. The spectra from individual tubes show that there is a good correlation between the exciton-trion energy separation and the exciton emission energy. Data from individual tubes reveal a good correlation between exciton-trion energy separation and the E₁₁ energy, suggesting the existence of a universal relationship. We consider a model assuming power law scaling of the interaction energies with dielectric constant to explain the observed correlation. A model assuming power law scaling of the many-body interactions with dielectric constant can quantitatively explain the observed correlation, which should be able to describe nanotubes with different surface conditions in a universal manner. Our findings show that organic molecule adsorption significantly affects many-body interaction energies of suspended CNTs, which opens up a pathway to CNT devices utilizing noncovalent molecular functionalization.

References

- [1] T. Uda, A. Ishii, and Y. K. Kato, ACS Photonics 5, 559 (2018).
- [2] T. Uda, S. Tanaka, and Y. K. Kato, Appl. Phys. Lett. 113, 121105 (2018).
- [3] S. Tanaka, K. Otsuka, K. Kimura, A. Ishii, H. Imada, Y. Kim, and Y. K. Kato, J. Phys. Chem. C, in press (2019).



Figure 3 (a) and (b) Ensemble averaged PL and PLE spectra, respectively, for (9,7) tubes of the samples before deposition (black), 3 nm sample (red), 7 nm sample (green), 16 nm sample (blue), and 26 nm sample (purple).



Figure 4 Deposition thickness dependence of the E_{11} and E_{22} resonance energies for various chiralities.



Figure 5 (a) A PLE map for a (9,7) tube in the 26 nm sample. (b) and (c) PL images for T and E_{11} exciton emission, respectively, for the same tube. Scale bars are 1 μ m.

大阪大学核物理研究センター (J-PARC グループ)

チャームバリオン分光実験用ビームタイミング検出器の開発

赤石貴也¹, 白鳥昂太郎² for the J-PARC E50 Collaboration ¹大阪大学大学院理学研究科,²大阪大学核物理研究センター

J-PARC ハドロン実験施設の高運動量ビームラインにおいてチャームバリオン分光実験 (J-PARC E50 [1]) を計画している。実験では20 GeV/c の π -中間子ビームを使用し、 π -+ $p \rightarrow D^{*-} + Y_c^{+*}$ 反応 により、チャームバリオンの励起状態(Yc**)を生成する。欠損質量法によってチャームバリオンの励 起状態の生成率と崩壊幅を広い質量領域で測定し、チャームバリオンの励起状態の性質に顕著に現 れると期待されるダイクォーク相関を明らかにする。実験では、チャームバリオンの生成断面積は 1 nb 程度と予想されており、多数のチャームバリオン励起状態の十分な生成量を得るために、毎秒 3千万個(30MHz)に達する大強度二次ビームを使用する。このような高計数率環境下で動作する ビームタイミング検出器が必要である。ビームタイミング検出器は、全検出器の時間基準となる検 出器で、さらに飛行時間測定法により散乱粒子を識別するため、高計数率環境下において高い時間 分解能が要求される。目標を達成するための検出器として、(1) 蛍光寿命の短いプラスチックシ ンチレータ(EJ228 [2])、および、(2)極めて短い時間で発光するチェレンコフ輻射体(PMMA)を 用いた検出器を製作した。いずれも光センサーとしてMPPC [3]を用いた。大強度ビームに対応する ため、ビームを受ける検出器を3mm幅に分割(多セグメント化)し、1セグメントあたりの計数率 を最大3MHz程度に抑える設計とした。検出器の出力信号時間幅が10 ns程度になるよう整形した前 置増幅器を用意し、計数率耐性の向上を図った。(2)の検出器について、ビーム入射方向に対し て一定の角度(約48度)に指向性をもつチェレンコフ輻射にあわせて輻射体を斜めに置くために生 じる信号伝播時間のビーム位置依存性を帳消しにするために、「X字型」の輻射体を用意した(図 1)



図1:X字型アクリル(PMMA)をチェレンコフ輻射体に用いたタイミング検出器



図2:X型チェレンコフ検出器に対する時間分解能のビーム計数率依存性。赤点はすべての事象につい て測定されたもの。緑点は、測定した信号より前50ns以内に信号がない事象を選んだ場合。[4]

J-PARC K1.8BRビームラインにおいて低計数率の中間子ビームを用いて基本性能を確認した。 東北大学電子光理学研究センター第2実験室において、高計数率環境下での性能評価を行った。一 連の試験より、X型チェレンコフ検出器が最も良い性能を示した。低計数率環境下の試験における 検出器の動作条件の最適値として、MPPC動作電圧59 V(オーバー電圧+7 V)、信号しきい値として 3.5光電子相当を決定した。このとき、検出器の中心の位置の条件で(35.6±0.9) ps(rms)の時間分解能 を得た。高計数率環境下の試験では、計数率が上がるにつれて時間分解能の悪化が見られた(図2)。 E50実験での想定ビーム強度である、1セグメントあたり3MHz 程度の高計数率において、 (54.1±0.8) ps(rms)の時間分解能を得ることができた(図2、赤点)[4]。これは、目標性能を達成し ている。

一方、さらなる改善の目も見出された。ある信号より前50ns以内に信号がいない事象のみを選ん だ時、時間分解能が(47.4±1.0) psに向上した(図2、緑点)。これを200nsまで広げると(39.6±1.9) ps まで向上することが分かった。これは、前置増幅器の出力信号波形が10ns以降でもしばらく波打っ ていること(リンギング)が原因とみられる。整形回路を改造し、リンギングを除去すれば、高計 数率環境下での分解能悪化を抑制できると期待される[4]。

- [1] H. Noumi et al, Charmed Baryon Spectroscopy via the $p(\pi^-, D^{*-})$ reaction", KEK/J-PARC-PAC 2012-19.
- [2] ELJEN Technology, https://eljentechnology.com/products/plastic-scintillators/ej-228-ej-230
- [3] 浜松ホトニクス株式会社、光半導体素子ハンドブック/第3章Si APD、MPPC
- [4] 赤石貴也,「チャームバリオン分光実験用ビームタイミング検出器の開発」、大阪大学大学院 理学研究科修士論文、2019年2月

Development of a High-Throughput, Trigger-Less Data Acquisition System for the Charm Baryon Spectroscopy Experiment at J-PARC

R. Honda¹, Y. Igarashi², Y. Ma³, T. N. Takahashi⁴ for the J-PARC E50 Collaboration ¹Tohoku University, ²KEK, ³RIKEN, ⁴RCNP, Osaka University

As a next generation high luminosity particle physics experiment, J-PARC E50 requires measurement of multiple reaction channels simultaneously with enormous amount of data from detectors. Traditional counter experiments with hardware event trigger technique cannot fulfill such requirements. Therefore, we propose to develop a high-throughput trigger-less data acquisition system (DAQ) to face this challenge.



Figure 1: Concept of the streaming DAQ system

The proposed DAQ has the following features: 1) capability to handle MHz order event rate and a data throughput of 10GB/s in average; 2) optimized online filtering and tracking algorithm to select physics event effectively with 99% background suppression; 3) entirely implemented with general purpose computing devices (CPU and GPU).



40 CPUs and 256 GB Memories

Figure 2: In-Beam Setup and Data Flow in the Streaming DAQ system

The concept of the proposed DAQ is illustrated in Fig.1. There are four stages in the proposed trigger-less DAQ: buffering, packing, tracking and storing. The digitized signals from detectors (TDC and ADC) carrying global time stamp are sent to buffer stations first via fast Ethernet connection. Data from different

detectors are merged and packed into event candidates at packer stations. The packed events are then fed into tracker stations as shown in Fig.1, where data filtering and tracking are performed by software. Only charm related physics events passed those filtering and tracking are saved into local storage devices for offline data analysis.

We have developed FPGA based streaming TDC modules with synchronization capability. A prototype DAQ software was prepared based on FairMQ [1]. We have carried out in-beam test for the idea of streaming DAQ in December of 2018, at ELPH of Tohoku University, which clearly demonstrates the feasibility of the proposed setup. The schematic setup used for the in-beam test is shown in Fig.2. In total, 128 channels of scintillation fiber, 14 channels scintillation counter and 30 channels of drift chamber are read by six streaming TDC modules without trigger selection. All six streaming TDC modules (HUL [2]) worked at their highest throughput (1Gpbs) without obvious data loss. This is an important evidence for the transportation capability of TCP/IP technique in near real time condition.

During the in-beam test, we tested two types of online processing algorithm to pack data from different TDC modules together and suppress random hits from detectors. The first method is to employ standard C++ algorithm (inplace_merg()) to merge and sort the TDC data. The online performance was found that one needs ~25GB RAM and ~25 CPU cores to handle 6Gbps data throughput. However, the performance is also strongly dependent on the data segment size: a smaller data segment to be processed the better performance can be



Figure 3: CPU and Memory Consumption among 40 CPUs and 256 GB Memories

expected. There is still some possibility to optimize this method by fine tuning the data segment. Another method we tested is named as fixed time window method. We divide the global TDC data into 1µs wide time window, which is mapped to a fixed address in RAM space. By checking the multiplicity information of each time window, we will be able to suppress the dark counts from hot channels. The performance of this method is given in Fig.3. It is apparent that this method is more economic and allow us to perform further online processing such as hit position finding by using pre-built look up table. In any case, we have achieved an important goal by demonstrating the data processing capability of modern server machine and established the feasibility of streaming DAQ.

References:

- [1] M. Al-Turany et al., J. Phys. Conf. Ser. 513 (2014) 022001
- [2] https://github.com/FairRootGroup/FairMQ
- [3] R. Honda, HUL, Hadron Universal Logic module, User's Guide

東京工業大学 (藤井研究室)

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による K⁺イオンチャンネル部分ペプチド・アルカリ金属イオン錯体の赤外分光

石内俊一, 根来拓己, James M. Lisy, 藤井正明

東工大・化生研

カリウムイオンチャンネルは膜タンパク質で あり、K⁺を拡散律速に近い速度で透過させるのに 対して、それよりも多量に存在している Na⁺は透 過させない。K⁺のイオン半径は 1.51Å であるのに 対して、Na⁺は 1.16Å であり、Na⁺がなぜ透過でき ないのかは単なる孔の大きさでは説明できない。 この様な選択的イオン透過のメカニズムは非常 に興味深く、これまで多くの研究がなされてい る。MacKinnon らはカリウムイオンチャンネル KcsA の結晶構造解析に成功し、選択フィルター



図1 カリウムイオンチャンネルの結晶構造と選択フィルター部分ペプチド

と呼ばれるアミノ酸配列 GYG (G: Gly, Y: Tyr) が K⁺に配位することを見出した (図1) [1]。こ の配位構造は K⁺の水和構造に近いため、K⁺の脱水和によるエネルギー損失を、選択フィルターに 結合して得られるエネルギー利得が相殺する。一方、Na⁺の場合は、Na⁺のイオン半径が選択フィ ルターにマッチしておらず、水和構造の方が安定であるため、選択フィルターに結合しにくいと 考えられている。選択フィルターに K⁺が結合している様子は原子分解能で明らかになった一方 で、Na⁺が水和と競合して選択フィルターから除外される様子は実験的に観測されている訳では なく、理論計算[2]からの類推である。分子選択性のメカニズムを解明するためには、なぜ結合す るのかだけでなく、 (近い構造なのに) なぜ結合しないのかも明らかにする必要があるが、後者 に関しては構造化学に基づく実験的なアプローチがこれまで困難であった。

そこで本研究では、KcsA の選択フィルターGYG の部分ペプチド AcYNHMe とアルカリ金属イ オンの相互作用を気相クラスター分光の手法を用いて解明することを着想した(図1)。この様 な相互作用中心だけを取り出して研究するボトムアップ・アプローチは、既にアドレナリンレセ プターとアドレナリン及びその類似分子との相互作用の研究に適用し、分子認識機構の解明に有 効な手法であることが示されている[3]。本研究では、イオン選択メカニズムの解明の第一歩とし て、AcYNHMe の Na⁺及び K⁺錯体の構造の違いを、赤外分光法を用いて明らかにすることを目的 とした。

図2に実験装置を示す。エレクトロスプ レー法により Na⁺-AcYNHMe 及び K⁺-AcYNHMe を気相中に生成し、錯体イ オンのみを四重極質量分析器で選択し、冷 却イオントラップに導いておよそ10 K に



冷却した[4]。ここに水素ガスを導入しトラップしたイオンに水素分子を付着させた。波長可変赤 外レーザーを導入し、赤外吸収によって生成した水素脱離イオン(フラグメントイオン)を飛行 時間型質量分析器で検出する。フラグメントイオンは赤外吸収したときだけ生成するので、フラ グメントイオン量をモニターしながら赤外レーザーを波長

掃引することで赤外光解離(IRPD)スペクトルを測定できる。 複数の異性体が共存する場合、この方法では各異性体の赤外 スペクトルの重ね合わせが測定される。異性体ごとの赤外ス ペクトルを測定するために IR² dip 分光法を用いた(図3)。 この方法では vp を IRPD スペクトルに観測されたあるバンド

に固定し、生成するフラグメントイオンを検出する。ラグメント量はvpでプローブしている振動 バンドを与える異性体のゼロ振動状態の分子数に比例する。ここに別の赤外レーザーvrkを照射し 波長掃引する。vrkがプローブしている異性体を振動励起すると、vpによって生じるフラグメント 量が減少する。従って、特定の異性体の赤外スペクトルをフラグメント量の減少として測定でき る。

図4に Na⁺-AcYNHMe 及び K⁺-AcYNHMe の IRPD スペクトルを示す。両錯体のスペクトルに は1650~1700 cm⁻¹付近に強いバンドが観測され、 これらは amide-I (C=O 伸縮振動) バンドに帰属 される。Na⁺錯体では1680 と 1700 cm⁻¹に 2 本観 測されるが、K⁺錯体では後者が弱く観測される。 IR² dip 分光の結果、それぞれのバンドは異なる異 性体に由来することが分かった。量子化学計算の 結果,前者は2つの C=O が配位した構造 (O/O)、 後者はこれらに加えベンゼン環も配位した構造

(O/O/R) の amide-I バンドであると帰属された。 つまり K⁺錯体では O/O 構造がメインであるのに 対して、Na⁺錯体では O/O/R の寄与が著しく増大 している。O/O はタンパク質中の構造と類似して いるが、O/O/R はタンパク質中では実現できない 構造である。つまり、Na⁺錯体で O/O/R 構造の寄 与が大きいことは、選択フィルターGYG に対す る Na⁺の O/O 型の配位が不安定であることを示唆 している。



fragment

IR² dip 分光法の原理

図 3

【参考文献】

- [1] J. H. Morais-Cabral, et al., Nature 414, 37 (2001)., Y. Zhou, et al., Nature 414, 43 (2001).
- [2] T. Allen, et al., Biophys. J., 77, 2502 (1999).
- [3] T. Sekiguchi, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 57, 5626 (2018).
- [4] S. Ishiuchi, et al., J. Mol. Spectrosc. 332, 45 (2017).

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法による SIVSFペプチドとリガンド分子との錯合体の気相分光

田村将人,石内俊一,藤井正明

東工大·化生研

受容体タンパク質は、リガンド分子が分子選択的に結合することで、構造変化を起こす。アドレナリン受容体のカテコール認識部位を取り出した部分ペプチド SIVSF(図 1a)は、気相中において、受容体タンパク質と同様の分子認識能をもつことが示されている[1]。受容体への親和性が高いリガンド(例えばアドレナリン)は、カテコールの2つのヒドロキシ基によって SIVSF と結合する錯体(カテコール結合型錯体)と、アミノ基によって結合する錯体(アミノ結合型錯体)を形成する。カテコール結合型錯体では、SIVSF は α a

ターンを形成していて、これは受容体中での構造と同様である。一方受容体への親和性が低いリガンド(例えばノルアドレナリン)に対しては、アミノ結合型錯体のみが形成される。これまで、この様な分子認識が

 $\overset{(h)}{\xrightarrow{}} \overset{(h)}{\xrightarrow{}} \overset{($

図 1 SIVSF ペプチド a)とアドレナリン b)

異なるリガンド分子で観測されているが、本研究では、さらに光学異性体の認識もできるかを調べることを目的とした。アドレナリンは不斉炭素をもつ分子であり(図 1b)、生体内に存在する L 体のアドレナリンの受容体に対する親和性は D 体に比べて 10 倍以上高い [2]。そこで、SIVSF でも同様のキラリティ認識性を示すのかを明らかにするために、これらの複合体の構造を紫外および赤外分光を用いて調べることを着想した。

アドレナリンはプロトン付加体として作用していると考えられるため、メタノールに溶解した 後、ギ酸を加えプロトン付加体とした(以後 AdH⁺と表記する)。これに SIVSF を溶解することで 錯合体を生成した。これをエレクトロスプレーで真空中に取り出し、冷却イオントラップに捕捉 した。ここに紫外光を照射し、生じるフラグメントイオンを飛行時間型質量分析器により検出し た。フラグメントイオン量をモニターしながら紫外光の波長を掃引して紫外吸収スペクトルに相

当する紫外光解離スペクトル (UVPD スペ クトル)を測定した。UVPD スペクトルで 観測された特定のバンドに紫外光の波長 を固定し、赤外光を照射し波長掃引するこ とによって、異性体選別した赤外スペクト ル (IR dip スペクトル)を測定した。

図 2b に D-AdH⁺錯体の UVPD スペクト ルを示す。L-AdH⁺錯体の UVPD スペクト ル(図 2a) と比較すると大きく異なって いることがわかる。つまり、光学異性体に より錯体の構造が大きく異なっており、 SIVSF がアドレナリンのキラリティを認 識していることが明らかになった。



図 2 SIVSF/L-アドレナリン錯体の UVPD スペクトル a)と SIVSF/D-アドレナリン錯体の UVPD スペクトル b)

これまでの我々の研究によれば、L-AdH⁺錯体のUVPD スペクトルは、35000 cm⁻¹より低波数側 がアミノ結合型錯体、高波数側がカテコール結合型錯体の電子遷移に帰属されている[1]。D-AdH +錯体のUVPD スペクトルでは、35000-35100 cm⁻¹のカテコール結合型錯体の吸収帯には弱いピー クが観測されているものの、L-AdH⁺錯体に観測されている明確なプログレッションは観測され ていない。ゆえに、D-AdH⁺錯体ではカテコール結合型錯体の寄与が小さいと考えられる。一方、 アミノ結合型錯体の吸収帯には顕著なピークが観測されている。しかし、バンドパターンは L-AdH⁺錯体とは明らかに異なっており、アミノ結合型でも L-AdH⁺錯体のそれとは大きく異なっ ていることが示唆される。より詳細な結合構造を調べるために、UVPD スペクトルにおいて観測 された各バンドに紫外光の波長を固定して IR dip スペクトルを測定した。

図 3 に IR dip スペクトルを示す。a-g は図 2 中の矢印に対応している。3550 cm⁻¹より高波数側

のバンドは OH 伸縮振動に帰属される。バンドの色 は、図中の構造式の OH の色と対応している。まず、 D-AdH⁺錯体のスペクトルの特徴を説明する。カテコ ール結合型の L-AdH⁺錯体のスペクトル(図 3b)では、 カテコールの OH に由来するバンドがこの領域に観 測されない。つまり、この錯体では 2 つのカテコー ル OH が両方とも分子間水素結合していることを意 味している。一方アミノ結合型錯体ではこの領域に カテコール OH のバンドが観測される(図 3a)。

続いて D-AdH⁺錯体の IR dip スペクトルについて 説明する(図 3c-g)。図 2 のバンド g は、カテコール 結合型錯体の吸収帯にあるが、図 3f と図 3g は同じ バンドパターンなので、同じ異性体に由来すること がわかる。ゆえに、g は f のバイブロニックバンド であると帰属した。c-f はすべて異なっているため、 これらは異なる 4 つの異性体に由来することがわか った。この 4 つの異性体において、アミノ結合型の L-AdH⁺錯体と同様に、この領域に複数のバンドが観 測される。特に、分子内水素結合しているカテコー ル OH のバンドがすべての錯合体に対して観測され



ペクトル a-b)と SIVSF/D-アドレナリン錯体 の IR dip スペクトル c-g)

ている。これは、L-AdH⁺錯体において見られた2つのカテコールOH両方が分子間結合している ような受容体本来の結合構造が、D-AdH⁺錯体の場合は形成されないことを示している。このよう に、リガンドのキラリティを変えると、SIVSF 錯体の分子間結合のパターンが変わることがわか った。

以上の結果は、カテコール認識部位 SIVSF がリガンドのキラリティの違いを認識できることを 明らかにしている。これまでに報告されている結果とも合わせて、SIVSF 配列の、直接結合しな い部分の認識への寄与が示唆される。

【参考文献】

[1] T. Sekiguchi et al., Angew.Chem.Int. Ed. 57(20), 5626-5629 (2018). [2] K. Wieland et al., Proc. Natl. Acad. Sci. 93, 9276-9281 (1996).

エレクトロスプレー・冷却イオントラップレーザー分光法による天然変性 タンパク質 α シヌクレイン部分ペプチド-低分子リガンド複合体の

構造研究

田端みずき,石内俊一,藤井正明

東工大・化生研

タンパク質の機能はその固有の立体構造により説明できる、と考えるのが構造生物学の大前提 である。しかしながら、生理学的条件下で固有の立体構造を形成しないにも関わらず機能を発揮 するタンパク質が多数発見されている[1]。このようなタンパク質は天然変性タンパク質(IDP) と呼ばれ、多様な分子と結合し特定の立体構造を形成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、パーキンソン病など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。この凝集体は原因タンパク質の種類によらず特有の立体構造 を形成しているという共通点がある。この治療薬開発を目指し原因 IDP の凝集を阻害する低分子 リガンドが発見されており[2]、神経変性疾患の特徴からリガンド結合時の原因 IDP の構造は興味 が持たれる情報である。しかしながら、その複合体の構造揺らぎが大きいために従来の構造生物 学的手法(NMR、X線結晶構造解析など)を適用できず、結合時に形成している立体構造の解析 が困難である。そこで私たちはこの問題に対し、結合部位を切り出した部分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・冷 却イオントラップ法とレーザー分光法により調べ るボトムアップアプローチ[3]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αシヌクレインとその低分子凝集阻害剤で あるドーパミン及びドーパミン類似体に着目した。 α シヌクレインのドーパミン結合モチーフである ¹²⁵YEMPS¹²⁹の両末端を保護した Ac-YEMPS-NHMe

(図 1a、以降 YEMPS) とその低分子リガンドであ るドーパミン/ドーパミン類似体(図 1b)との複合 体の構造を調べることを目的とした。以下ではドー図1 YEMPSペプチドと各種リガンド分子 パミンについての結果をまとめる。

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。そこで、プロトン化ドーパミンと YEMPS の複合体 をエレクトロスプレーイオン法により生成し、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。H,ガスを 20%含んだ He ガスを導入することにより、複合体の H₂クラス ターを生成した。ここに赤外レーザーを照射し、波長掃引した。 赤外波長が分子の振動準位に一致すると、H2分子と複合体イオ







ンに解離する。解離生成する複合体イオン(解離フラグメントイオン)量を飛行時間型質量分析 器で検出しながら赤外レーザーを波長掃引することで、赤外吸収スペクトルに相当する赤外光解 離(IRPD)スペクトルを測定した(図2)。先行研究によればα シヌクレインとドーパミンは図 3 のように結合しており、α シ ヌクレインの 125-129 残基の結合モチーフはドーパミンのカテ コールの部分と結合することが示唆されている[4]。ドーパミン のプロトン化アミノ基はペプチドと強く相互作用することが 分かっており[3]、その様な構造を排除するために、プロトン化 アミノ基を 18-crown-6-ether (CE) で包接保護した。

まず、目論見通りリガンド分子がカテ コールOH基でYEMPSと結合しているか を調べるために、YEMPS-ドーパミン-CE 複合体の XH 伸縮振動領域の IRPD スペク トルを測定した(図 4b)。振動数から、 3050~3530 cm⁻¹ を NH 伸縮振動、 3530~3700 cm⁻¹を OH 伸縮振動と帰属し た。OH 伸縮振動領域に着目すると、CE でアミノ基を保護していない錯合体(図 4c) で観測される free のカテコール OH

(~3650 cm⁻¹)、分子内水素結合カテコー ル OH (~3580 cm⁻¹) 伸縮振動バンドがド (c)YEMPS-ドーパミンの IRPD スペクトル ーパミン-CE 錯合体両方で観測されてい



図 3 α シヌクレ ーパミ ンの結合様式





ない。これは、両カテコール OH 基が YEMPS と強い水素結合を形成したため、これらのバンド がレッドシフトしたためだと考えられる。この結果から、CE でリガンドのアミン側鎖を包接保 護したことにより、目論見通り両カテコール OH 基が YEMPS と結合している錯合体を選択的に 生成できたと結論できる。そこで、タンパク質・ペプチドの二次構造を反映する amide I (C=O 伸縮振動)領域の IRPD スペクトルを測定した。すると、YEMPS-ドーパミン-CE 錯合体では 1650 cm⁻¹に吸収が見られαヘリックス構造の基本単位であるαターン構造の水素結合を形成したC=O 伸縮振動に帰属される。これらの結果から、αシヌクレインの結合モチーフがドーパミンと結合 するとαターン構造を形成することが示された(図4)。エレクトロスプレー・冷却イオントラッ プ分光法は、IDP のリガンド結合モチーフの構造解析に適用できる可能性がある。

【参考文献】

[1]P. E. Wright, et al., J. Mol. Biol. 293, 321-331 (1999).

[2]R. Cuchillo, et al., Biochem. Soc. Trans. 40, 1004-1008 (2012).

- [3]T. Sekiguchi, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 57, 5626-5629 (2018).
- [4]F. E. Herrera, et al., PLoS One. 3, e3394 (2008).

分子科学研究所(山本グループ)

有機モット絶縁体κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br 界面における バンド幅とバンドフィリングの精密同時制御

川口玄太¹, 山本浩史^{1,2,3}

1分子研,2理研,3総研大

伝導体中の電子は通常、電子間クーロン斥力の遮蔽を受けて運動するが、運動エネルギー(バン ド幅)が小さい系においては、その遮蔽が効きにくくなる。とりわけ格子の密度と電子の密度が一 致する場合(Half-filled バンド)には強い相互作用が生じるため、本来は金属的なバンドを持って いるはずの固体が絶縁体になることがある。こうして生じた「モット絶縁体」では、圧力を加えた り化学ドーピングを行ったりすると、しばしば低温で超伝導相が現れることが知られており、ペロ ブスカイト型銅酸化物、κ型 BEDT-TTF、フラーレンなどの物質群でそうした現象が見られる。こ の際、銅酸化物では化学ドーピング(あるいは電界効果による物理的ドーピング)による「バンド フィリング制御」が、後二者では物理的静水圧(あるいは化学的圧力)による「バンド幅制御」が 超伝導に至る制御手法として用いられてきたが、銅酸化物での「バンド幅制御」あるいは後二者で の「バンドフィリング制御」はこれまで困難であった。これは、銅酸化物の格子が固いために、圧 力による格子変形が難しく、制御出来るバンド幅に制限があったため、あるいは BEDT-TTF 塩など の分子系ではドーパントを入れる際に作られる(BEDT-TTF = Bis(ethyelendithio)tetrathiafulvalene)

このように、これまで系の制御パラメーターと して、温度とバンドフィリング、あるいは温度と バンド幅、という組み合わせは存在したが、温度・ バンド幅・バンドフィリングの3次元を全て制御 出来る系は存在していなかった。我々は κ型 BEDT-TTF の薄膜デバイスを作製することによっ てこうした制限を乗り越えることにチャレンジし、 最近電気二重層トランジスタ(EDLT)と基板歪 みを同時に制御することによって、温度・バンド 幅・バンドフィリングの3次元パラメーター空間 で、モット絶縁相と超伝導相の分布を広汎に調べ ることの出来る系を確立した[1]。これはこれまで 不明であったバンドフィリング制御超伝導と、バ ンド幅制御超伝導の二者を相図上で接続するもの であり、今後は超伝導発現の微視的メカニズムに 関する検証データとしても重要になると考えられ る。

今回我々は、さらに精密な状態制御の手法として、冷却速度制御によるバンド幅のコントロール を試みた。これは κ型 BEDT-TTF が 80 K 付近で



図1:デバイスの断面構造(上図)と、各冷却速 度における抵抗の温度依存性(下図)。

格子のガラス転移を起こすことを利用した手法で、冷却速度を変化させることによって分子間トラ ンスファー積分が微妙に変化し、実効的にバンド幅を制御出来ることがバルク結晶で知られている ので、これをデバイスに応用したものである。実際に、図1の上図に示すようなデバイスを作製し、 κ-(BEDT-TTF)₂Cu[N(CN)₂]Br を用いた電界効果トランジスタ(FET)と組み合わせることによって、 冷却速度とゲート電圧のコントロールによる精密なバンド幅・バンドフィリングの同時制御を実現 した。FET を用いるメリットは、EDLT のように低温で凍結するイオン液体を使う必要がないため、 超伝導が起きる温度領域でバンドフィリングのリアルタイム制御が出来る点にある。また、冷却速 度によってコントロール出来るバンド幅の範囲は基板歪みよりも狭いが、より再現性よく細かいパ ラメーター制御が出来る点も重要である。今回の測定では、図1下図に示すように、冷却速度を 10 K/min.から 0.3 K/min.へと変化させることによって、モット絶縁体から超伝導体へと、連続的に系 の基底状態を変化させることに成功した。

それぞれの冷却速度における、FET の測定結果を図2に示す。興味深いことに、超伝導転移温度 直上(10K;図2(a))ではn型の動作をしているデバイスが、超伝導転移温度以下(4K;図2(b)) ではp型動作に切り替わるケースがあることである。これは、冷却速度を遅くして(0.3 K/min.)、 バンド幅を広げた場合にのみ、見られる現象である。転移温度直上の様子から、-5V以下のゲー ト電圧では系がモット絶縁体となり、フェルミ準位がバンドギャップに入っていると考えられるの で、このp型動作は「バンドギャップが存在するときのみ」超伝導が誘起されるという、非常に奇



図2:冷却速度を変えた場合の、デバイスの電界効果。(a)10 Kで測定したもの。(b)4Kで測定したもの。

妙な動作を観測していることになる。 通常、フェルミ準位がバンドギャッ プ内に入っている場合は、系は絶縁 体であり、超伝導とは全く逆の性質 を示すはずなので、この現象はこれ までの超伝導理論では理解不可能で ある。現在、デバイスの電流電圧特 性などを詳細に検討することによっ て、バンドギャップが確かに存在す ることなどを検証し、メカニズムの 推測に取り組んでいるところである。

【参考文献】

[1] Y. Kawasugi et al., Science Advances, in press.

IV. 業績リスト

【岩崎先端中間子研究室】 (1) 原著論文

- 1. "K-pp", a Kbar-meson nuclear bound state, observed in 3He(K-, Λp)n reactions, S. Ajimura et al., Physics Letters B **789**, 620-625 (2019). [1]
- "Precision laser spectroscopy of the ground state hyperfine splitting in muonic hydrogen", S. Kanda, K. Ishida, M. Iwasaki, Y. Ma, A. Takamine, H. Ueno, K. Midorikawa, N. Saito, S. Wada, M. Yumoto, S. Okada, Y. Oishi, M. Sato, S. Aikawa, K.S. Tanaka and Y. Matsuda, Proceeding of Science (NuFact2017) 122. [1, 2]
- "Measurement of the proton Zemach radius from the hyperfine splitting in muonic hydrogen atom", S. Kanda, K. Ishida, M. Iwasaki, Y. Ma, S. Okada, A. Takamine, H. Ueno, K. Midorikawa, N. Saito, S. Wada, M. Yumoto, Y. Oishi, M. Sato, S. Aikawa, K.S. Tanaka and Y. Matsuda, J. Phys.: Conf. Ser. 1138, 012009 (2018). [1, 2]
- 4. S. Kanda et al., "Development of an intense mid-infrared coherent light source for muonic hydrogen spectroscopy", RIKEN Accelerator Progress Report 51 214 (2018). [1, 2]

(2) 著書、解説等

1. クォークと反クォークが共存する原子核: K 中間子原子核の世界, 岩崎雅彦、野海博之, パリ ティ、2019年1月号(Vol2019, No. 01) 第34巻第1号 p44-45[1]

(3) 招待講演

- 1. Precision Spectroscopy of Muonic Systems with High-intensity Pulsed Muon Beam, Sohtaro Kanda, Workshop on Lepton Flavor Physics with Most Intense DC Muon Beams, Tokyo, Apr. (2018). [1, 2]
- 2. Search for the Kaonic Bound State KbarNN at J-PARC, F.Sakuma, 15th International Workshop on Meson Physics (MESON2018), KRAKOW, POLAND, 7th 12th June 2018 [1]
- Search for the Kaonic Bound State KbarNN via 3He(K-, Λp/pΣπ)n Reactions, F.Sakuma, YKIS2018b Symposium "Recent Developments in Quark-Hadron Sciences" June 11 - June 15, 2018, Yukawa Institute for Theoretical Physics, Kyoto University [1]
- 4. A quest for the "Kpp" bound state via 3He(K-,n) reaction, J-PARC E15 experiment, M.Iwasaki, The 13th International Conference on Hypernuclear and Strange Particle Physics (HYP2018), June 24-29, 2018, Renaissance Portsmouth-Norfolk Waterfront Hotel 425 Water Street Portsmouth, VA 23704 [1]
- 5. Laser spectroscopy of the hyperfine splitting in muonic hydrogen atom by a measurement of decay electron asymmetry, Sohtaro Kanda, Nucleon Spin Structure at Low Q: A Hyperfine View, Trento, Jul. (2018). [1, 2]
- 6. "ミュオン原子による陽子半径決定"、石田勝彦、大阪大学理学部物理セミナー、豊中、2018 年 8月[1,2]
- Precision Spectroscopy of Exotic Atoms Involving Muon, Sohtaro Kanda, NuFact2018, Virginia, Aug. (2018). [1, 2]
- 8. Laser spectroscopy of the ground-state hyperfine splitting in muonic hydrogen atom, Sohtaro Kanda, Symposium for Muon and Neutrino Physics 2018, Osaka, Sep. (2018). [1]
- 9. J-PARC における K 中間子 X 線分光, ELPH 研究会 C023 「原子核中におけるハドロンの性質 とカイラル対称性の役割」, 東北大学電子光理学研究センター, 2018 年 9 月[1]
- 10. New Results on the "K-pp" bound state from J-PARC, 原子核中におけるハドロンの性質とカイラ ル対称性の役割, 東北大学電子光理学研究センター, 2018 9/11-12 [1]
- 11. "Proton Zemach radius measurement by the hyperfine splitting of muonic hydrogen", K. Ishida, Fifth Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the American Physical Society and the Physical Society of Japan, October 2018, Hawaii, USA. [1,2]
- 12. Results of KbarNN search via the (K-, n) reaction at J-PARC, T.Yamaga, The 8th International Conference on Quarks and Nuclear Physics (QNP2018), Tsukuba, Japan, November 13-17, 2018 [1]
- Kbar-Nuclear Bound State at J-PARC, F.Sakuma, 13th International Conference on Nucleus-Nucleus Collisions (NN2018), Dec. 4(Tue.)-8(Sat.), 2018 in Omiya, Saitama, Japan [1]
- 14. Residual polarization and hyperfine transition rate in muonic hydrogen, Sohtaro Kanda, 新学術領域研究「宇宙観測検出器と量子ビームの出会い。新たな応用への架け橋。」キックオフシンポジウ

ム, Tohoku, Dec. (2018). [1,2]

- 15. "Proton radius measurement with muonic atoms", K. Ishida, International workshop on the structure of the proton, Sagae, Yamagata, Feb 2019. [1, 2]
- 16. "Development of instruments for the proton radius measurement at RIKEN", Sohtaro Kanda, International workshop on the structure of the proton, Sagae, Yamagata, Feb 2019. [1, 2]
- 17. "ミュオン原子による陽子 Zemach 半径測定"、石田勝彦、電子光理学研究センター拠点研究会 「電子散乱による原子核研究ー陽子半径、不安定核の電荷密度分布を中心にー」、東北大学電 子光理学研究センター、仙台、2019 年 3 月 [1,2]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

(6) 受賞

なし

(7) プレスリリース、新聞記事等

- K-中間子と二つの陽子からなる原子核の発見 -クォークと反クォークが共存する"奇妙な"結合 状態-,理化学研究所、高エネルギー加速器研究機構、日本原子力研究開発機構、大阪大学、 東北大学、Istituto Nazionale di Fisica Nucleare、The Stefan Meyer Institute、J-PARCセンター, 2019 年1月24日
- メディア掲載:http://ag.riken.jp/J-PARC/publication/press.html

【上野核分光研究室】

(1) 原著論文

- Y. Ito, P. Schury, M. Wada, F. Arai, H. Haba, Y. Hirayama, S. Ishizawa, D. Kaji, S. Kimura, H. Koura, M. MacCormick, H. Miyatake, J. Y. Moon, K. Morimoto, K. Morita, M. Mukai, I. Murray, T. Niwase, K. Okada, A. Ozawa, M. Rosenbusch, A. Takamine, T. Tanaka, Y. X. Watanabe, H. Wollnik, and S. Yamaki, "First mass measurements of nuclides around Z = 100 with a multireflection time-of-flight mass spectrograph," Phys. Rev. Lett. **120**, 152501 (2018). [1]
- O. B. Tarasov, D. S. Ahn, D. Bazin, N. Fukuda, A. Gade, M. Hausmann, N. Inabe, S. Ishikawa, N. Iwasa, K. Kawata, T. Komatsubara, T. Kubo, K. Kusaka, D. J. Morrissey, M. Ohtake, H. Otsu, M. Portillo, T. Sakakibara, H. Sakurai, H. Sato, B. M. Sherrill, Y. Shimizu, A. Stolz, T. Sumikama, H. Suzuki, H. Takeda, M. Thoennessen, H. Ueno, Y. Yanagisawa, and K. Yoshida, "Discovery of ⁶⁰Ca and implifications for the stability of ⁷⁰Ca," Phys. Rev. Lett. **121**, 022501 (2018). [1]
- M. Hase, Y. Ebukuro, H. Kuroe, M. Matsumoto, A. Matsuo, K. Kindo, J. R. Hester, T. J. Sato, and H. Yamazaki, "Erratum: Magnetism of the antiferromagnetic spin-32 dimer compound CrVMoO₇ having an antiferromagnetically ordered state [Phys. Rev. B 95, 144429 (2017)]," Phys. Rev. B 98, 139901 (2018). [3]
- B. A. Marsh, T. Day Goodacre, S. Sels, Y. Tsunoda, B. Andel, A. N. Andreyev, N. A. Althubiti, D. Atanasov, A. E. Barzakh, J. Billowes, K. Blaum, T. E. Cocolios, J. G. Cubiss, J. Dobaczewski, G. J. Farooq-Smith, D. V. Fedorov, V. N. Fedosseev, K. T. Flanagan, L. P. Gaffney, L. Ghys, M. Huyse, S. Kreim, D. Lunney, K. M. Lynch, V. Manea, Y. Martinez Palenzuela, P. L. Molkanov, T. Otsuka, A. Pastore, M. Rosenbusch, R. E. Rossel, S. Rothe, L. Schweikhard, M. D. Seliverstov, P. Spagnoletti, C. Van Beveren, P. Van Duppen, M. Veinhard, E. Verstraelen, A. Welker, K. Wendt, F. Wienholtz, R. N. Wolf, A. Zadvornaya, K. Zuber, "Characterization of shape-staggering effect in mercury nuclei," Nat. Phys. 14, 1163 (2018). [1, 2]
- 5. Z. Y. Xu, H. Heylen, K. Asahi, F. Boulay, J. M. Daugas, R. P. de Groote, W. Gins, O. Kamalou, Á. Koszorús, M. Lykiardopoulou, T. J. Mertzimekis, G. Neyens, H. Nishibata, T. Otsuka, R. Orset, A.

Poves, T. Sato, C. Stodel, J. C. Thomas, N. Tsunoda, Y. Utsuno, M. Vandebrouck, X. F. Yang, "Nuclear moments of the low-lying isomeric 1⁺ state of ³⁴Al: Investigation on the neutron 1p1h excitation across N = 20 in the island of inversion," Phys. Lett. B **782**, 619–626 (2018). [1]

- K. Imamura, Y. Matsuo, W. Kobayashi, T. Egami, M. Sanjo, A. Takamine, T. Fujita, D. Tominaga, Y. Nakamura, T. Furukawa, T. Wakui, Y. Ichikawa, H. Nishibata, T. Sato, A. Gladkov, L. C. Tao, T. Kawaguchi, Y. Baba, M. Iijima, H. Gonda, Y. Takeuchi, R. Nakazato, H. Odashima, and H. Ueno, "Absolute optical absorption cross-section measurement of Rb atoms injected into superfluid helium using energetic ion beams," App. Phys. Exp. 12, 016502 (2019). [3]
- S. Kinbara, H. Ekawa, T. Fujita, S. Hayakawa, S.H. Hwang, Y. Ichikawa, K. Imamura, H. Itoh, H. Kobayashi, R. Murai, K. Nakazawa, M.K. Soe, A. Takamine, A.M.M. Theint, H. Ueno, J. Yoshida, "Charge identification of low-energy particles for double-strangeness nuclei in nuclear emulsion," Prog. Theor. Exp. Phys. 2019, 011H01 (2019). [1]
- Y. Ichikawa, H. Nishibata, Y. Tsunoda, A. Takamine, K. Imamura, T. Fujita, T. Sato, S. Momiyama, Y. Shimizu, D. S. Ahn, K. Asahi, H. Baba, D. L. Balabanski, F. Boulay, J. M. Daugas, T. Egami, N. Fukuda, C. Funayama, T. Furukawa, G. Georgiev, A. Gladkov, N. Inabe, Y. Ishibashi, Y. Kobayashi, S. Kojima, A. Kusoglu, T. Kawaguchi, T. Kawamura, I. Mukul, M. Niikura, T. Nishizaka, A. Odahara, Y. Ohtomo, T. Otsuka, D. Ralet, G. S. Simpson, T. Sumikama, H. Suzuki, H. Takeda, L. C. Tao, Y. Togano, D. Tomonaga, H. Ueno, H. Yamazaki and X. F. Yang, "Measurement of the magnetic moment of ⁷⁵Cu reveals the interplay between nuclear shell evolution and shape deformation," Nat. Phys., published online (2019). [2]

(2) 著書、解説等

なし

(3) 招待講演

- H. Nishibata, T. Shimoda, A. Odahara, S. Morimoto, S. Kanaya, A. Yagi, H. Kanaoka, M. R. Pearson, C. D. P. Levy, M. Kimura: "Shape coexistence in ³¹Mg revealed by β- and β-γ spectroscopy with spin-polarize ³¹Na," The IX International Symposium on Exotic Nuclei (EXON2018), Petrozavodsk, Russia, September 1–15 (2018). [1, 2]
- 2. T. Sato: "Coexisting Xe-129 and Xe-131 masers with active feedback scheme for Xe atomic EDM search," Fifth Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the APS and the JPS (HAWAII2018), Waikoloa, Hawaii, USA, October 23–27 (2018). [1]
- T. Otsuka:, "Quantum self-organization and nuclear collectivity," Fifth Joint Meeting of the Nuclear Physics Divisions of the APS and the JPS (HAWAII2018), Waikoloa, Hawaii, USA, October 23–27 (2018). [1, 2]
- 4. T. Sato: "Atomic EDM searches in RIKEN," The 10th China-Japan Joint Nuclear Physics Symposium (CJNP2018), Huizhou, China, November 18–23 (2018). [1]
- 5. H. Ueno: "R&D of spin-controlled RI beams," The 10th China-Japan Joint Nuclear Physics Symposium (CJNP2018), Huizhou, China, November 18–23 (2018). [1]
- 6. M. Tajima: "Laser spectroscopy of RI beams at the SLOWRI facility of RIKEN," The 10th China-Japan Joint Nuclear Physics Symposium (CJNP2018), Huizhou, China, November 18–23 (2018). [1]
- 7. T. Otsuka: "Messages from nuclear masses on the quantum phase transitions and the quantum self-organization," The 10th China-Japan Joint Nuclear Physics Symposium (CJNP2018), Huizhou, China, November 18–23 (2018). [1,2]
- Y. Ichikawa: "Nuclear magnetic dipole moments measured with spin-oriented RI beams at RIKEN RIBF," The International Conference on HYPERFINE Interactions and Applications (HYPERFINE 2019), Goa, India, February 10–15 (2019). [2]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

1. 「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」合同春期研究会、熱海市、2018年5月11-12日.

- 2. 新学術領域研究「宇宙観測検出器と量子ビームの出会い。新たな応用への架け橋。」キックオ フシンポジウム、仙台、2018 年 12 月 17-18 日.
- 3. 「第10回停止・低速不安定核ビームを用いた核分光研究会」,福岡県福岡市,2019年3月18-19日.

(6) 受賞

なし

(7) プレスリリース、新聞記事等

- 1. 理研&東大共同記者発表、「磁気モーメントから分かる銅同位体の新たな姿 –極限までスピン 整列度を高めた RI ビームを駆使して測定に成功-」、2019 年 1 月 30 日.
- 2. 日本経済新聞オンライン、「理研と東大など、中性子過剰な銅同位体原子核の励起状態の磁気 モーメント測定に成功」、2019年1月30日.
- 3. 東大&理研共同記者発表、「水銀原子核はハムレット」、2018年10月2日.
- 東大&理研共同記者発表、「原子核形状の2次相転移をスパコンシミュレーションで発見」、 2018年8月13日.

【東原子分子物理研究室】

(1) 原著論文

- 1. FQ. Chen, N. Kono, R. Suzuki, T. Furukawa, H. Tanuma, P. Ferrari, T. Azuma, J. Matsumoto, H. Shiromaru, V. Zhaunerchyk, K. Hansen, "Radiative cooling of cationic carbon clusters, C_N^+ , N = 8, 10, 13 16", Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 1587 (2019). [2]
- N. Kono, R. Suzuki, T. Furukawa, J. Matsumoto, H. Tanuma, H. Shiromaru, T. Azuma and K. Hansen, "Electronic and vibrational radiative cooling of the small carbon clusters C₄⁻ and C₆⁻", Phys. Rev. A 98, 06343 (2018). [2]
- 3. S. Menk, P. Bertier, Y. Enomoto, T. Masunaga, T. Majima, Y. Nakano, and T. Azuma, "A cryogenic linear ion trap beamline for providing keV ion bunches", Rev. Sci. Instrum. **89**, 113110 (2018). [1]

(2) 著書、解説等

なし

(3) 招待講演

- 1. T. Azuma: "Superconducting TES calorimeter for atomic and molecular physics", International Workshop on Atomic and Molecular Collisions (IWMC), Udaipur, India, 10-12, Dec. (2018). [1]
- 2. T. Azuma: "Excitation and De-excitation Dynamics of Matters: from Molecular Ions to Highly Charged Heavy Ions", 13th Asian International Seminar on Atomic and Molecular Physics (AISAMP13), Mumbai, India, 3-8, Dec. (2018). [2, 3]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

なし

(6) 受賞 なし

(7) プレスリリース、新聞記事等 なし

(1) 原著論文

- S. Tahara, S. Takeuchi, R. Abe-Yoshizumi, K. Inoue, Hiroyuki Ohtani, H. Kandori and T. Tahara, "Origin of the reactive and non-reactive excited states in the primary reaction of rhodopsins: pH dependence of femtosecond absorption of light-driven sodium ion pump rhodopsin KR2", J. Phys. Chem. B., 122 (18), 4784-4792 (2018). [2]
- 2. K. Inoue, S. Tahara, Y. Kato, S. Takeuchi, T. Tahara and H. Kandori, "Spectroscopic study of proton transfer mechanism of inward proton pump rhodopsin, Parvularcula oceani xenorhodopsin", J. Phys. Chem. B, **122** (25), 6453-6461 (2018). [2]
- 3. S. Urashima, A. Myalitsin, S. Nihonyanagi and T. Tahara: "The topmost water structure at a charged silica/aqueous interface revealed by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy" J. Phys. Chem. Lett., **9**, 4109-4114 (2018). [4]
- 4. M. M. Sartin, W. Sung, S. Nihonyanagi and T. Tahara: "Molecular mechanism of charge inversion revealed by polar orientation of interfacial water molecules: A heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study", J. Chem. Phys., **149** (2), 024703 (2018). [4]
- 5. H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara: "Ultrafast photodissociation dynamics of diphenylcyclopropenone studied by time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy", Chem. Phys. **512**, 88-92 (2018) [2]
- 6. M. Iwamura, K. Kimoto, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara: "Metal-metal bond formations in $[Au(CN)_2]_n$ (n = 3-5) oligomers in water identified by coherent nuclear wavepacket motions", J. Phys. Chem. Lett., **9**, 7085–7089 (2018). [2]
- 7. K. Inoue, A. Mohammed, S. Nihonyanagi, and T. Tahara: "Effect of hydrogen-bond on ultrafast spectral diffusion dynamics of water at charged monolayer interfaces", J. Chem. Phys., **150**, 054705 (2019). [4]
- 8. S. Tahara, M. Singh, H. Kuramochi, W. Shihoya, K. Inoue, O. Nureki, O. Béjà, Y. Mizutani, H. Kandoril, T. Tahara, "Ultrafast dynamics of heliorhodopsins", J. Phys. Chem. B, accepted. [2]

(2) 著書、解説等

- 1. 倉持光: "フェムト秒時間分解"時間領域"ラマン分光による光受容体初期構造ダイナミクスの実時間追跡"、光学、47,6,258 (2018). [2]
- 2. 倉持光、藤澤知績、竹内佐年、田原太平: "フェムト秒時間領域ラマン分光法を用いた光受容・ 発光タンパク質の反応ダイナミクスの研究"、生物物理、59, No. 1, 026-029 (2019). [2]
- S. Nihonyanagi and T. Tahara: "Vibrational sum frequency generation spectroscopy", In Compendium of Surface and Interface Analysis, The Surface Science Society of Japan Ed., Springer, 801-807 (2018).
 [4]

(3) 招待講演

- 1. 坂口美幸、石井邦彦、田原太平: "一分子時間分解 FRET データの三次元解析: 生体高分子の構造不均一性をモデルフリーで定量する方法の開発"第56回日本生物物理学会年会、岡山県岡山市、2018年9月.[2]
- 田原太平: "Ultrafast structural dynamics of photoreceptor proteins revealed by femtosecond Raman spectroscopy フェムト秒ラマン分光による光受容タンパク質の超高速構造ダイナミクスの観測" 第56回日本生物物理学会年会、岡山県岡山市、2018年9月[2].
- 3. 二本柳聡史: "Role of hydrogen bonding in ultrafast spectral diffusion dynamics of water at charged lipid interfaces"、分子研研究会「Water at interfaces」、愛知県岡崎市、2019 年 1 月. [4]
- 4. 坂口美幸: "二次元蛍光寿命相関分光法によるタンパク質の折りたたみ機構の研究と一分子 FRET データの新規解析法の開発"理研シンポジウム「先端的レーザー分光の若手シンポジウム」、 埼玉県和光市、2019年1月.[2]
- 5. 田原太平: "フェムト秒レーザーを用いた複雑な分子系の研究" PF 研究会「高繰り返し極短パルス光源の未来」、茨城県つくば市、2019年1月. [2,4]
- 6. 田原太平: "計測系から見た分子集合体の機能計測一超高速分光"、シンポジウム「複雑系の分子科学-集まって立ち現れる分子機能の理解と設計」(日本化学会学術研究活性化委員会主催)、日本化学会第99春季年会、兵庫県神戸市、2019年3月.[2]
- 7. T. Tahara: "Structural dynamics of photoresponsive proteins by femtosecond time-domain Raman

spectroscopy", Les Houches-TSRC Workshop "Protein Dynamics", Les Houches, France, May. (2018). [2]

- T. Tahara: "Heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation spectroscopy at buried aqueous interfaces", Telluride Science Research Center (TSRC) Workshop "Nonlinear Optics at Interfaces" 2018, Telluride, USA, Jun. (2018). [4]
- T. Tahara: "Ultrafast vibrational dynamics at lipid/water interfaces studied by 2D HD-VSFG spectroscopy", The 9th International Conference on Coherent Multidimensional Spectroscopy (CMDS 2018), Seoul, Korea, Jun. (2018). [4]
- T. Tahara: "Ultrafast vibrational dynamics at aqueous interfaces studied by 2D HD-VSFG spectroscopy", Telluride Science Research Center (TSRC) Workshop "Advances of Multidimensional Vibrational Spectroscopy in Water, Biology and Materials Science" Colorado, USA, Jul. (2018). [4]
- 11. T. Tahara: "Microsecond dynamics of biomolecules revealed by two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy", Telluride Science Research Center (TSRC) Workshop "Biophysical Dynamics", Colorado, USA, Jul. (2018).[2]
- T. Tahara: "Structure and dynamics of liquid interfaces studied by heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation", Gordon Research Conference 2018 Vibrational Spectroscopy, Biddeford, ME, USA, Jul. (2018). [4]
- 13. T. Tahara: "Femtosecond time-domain Raman spectroscopy", The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS 2018), Jeju, Korea, Aug. (2018). [2]
- 14. S. Takeuchi: "Ultrafast time-domain Raman approach to probe initial events in photoreception", The 5th Ultrafast Dynamic Imaging of Matter (UFDIM), Agios Nikolaos, Greece, Sep. (2018). [2]
- 15. T. Tahara: "Catching ultrafast reactions at the water surface by femtosecond time-resolved HD-VSFG spectroscopy", The 8th SFG Symposium, Omiya, Japan, Oct. (2018). [2,4]
- 16. S. Nihonyanagi: "HD-VSFG spectroscopic study of buried solid liquid interfaces", The 8th SFG Symposium, Omiya, Japan, Oct. (2018). [4]
- B. Sarkar, K. Ishii, T. Tahara: "Observation of Heterogeneous folding kinetics and distinct binding mechanisms of preQ1 riboswitch using two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy (2DFLCS)"Indo-Japan mini workshop "Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications in Chemistry and Biology", Kobe, Japan, Oct. (2018).[2]
- 18. S. Takeuchi: "Ultrafast time-domain Raman study of bond strengthening in oligomers of Au(I) complex" Indo-Japan mini workshop "Frontiers in Molecular Spectroscopy: From Fundamentals to Applications in Chemistry and Biology", Kobe, Japan, Oct. (2018). [2]
- 19. T. Tahara: "Structure and dynamics of water at the interface", Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan, Nagoya, Japan, Nov. (2018). [2,4]
- S. Nihonyanagi: "Phase-resolved interface-selective spectroscopy of applied interfaces", 2nd International Workshop on Phase Interfaces for Highly Efficient Energy Utilization, Baltimore, USA, Nov. (2018). [4]
- 21. S. Nihonyanagi: "Structure and dynamics of liquid interfaces studied by phase- and time-resolved interface-selective nonlinear spectroscopies", Seminar, Department of Chemistry, Temple University, Philadelphia, USA, Nov. (2018). [4]
- 22. H. Kuramochi: "Ultrafast time-domain vibrational spectroscopy of complex molecular systems", The 99th CSJ Annual Meeting, Kobe, Japan, Mar. (2019). [2]
- 23. M. Sakaguchi, M. Yamanaka, S. Hirota, K. Ishii, T. Tahara: "Observation of the site-specific compaction in the folding process of cytochrome c by two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy", Seminar, Dept. of Chemical Sciences, Tata Institute of Fundamental Research, Mumbai, India, Mar. (2019). [2]
- M. Sakaguchi, K. Ishii, T. Tahara: "Development of IFCA (Independent Fluorescence Component Analysis): a method for quantification of heterogeneity with single-molecule time-resolved FRET", 43rd Indian Biophysical Society Meeting, Kolkata, India, Mar. (2019). [2]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

- 1. 理研シンポジウム「若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム」、和光市、2019 年 1 月 16 日.
- (6) 受賞
- 1. 倉持光: "日本化学会 第 98 春季年会(2018 年) 優秀講演賞(学術)"、日本化学会、2018 年 4 月 13 日. [2]
- 2. Mohammed Ahmed : "The Best Poster Award"、The 26th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2018)、2018 年 8 月 31 日.[4]
- 3. 坂口美幸:"若手奨励賞"、日本生物物理学会、2018年9月16日.[2]

(7) プレスリリース、新聞記事等

なし

【Kim表面界面科学研究室】

- (1) 原著論文
- K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, K. Kimura, M. Galperin, Y. Kim: "Many-body States Description of Single-molecule Electroluminescence Driven by Scanning Tunneling Microscope", Nano Lett. in press, [DOI:10.1021/acs.nanolett.8b04484]. [1, 5]
- S. Tanaka, K. Otsuka, K. Kimura, A. Ishii, H. Imada, Y. Kim, Y. K. Kato: "Organic Molecular Tuning of Many-Body Interaction Energies in Air-Suspended Carbon Nanotubes", J. Phys. Chem. C in press, [DOI:10.1021/acs.jpcc.8b12496]. [5, 1]
- 3. E. Kazuma and Y. Kim: "Mechanistic studies of plasmon chemistry on metal catalysts", Angew. Chem. Int. Ed. in press, [DOI:10.1002/anie.201811234]. [2, 4]
- 4. T. Omiya, Y. Kim, R. Raval, H. Arnolds: "Ultrafast Vibrational Dynamics of CO Ligands on RuTPP/Cu(110) under Photodesorption Conditions", Surfaces **2**, 117-130 (2019). [2, 4]
- 5. Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F. C. I. Catalan, Yousoo Kim: "Systematic Assessment of Benzenethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) as a Standard Sample for Electrochemical Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", J. Phys. Chem. C **123**, 2953-2963 (2019). [4, 1]
- M. Imai-Imada, H. Imada, K. Miwa, J. Jung, T. K. Shimizu, M. Kawai, Y. Kim: "Energy-level alignment of a single molecule on ultrathin insulating film", Phys. Rev. B 98, 201403(R), 1-6 (2018). [5, 2]
- R. A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, Y. Kim: "Discerning the Redox-Dependent Electronic and Interfacial Structures in Electroactive Self-Assembled Monolayers", J. Am. Chem. Soc. 140, 13672-13679 (2018). [4, 1]
- 8. E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim: "STM studies of photochemistry and plasmon chemistry on metal surfaces", Prog. Surf. Sci. **93**, 146-162 (2018). [2, 4]
- B. Yang, E. Kazuma, Y. Yokota, Y. Kim: "Fabrication of Sharp Gold Tips by Three-Electrode Electrochemical Etching With High Controllability and Reproducibility", J. Phys. Chem. C 122, 16950-16955 (2018). [4, 1]
- S. A. B. Vizcara, L. P. Lopez, J. D. E. Vasquez, M. H. M. Balgos, D. Hashizume, N. Hayazawa, Y. Kim, M. Tani, A. S. Somintac, A. A. Salvador, E. S. Estacio: "Intense THz Emission in High Quality MBE-grown GaAs film with thin n-doped Buffer", Opt. Mater. Express 8, 1463-1471 (2018). [3, 2]
- 11. E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim: "Real-space and real-time observation of a plasmon-induced chemical reaction of a single molecule", Science **360**, 521-526 (2018). [2, 4]
- H. Walen, D.-J. Liu, J. Oh, H. J. Yang, P. M. Spurgeon, Y. Kim, P. A. Thiel: "Sulfur Atoms Adsorbed on Cu(100) at Low Coverage: Characterization and Stability against Complexation", J. Phys. Chem. B 122, 963-971 (2018). [3, 1]

(2) 著書、解説等

1. H. Imada and Y. Kim: "Real-Space investigation of energy transfer with Single-molecule

(3) 招待講演

- 1. Y. Kim: "Single-molecule chemistry and spectroscopy by near-field light", 2019 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan, Hsinchu, Taiwan, Jan. (2019). [1, 2, 5]
- 2. Y. Yokota: "Developments of In Situ and Ex Situ Techniques for Microscopic Studies of Electrochemical Reactions at Aqueous Solution/Electro Interfaces", IMS symposium "Water at interfaces 2018", Okazaki, Japan, Jan. (2019). [4, 1]
- Y. Kim: "Single-molecule chemistry and spectroscopy with localized surface plasmon", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26), Sendai, Japan, Oct. (2018). [1, 2, 5]
- 4. N. Hayazawa: "The genealogy of tip-enhanced Raman spectroscopy", 14th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN-14) & 26th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM26), Sendai, Japan, Oct. (2018). [2, 4]
- 5. E. Kazuma: "STM investigation of reaction mechanisms for photochemistry and plasmon chemistry on metal", The 3rd International Workshop on Advanced Nanoscience and Nanomaterials 2018, Fukuoka, Japan, Oct. (2018). [2, 4]
- 6. N. Hayazawa: "Tip-enhanced nanospectroscopy beyond ambient", The 26th International Conference on Raman Spectroscoy (ICORS 2018), Jeju, Korea, Aug. (2018). [2, 4]
- 7. Y. Kim: "STM investigation of energy conversion and transfer at a single molecule", France-Japan workshop on optoelectronics & Photonics, Paris, France, May. (2018). [1, 2, 5]
- 8. Y. Kim: "Energy conversion and transfer at a single molecule", 2018 KPS (Korean Physical Society) Spring Meeting, Daejeon, Korea, Apr. (2018). [1, 2, 5]
- 9. 數間惠弥子: "プラズモン誘起化学反応の単一分子レベル研究"、東京大学生産技術研究所光物 質ナノ科学研究センター Nanoscience Seminar、東京都目黒区、2018年4月. [2,4]
- 10. 金有洙:"近接場光を用いた単分子反応と分光"、日本化学会第98春季年会、兵庫県神戸市、2018 年3月.[1,2,5]
- 11. 數間惠弥子:"プラズモン誘起化学反応の単一分子レベル研究"、2018 年度電気化学会関東支部 セミナー「先端計測技術による電極界面分析の新展開」、東京都目黒区、2018 年 4 月. [2, 4]
- 12. 金有洙:"Real-space investigation of energy transfer, conversion and dissipation of a single molecule at solid surfaces"、日本化学会第 98 春季年会、兵庫県神戸市、2018 年 3 月. [1, 2, 5]
- 13. 早澤紀彦:"チップ増強ナノスペクトロスコピーの開拓と多様な環境への展開"、第 65 回応用物 理学会春季学術講演会、東京都新宿区、2018 年 3 月. [2, 4]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

なし

(6) 受賞

- 1. 金有洙:"第36回学術賞"、日本化学会、2019年3月.
- 2. 今田裕:"日本物理学会若手奨励賞"、日本物理学会、2019年3月.
- 3. Chi Zhang: "Young Researcher Award"、ACSIN-14 & ICSPM26、2018 年 10 月.
- 4. Emiko Kazuma: "Young Researcher Award"、ACSIN-14 & ICSPM26、2018 年 10 月.
- 5. 金有洙, 今田裕: "ナノプローブテクノロジー賞"、日本学術振興会ナノプローブテクノロジー 第 167 委員会、2018 年 7 月.
- 6. 今田裕:"理研梅峰賞"、理研、2018年6月.
- 7. 金有洙: "平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰"、文部科学省、2018 年 4 月 10 日.

(7) プレスリリース、新聞記事等

- 1. プレスリリース、"ナノの光で起こる化学反応"、2018年5月4日.
- 2. Chemistry World、"Plasmon chemistry sheds new light on designing photocatalysts"、2018 年 5 月 5 日.
- 3. プレスリリース、"固体/液体界面の電気二重層を真空中で精密解析"、2018年11月12日.
- 4. 日本経済新聞、"理研、固体/液体界面の電気二重層の状態を溶液・真空中で精密に測定できる 複合システムを開発"、2018 年 11 月 12 日.

【加藤分子物性研究室】

(1) 原著論文

- K. Sunami, T. Nishikawa, K. Miyagawa, S. Horiuchi, R. Kato, T. Miyamoto, H. Okamoto, and K. Kanoda: "Evidence for Solitonic Spin Excitations from a Charge-Lattice-Coupled Ferroelectric Order", Science Advances 4, eeau7725/1-6 (2018). [1]
- T. Lee, Y. Oshima, H. B. Cui, and R. Kato: "Detailed X-band Studies of the π-d Molecular Conductor λ-(BETS)₂FeCl₄: Observation of Anomalous Angular Dependence of the g-value", J. Phys. Soc. Jpn. 87, 114702/1-8 (2018). [1]
- A. Pustogow, M. Bories, A. Löhle, R. Rösslhuber, E. Zhukova, B. Gorshunov, S. Tomić, J. A. Schlueter, R. Hübner, T. Hiramatsu, Y. Yoshida, G. Saito, R. Kato, T.-H. Lee, V. Dobrosavljević, S. Fratini, and M. Dressel: "Quantum Spin Liquids Unveil the Genuine Mott State", Nature Materials 17, 773-777 (2018). [1]
- T. Tsumuraya, R. Kato, and Y. Suzumura: "Effective Hamiltonian of Topological Nodal Line Semimetal in Single-Component Molecular Conductor [Pd(dddt)₂] from First-Principles", J. Phys. Soc. Jpn. 87, 113701/1-5 (2018). [1]
- A. Pustogow, Y. Saito, E. Zhukova, B. Gorshunov, R. Kato, T.-H. Lee, S. Fratini, V. Dobrosavljevi, and M. Dressel: "Low-Energy Excitations in Quantum Spin Liquids Identified by Optical Spectroscopy", Phys. Rev. B 121, 056402/1-6 (2018). [1]
- 6. Y. Suzumura, H. B. Cui, and R. Kato: "Conductivity and Resistivity of Dirac Electrons in Single-Component Molecular Conductor [Pd(ddd)₂]", J. Phys. Soc. Jpn. 87, 084702/1-6 (2018). [1]
- R. Yamamoto, Y. Yanagita, T. Namaizawa, S. Komuro, T. Furukawa, T. Itou, and R. Kato: "Dimensionality of Superconductivity in the Layered Organic Material EtMe₃P[Pd(dmit)₂]₂ under Pressure", Phys. Rev. B 97, 224502/1-5 (2018). [1]
- S. Sugiura, K. Shimada, N. Tajima, Y. Nishio, T. Terashima, T. Isono, R. Kato, B. Zhou, and S. Uji: "Magnetocaloric Effect in Layered Organic Conductor λ-(BETS)₂FeCl₄", J. Phys. Soc. Jpn. 87, 044601/1-6 (2018). [1]
- K. Ueda, T. Tsumuraya, and R. Kato: "Temperature Dependence of Crystal Structures and Band Parameters in Quantum Spin Liquid β'-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂ and Related Materials", Crystals 8(3), 8030138/1-15 (2018). [1]
- Y. Shimizu and R. Kato: "Transport Anisotropy and Electron Correlations in the Layered Molecular Compounds Z[Pd(dmit)₂]₂ (Z=Me₄N,Et₂Me₂As,EtMe₃P) with Different Interlayer Coupling", Phys. Rev. B 97, 125107/1-7 (2018). [1]
- S. Fujiyama and R. Kato: "Algebraic Charge Dynamics of the Quantum Spin Liquid β-EtMe₃Sb[Pd(dmit)₂]₂", Physical Review B, 97, 035131/1-5 (2018). [1]

(2) 著書、解説等

なし

(3) 招待講演

- 1. 磯野貴之: "スピン液体的振舞を示す三角格子有機磁性体の磁気特性の系統的研究",日本物理 学会第73回年次大会,野田市,2018年3月.[1]
- R. Kato: "Crystal Structure and Band Parameters of Molecular Quantum Spin Liquid and Related Materials", Seminar at the Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford University, Oxford, UK, May (2018). [1]

- 3. R. Kato: "Development of Single Component Molecular Conductors", ICSM2018, Busan, South Korea, July (2018). [1]
- Y. Kawasugi, K. Seki, S. Tajima, J. Pu, T. Takenobu, S. Yunoki, H. M. Yamamoto, and R. Kato: "Electron-Hole Doping Asymmetry of Superconductivity in a Strain-Tuned Organic Mott Transistor", Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, Gordon Research Seminar, Charge and Spin on Molecules: Tunable Interactions and Potential Applications, Smithfield, RI, USA, August (2018). [5]
- 5. R. Kato: "A Nodal Line Semimetal State in a Single-Component Molecular Crystal", Conductivity and Magnetism in Molecular Materials, Gordon Research Conference, Emergent Materials and Phenomena as Foundation for Future Molecule-Based Devices, Smithfield, RI, USA, August (2018). [1]
- 6. 川椙義高: "有機強相関トランジスタにおける両極性超伝導", 日本物理学会 2018 年秋季大会, 京田辺市, 2018 年 9 月. [5]
- 7. R. Kato: "Single Component Molecular Conductors Based on Metal Dithiolene Complexes", The 8th Toyota RIKEN International Workshop on Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, 長 久手市, October (2018). [1]
- 8. 加藤礼三: "単一成分分子性結晶の高圧下電子物性", 日本結晶学会 2018 年度年会, 目黒区, November (2018). [1]
- 9. Y. Kawasugi: "Electron-Hole Doping Asymmetry of Superconductivity in a Strain-Tuned Organic Mott Transistor", American Physical Society March Meeting 2019, Boston, MA, USA, March (2019). [5]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

- 1. Symposium "S21 Recent advances in molecular conductors: functionality" in 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018), Miyagi, Japan, July 30 August 4 (2018).
- 2. 2018年度「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」研究報告会,和光市,2019年2月5-6日.

(6) 受賞

なし

(7) プレスリリース、新聞記事等 なし

【前田バイオ工学研究室】

(1) 原著論文

- S. Shiraishi, L. Yu, Y. Akiyama, G. Wang, T. Kikitsu, K. Miyamura, T. Takarada, and M. Maeda: "Folding of Nanoparticle Chains into 2D Arrays: Structural Change of DNA-Functionalized Gold Nanoparticle Assemblies", Adv. Mater. Interfaces 5, 1800189/1-7 (2018). [1]
- 2. K. Ozasa, J. Won, S. Song, and M. Maeda: "Bio-Inspired Neurocomputing with 256 Noise Oscillators Simulating Photo Response of *Euglena* Cells", Appl. Soft Comput. **70**, 539–549 (2018). [1]
- 3. K. Ozasa, J. Won, S. Song, and M. Maeda: "Behavior of *Euglena Gracilis* under Simultaneous Competing Optical and Chemical Stimuli", Algal Res. **35**, 98–105 (2018). [1]
- 4. Z. L. Tang, T. Takarada, and M. Maeda: "Non-Cross-Linking Aggregation of DNA-Carrying Polymer Micelles Triggered by Duplex Formation", Langmuir **34**, 14899–14910 (2018). [1, 4]
- T. Sekine, N. Kanayama, K. Ozasa, T. Nyu, T. Hayashi, and M. Maeda: "Stochastic Binding Process of Blunt-End Stacking of DNA Molecules Observed by Atomic Force Microscopy", Langmuir 34, 15078–15083 (2018). [1]
- G. Wang, L. Yu, Y. Akiyama, T. Takarada, and M. Maeda: "Reversible Shrinkage of DNA-Functionalized Gold Nanoparticle Assemblies Revealed by Surface Plasmon Resonance", Biotechnol. J. 13, 1800090/1-4 (2018). [1]

- C. Zhao, G. Wang, T. Takarada, X. Liang, M. Komiyama, and M. Maeda: "Shape-Selective Isolation of Au Nanoplates from Complex Colloidal Media by Depletion Flocculation", Colloids Surf. A 568, 216–223 (2019). [1]
- 8. C. C. Chang, G. Wang, T. Takarada, and M. Maeda: "Target-Recycling-Amplified Colorimetric Detection of Pollen Allergen Using Non-Cross-Linking Aggregation of DNA-Modified Gold Nanoparticles", ACS Sens., in press. [4]

(2) 著書、解説等

- 1. 金山直樹:"「見て診る」ための金ナノ粒子"~小さな金の大きなチカラ~、ファルマシア、54(1)、 31-35 (2018). [1]
- 2. 宮田隆志 監修 「刺激応答性高分子ハンドブック」、"第2編 第1章 温度応答性 第3節 温度応答性高分子と DNA との複合化と認識挙動";藤田雅弘、前田瑞夫;2018年12月刊行.[4,1]
- G. Wang, Y. Akiyama, N. Kanayama, T. Takarada, and M. Maeda: "Non-Crosslinking Aggregation of DNA-Functionalized Gold Nanoparticles for Gene Diagnosis and Directed Assembly", ACS Symposium Series "Targeted Nanosystems for Therapeutic Applications: New Concepts, Dynamic Properties, Efficiency & Toxicity", Edited by M. Ilies and K. Sakurai, Oxford University Press, in press. [1,4]

(3) 招待講演

- 1. 前田瑞夫:"核酸二重鎖担持コロイドで分析する"、第 78 回分析化学討論会、宇部市、2018 年 5 月.[4]
- 2. K. Ozasa: "Microalgae Cells in Microfluidic Devices", 2018 Hanyang INST Symposium "Functional Nanomaterials and Systems", Seoul, South Korea, Jun. (2018). [1]
- 3. 宝田徹: "Non-Crosslinking Aggregation of DNA-Functionalized Nanoparticles for Gene Diagnosis and Directed Assembly"、平成 30 年度化学系学協会東北大会、秋田市、2018 年 9 月.[1]
- 4. 宝田徹: "コロイドを DNA でつなぐ: 等方的なナノ粒子の異方的な自己集合"、信州コロイド& 界面科学研究センター第4回研究討論会、長野市、2018年10月.[1]
- 5. 前田瑞夫:"DNA 二重鎖の界面集積化がもたらす新機能"、第49回中化連特別討論会、名古屋市、 2018年11月.[4]
- 6. M. Maeda: "Small DNA Molecule as Unique Surface-Modifier Capable of Controlling Material Surface Interaction", The 19th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, Dec. (2018). [1]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

1. 信州コロイド&界面科学研究センター第4回研究討論会「信大-理研特別セッション」、長野市、 2018年10月27日.

(6) 受賞

- 1. 中内宙弥、前田瑞夫、金山直樹: "第 69 回コロイドおよび界面化学討論会 ポスター賞"、公益 社団法人日本化学会 コロイドおよび界面化学部会、2018 年 9 月 19 日.
- 2. S. Chuaychob, M. Fujita, and M. Maeda:"第40回日本バイオマテリアル学会優秀研究ポスター賞"、 日本バイオマテリアル学会、2018 年 11 月.
- 3. 中内宙弥、前田瑞夫、金山直樹:"第 49 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会 東海高分子 優秀学生発表賞"、公益社団法人高分子学会 東海支部、2018 年 12 月 10 日.
- 4. 土戸優志: "2018年度新世紀新人賞"、日本分析化学会関東支部、2019年1月8日.

(7) プレスリリース、新聞記事等

1. 日経産業新聞, "新たな抗がん剤候補物質 色の変化で簡単探索", 2018年9月28日.

【細胞制御学Ⅱ研究室(兵庫県立大生命理学研究科)】

- (1) 原著論文
- K. Oohora, H. Meichin, Y. Kihira, H. Sugimoto, Y. Shiro, T. Hayashi: "A Manganese(V) Porphycene Complex Responsible for Inert C–H Bond Hydroxylation in Myoglobin Matrix" *J. Am. Chem. Soc.* 139, 18461-18463 (2017) DOI: 10.1021/jacs.7b11288 [1]
- N. Gonska, D. R. Young, R. Yuki, T. Okamoto, T. Hisano, S. V. Antonyuk, S. S. Hasnain, K. Muramoto, Y. Shiro, T. Tosha, P. Ädelroth: "Characterization of the Quinol-dependent Nitric Oxide Reductase from the Pathogen *Neisseria meningitidis*, an Electrogenic Enzyme." *Sci. Rep.* 8, 3637 (2018) DOI: 10.1038/s41598-018-21804-0 [4, 1]
- R. Yamagiwa, T. Kurahashi, M. Takeda, M. Adachi, H. Nakamura, H. Arai, Y. Shiro, H. Sawai, T. Tosha: "*Pseudomonas aeruginosa* Overexpression System of Nitric Oxide Reductase for *in vivo* and *in vitro* Mutational Analyses" *Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics* 1859, 333-341 (2018) DOI: 10.1016/j.bbabio.2018.02.009 [4]
- R. Makino, Y. Obata, M. Tsubaki, T. Iizuka, Y. Hamajima, Y. Kato-Yamada, K. Mashima, Y. Shiro: "Mechanistic Insights into the Activation of Soluble Guanylate Cyclase by Carbon Monoxide: A Multi-Step Mechanism Proposed for the BAY 41-2272-Induced Formation of 5-Coordinate CO–Heme" *Biochemistry* 57, 1620–1631 (2018) DOI: 10.1021/acs.biochem.7b01240 [1]
- G. S. A. Wright, A. Saeki, T. Hikima, Y. Nishizono, T. Hisano, M. Kamaya, K. Nukina, H. Nishitani, H. Nakamura, M. Yamamoto, S. V. Antonyuk, S. S. Hasnain, Y. Shiro, H. Sawai: "Architecture of the Complete Oxygen-Sensing FixL-FixJ Two-Component Signal Transduction System" *Sci. Signal.* 11, aaq0825 (2018) DOI: 10.1126/scisignal.aaq0825 [1]
- 6. K. Omura, Y. Aiba, H. Onoda, J. Stanfield, S. Ariyasu, H. Sugimoto, Y. Shiro, O. Shoji, Y. Watanabe: "Reconstitution of Full-Length P450BM3 with an Artificial Metal Complex by Utilising the Transpeptidase Sortase A" *Chem. Commun.* (2018) *in press* [1]
- M. Ganasen, H. Togashi, H. Takeda, H. Asakura, T. Tosha, K. Yamashita, K. Hirata, Y. Nariai, T. Urano, X. Yuan, I. Hamza, G. A. Mauk, Y. Shiro, H. Sugimoto, H. Sawai: "Structural Basis for Promotion of Duodenal Iron Absorption by Enteric Ferric Reductase with Ascorbate" *Commun. Biol.* 1: 120 (2018) DOI: 10.1038/s42003-018-0121-8 [4]
- M. Kato, S. Nakagawa, T. Tosha, Y. Shiro, Y. Masuda, K. Nakata, I. Yagi: "Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy of Bacterial Nitric Oxide Reductase under Electrochemical Control Using Vibrational Probe of Carbon Monoxide" *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 5196-5200 (2018) DOI: 10.1021/acs.jpclett.8b02581 [4, 1]
- Y. Furukawa, C. T. Lim, T. Tosha, S. Akiyama, S. Watanabe, K. Nakagome, Y. Shiro: "Identification of a Novel Zinc-binding Protein, Clorf123, as an Interactor with a Heavy Metal-associated Domain" *PLoS One* 13, e020435 (2018) DOI: 10.1371/journal.pone.0204355 [1]
- K. Yoshitani, E. Ishii, K. Taniguchi, H. Sugimoto, Y. Shiro, H. Mori, Y. Akiyama, A. Kato, R. Utsumi, Y. Eguchi: "Identification of an Internal Cavity in the PhoQ Sensor Domain for PhoQ Activity and SafA-mediated Control" *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* (2018) *in press* [1]
- (2) 著書、解説等
- 1. 城 宜嗣: "生体金属動態の構造ダイナミクス"特集「生体内金属の動態解明とその制御: 分子 から細胞、臨床まで」生化学、90、pp. 263-271 (2018) (総説) [1, 2, 4]
- 佐伯茜子、澤井仁美: "酸素を感知する FixL-FixJ 二成分シグナル伝達系の全体像"サイエンス シグナリングに載った日本人研究者 (Japanese Scientists in Science Signaling) pp. 12-13 (2019) (解 説) [1]
- 3. 當舎武彦: "酵素タンパク質複合体形成による効率的な細胞内連続化学反応" ディビジョン・ トピックス(生体機能関連化学・バイオテク)化学と工業、2018年6月号 p497(解説)[1,4]
- T. Tosha and Y. Shiro: "Structure and Function of Membrane-bound Bacterial Nitric Oxide Reductases" in *Dioxygen-dependent Heme Enzymes* (Royal Society of Chemistry Metallobiology Series No. 13), M. Ikeda-Saito and E. Raven Ed., 2019, p334-350(著書) [1, 2, 4]
- 5. 當舎武彦、久保 稔: "SACLA を利用した酵素反応の可視化" 生物物理 印刷中(総説)[2]
- 6. T. Tosha and M. Kubo: "Observation of enzymatic reaction by time-resolved X-ray crystallography using photosensitive caged substrate" SPring-8/SACLA Research Frontiers 2018, *in press* (解説) [2]
- 7. H. Sawai and Y. Shiro: "SEC-SAXS unveiled a missing piece on the two-component signal transduction systems" SPring-8/SACLA Research Frontiers 2018, *in press* (解説) [1, 4]

(3) 招待講演

- H. Sugimoto, "Structural Basis of the ABC Heme Transporter in Iron Uptake System of Pathogenic Bacteria" 7th FEBS Special Meeting on ABC Proteins - ABC2018, Innsbruck, Austria, March 6-11 (2018) [4]
- Shiro, Y.: "Coordination and Electronic Structures of Short-Lived Intermediate of Heme-Containing NO Reductases" 233rd ECS Meeting, Seattle, USA, May 13-17 (2018) [2, 4]
- 3. 澤井仁美: "ヒトの鉄吸収に関わる膜貫通型鉄還元酵素の立体構造に基づく生きた細胞での機能解析"第18回日本蛋白質科学会年会 ワークショップ「金属イオンとタンパク質: その密接な関係が破綻するとき」、朱鷺メッセ(新潟)、2018年6月28日[4]
- 4. 城 宜嗣: "時間分割測定法による一酸化窒素還元反応の分子機構解明"第18回日本蛋白質科 学会年会 ワークショップ「高分解能・動的構造解析によって明らかになりつつある生体エネ ルギー代謝系の仕組み」、朱鷺メッセ(新潟)、2018年6月28日 [2,4]
- 5. 當舎武彦: "光解離性基質を利用した時間分解 X 線結晶構造解析による酵素反応の追跡"第18 回日本蛋白質科学会年会ワークショップ「SACLA の先端技術がもたらす構造生物学研究のブレークスルー」、朱鷺メッセ(新潟)、2018 年 6 月 26 日 [2]
- Shiro, Y.: "Coordination and Electronic Structures of Short-Lived Intermediate in Heme-Containing NO Reductases" "Chemistry and Biology of Tetrapyrroles" Gordon Research Conference, Newport, USA, July 15-20 (2018) [4, 2, 1]
- 7. 澤井仁美: "SEC-SAXS 法を用いることで解明できた酸素センサータンパク質システム FixL/FixJ の全体像とシグナル伝達機構"大阪大学蛋白質研究所セミナー/SPring-8 先端利用技術ワーク ショップ「第2回 SPring-8 における蛋白質構造生物学研究の現状と将来」、大阪大学、2018 年 8月10日 [1]
- 8. 當舎武彦: "SACLA を利用した時間分解構造解析による酵素反応の観測" 新学術領域「中分 子戦略」「分子夾雑化学」ジョイントシンポジウム第 21 回生命化学研究会 大阪大学 2018 年 9月8日 [2]
- H. Sugimoto "Structure Analysis of Radiation-Sensitive NO-bound State of Cytochrome P450nor Using XFEL at SACLA" 10th International Workshop on X-ray Radiation Damage to Biological Samples, Upton, USA, September 13-14 (2018) [2]
- 10. 當舎武彦:"生体システムがもつ効率的な一酸化窒素分解機構"(招待講演) 秋田大学理工学 部生命科学コース特別講演会 秋田大学手形キャンパス 2018 年 9 月 14 日 [4,1]
- 11. 當舎武彦: "Mechanism of Biological Nitric Oxide Reduction" 平成 30 年度化学系学協会東北大会 秋田大学手形キャンパス 2018 年 9 月 15 日 [4,1]
- 12. 當舎武彦:"脱窒にみられる金属タンパク質複合体による効率的な連続化学反応"第56回日本 生物物理学会年会 岡山大学 2018年9月16日 [4,1]
- 13. 城 宜嗣: "Bacterial Nitric Oxide Reductases: Reaction Mechanism and Molecular Evolution" 第 56 回日本生物物理学会年会 Symposium "Developments and Future of Picobiology" 岡山大学 2018年9月16日 [4,1]
- 14. 城 宜嗣:"「生命金属科学」分野の創成" 錯体化学若手の会夏の学校 2018 アヤハレークサ イドホテル(滋賀)、2018 年 9 月 22 日 [1, 2, 4]
- 15. 澤井仁美: "ヒトの鉄吸収機構を「膜タンパク質」と「生きた細胞」の研究により相互に理解 する"第91回日本生化学会年会 ワークショップ「生体金属の Magical Power とその研究最前 線」、京都国際会館(京都)、2018年9月26日 [4,1]
- 16. T. Tosha "Regulation of nitric oxide dynamics in microbial denitrification" The International Symposium on Bioinorganic Chemistry 2018, Okazaki, Japan December 1, 2018 [4, 1]
- Takeda, H., Nomura T., Tosha, T., Sugimoto, H., Kubo, M., Shiro, Y.: "Characterization of Sort-Lived Reaction Intermediates of Nitric Oxide Reductases by Time-Resolved Techniques" 9th Asian Biological Inorganic Chemistry (AsBIC-9), Natl. Univ. Singapore, December 12, 2018 [2, 4]

- T. Tosha, E. Terasaka, K. Yamada, P.-H. Wang, H. Arai, H. Sugimoto, Y. Sugita and Y. Shiro "Nitric Oxide Dynamics Controlled by Formation of Protein Complex in Denitrification" 9th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC9), Singapore, December 12, 2018 [4, 1]
- 19. 澤井仁美:"「鉄」のバイオサイエンス"第29回STクラブ、じばさんびる(兵庫)、2019年1月28日[4,1]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

- 1. Symposium in International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP)-10, "Heme Enzymes: Functional Mechanisms in memory of Takashi Ogura" chaired by S. Nagano and T. Tosha, Munich, Germany 2018 年 7 月 3 日
- 2. 第56回日本生物物理学会年会 シンポジウム "微生物における生命金属動態とその利用"オ ーガナイザー:古川良明、當舎武彦 岡山大学 2018年9月17日(月)
- 3. 第 91 回日本生化学会年会 ワークショップ「生体金属の Magical Power とその研究最前線」 オ ーガナイザー:石森浩一郎、城 宜嗣 京都国際会館、2018 年 9 月 26 日
- 4. Microsymposium in 15th Asian Crystallographic Association Conference (AsCA 2018), "XFELs and Serial Crystallography" chaired by C. Darmanin and H. Sugimoto, Auckland, New Zealand, 2018 年 12 月 2-5 日

(6) 受賞

- 1. Chai Gopalasingam : 50 years of Synchrotron Radiation in the UK and its global impact (UKSR50), PDBe poster prize, 2018 年 6 月 29 日
- 2. Menega Ganasen: 第18回日本蛋白質科学会年会 ポスター賞 2018年6月27日
- 3. 澤井仁美:第42回日本鉄バイオサイエンス学会 学術奨励賞 2018年9月2日
- 4. 武田英恵:第56回日本生物物理学会年会 学生発表賞 2018年9月16日
- 5. Menega Ganasen: 第 91 回日本生化学会大会 若手優秀発表賞 2018 年 9 月 24 日
- 6. 武田英恵:兵庫県立大 知の交流シンポジウム 2018 優秀ポスター賞 2018 年 9 月 26 日
- 7. 武田英恵: RIKEN Summer School 2018, Poster Award Chemistry Prize 2018年9月28日

(7) プレスリリース、新聞記事等

- "土壌中の酸素濃度を感知して植物に窒素栄養を供給するタンパク質の全体構造を解明" http://www.sci.u-hyogo.ac.jp/news/1804112hitomisawai.pdf http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2018/180411/ https://news.liverpool.ac.uk/2018/04/11/synchrotron-science-could-give-soybeans-a-boost/
- "貧血予防に新たな指針: ビタミンCが鉄分の吸収を促進するメカニズムを原子レベルで解明" http://www.u-hyogo.ac.jp/outline/media/press/2018/monthly/pdf/20180820.pdf http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2018/180820/

【加藤ナノ量子フォトニクス研究室】

(1) 原著論文

- 1. S. Tanaka, K. Otsuka, K. Kimura, A. Ishii, H. Imada, Y. Kim, Y. K. Kato: "Organic molecular tuning of many-body interaction energies in air –suspended carbon nanotubes", J. Phys. Chem. C, just accepted manuscript (2019). [5]
- 2. T. Uda, S. Tanaka, Y. K. Kato: "Molecular screening effects on exciton-carrier interactions in suspended carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett. **113**, 121105 (2018). [5]
- 3. W. Gomulya, H. Machiya, K. Kashiwa, T. Inoue, S. Chiashi, S. Maruyama, Y. K. Kato, "Enhanced Raman scattering of graphene using double resonance in silicon photonic crystal nanocavities", Appl. Phys. Lett. **113**, 081101 (2018). [5]
- 4. Ishii, X. He, N. F. Hartmann, H. Machiya, H. Htoon, S. K. Doorn, Y. K. Kato, "Enhanced single photon

emission from carbon nanotube dopant states coupled to silicon microcavities", Nano Lett. 18, 3873 (2018). [5]

(2) 著書、解説等

 A. Ishii, H. Machiya, T. Uda, Y. K Kato: "Exciton Physics in Single-Wall Carbon Nanotube Photonic and Optoelectronic Devices", in Handbook of Carbon Nanomaterials Vol. 9: Optical Properties of Carbon Nanotubes, edited by R. B. Weisman and J. Kono, (World Scientific Publishing, Singapore, 2019), p. 269-396. [5]

(3) 招待講演

- Y. K. Kato, "Air-suspended carbon nanotubes for nanoscale quantum photonics", International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO2018), Savonlinna, Finland, August (2018). [5]
- 2. Y. K. Kato, "Single-carbon-nanotube photonics and optoelectronics", OSA Advanced Photonics Congress, Zurich, Switzerland, July (2018). [5]
- A. Ishii, T Uda, Y. K. Kato: "Room-temperature single photon emission from micrometer-long air-suspended carbon nanotubes", 233rd Electrochemical Society Meeting, Seattle, Washington, USA, May (2018). [5]

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

 7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON18), Hakone, Japan, July 8-12 (2018). [5]

(6) 受賞

1. 石井晃博:"第10回研究奨励賞"、国立研究開発法人理化学研究所、2019年3月12日.

(7) プレスリリース、新聞記事等なし

【分子科学研究所(山本グループ)】

(1)原著論文

- Kawaguchi, A. A. Bardin, M. Suda, M. Uruichi, and H. M. Yamamoto: "An Ambipolar Superconducting Field-Effect Transistor Operating above Liquid Helium Temperature", *Adv. Mater.*, 2018, 1805715 (2018).
- Y. Kawakami, T. Amano, Y. Yoneyama, Y. Akamine, H. Itoh, G. Kawaguchi, H. M. Yamamoto, H. Kishida, K. Itoh, T. Sasaki, S. Ishihara, Y. Tanaka, K. Yonemitsu, and S. Iwai: "Non-linear charge oscillation driven by single-cycle light-field in an organic superconductor", *Nature Photonics*, 12, 474 (2018).
- 3. H. M. Yamamoto, M. Suda, Y. Kawasugi,: "Organic phase-transition transistor with strongly correlated electrons", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EA02 (2018).

(2)著書、解説等

1. 山本浩史、須田理行: "光で制御する超伝導 ~光応答性電気二重層トランジスタ~"、物理学 会誌、73(3)、143-147 (2018).

(3)招待講演

1. H. M. Yamamoto: "Organic Field-Effect-Transistor with Strongly Correlated Electrons", NanoThailand2018, Bangkok, Thailand (Dec. 2018)

- 2. H. M. Yamamoto: "Organic Field-Effect-Transistors based on Charge-Transfer Salts", Organic Semiconductors, Conductors, and Electronics, Aichi, Japan (Oct. 2018)
- H. M. Yamamoto: "Electronic Phase Transition at an Organic Field-Effect-Transistor Interface", 2018 Int'l Roundtable of NanoScience and NanoTechnology Symposium, Shanghai, China (Sep. 2018) Keynote speech
- 4. H. M. Yamamoto: "Molecular conductors for electronics", ICCC2018, Sendai, Japan (Aug. 2018)
- 5. H. M. Yamamoto: "Field-effect-transistors with phase-transitions", PACCON2018, Hat Yai, Thailand (Feb. 2018)

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

なし

(6) 受賞

- 1. 須田理行:"文部科学大臣表彰·若手科学者賞"、文部科学省、2018年4月10日.
- 2. 山本浩史: "学術賞"、日本化学会、2019年3月17日.

(7) プレスリリース、新聞記事等

プレスリリース、"有機超伝導体における光の増幅現象を発見 レーザーの原理で超伝導の機構を解明する"、2018 年 6 月 26 日.

【東京工業大学 (藤井研究室)】

(1) 原著論文

- 1. S. Ishiuchi, H. Wako, S. S. Xantheas, M. Fujii, "Probing the selectivity of Li⁺ and Na⁺ cations on noradrenaline at the molecular level", *Faraday Discussions* (2019) in press.
- 2. S. Ishiuchi, Y. Sasaki, J. M. Lisy, M. Fujii, "Ion-peptide interactions between alkali metal ions and a termini-protected dipeptide; Modeling a portion of the selectivity filter in K⁺ channels", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, (2019) 561.
- 3. J. Klyne, A. Bouchet, S. Ishiuchi, M. Fujii, M. Schneider, C. Baldauf, O. Dopfer, "Probing chirality recognition of protonated glutamic acid dimers by gas-phase vibrational spectroscopy and first-principles simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, (2018) 28452.
- 4. M. Miyazaki, N. Washio, M. Fujii, "Electron-proton transfer mechanism of excited-state hydrogen transfer in phenol–(NH₃)_n (n = 5) studied by delayed ionization detected femtosecond time-resolved NIR spectroscopy", *Chem. Phys.* **515**, (2018) 580.
- W. Y. Sohn, J. J. Kim, M. Jeon, T. Aoki, S. Ishiuchi, M. Fujii, H. Kang, "Entropic effects make a more tightly folded conformer of a β-amino acid less stable: UV-UV hole burning and IR dip spectroscopy of L-β3-homotryptophan using a laser desorption supersonic jet technique", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, (2018) 19979.
- 6. A. Bouchet, J. Klyne, S. Ishiushi, O. Dopfer, M. Fujii, A. Zehnacker-Rentien, "Stereochemistry-dependent structure of hydrogen-bonded protonated dimers: the case of 1-amino-2-indanol", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, (2018) 12430.
- T. Sekiguchi, M. Tamura, H. Oba, P. Çarçarbal, R. R. Lozada-Garcia, A. Zehnacker-Rentien, G. Grégoire, S. Ishiuchi, M. Fujii, "Molecular Recognition by a Short Partial Peptide of the Adrenergic Receptor: A Bottom-Up Approach", *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, (2018) 5626.

(2) 著書、解説等

なし

(3) 招待講演

- 1. M. Miyazaki, "Water migration dynamics in hydrated clusters Real-time observation by time-resolved IR spectrosocpy", 日本化学会第 99 春季年会, 甲南大学 (2019).
- 2. 石内俊一:「計測系から見た分子集合体の機能計測—イオントラップ分光」,日本化学会第 99 春季年会,甲南大学 (2019).
- 3. 田村将人:「エレクトロスプレー・冷却イオントラップ法によるアドレナリン受容体部分ペプ チド (SIVSF)・リガンド錯体の気相分光—分子認識に対する光学異性効果」,日本分光学会第 14 回先端レーザー分光シンポジウム,2016年9月13日,理研 (2019).
- M. Fujii, "Bottom-Up Approach to Biological Molecular Recognition Electrospray-Cold Ion Trap Laser Spectroscopy on Binding Motif of Adrenergic Receptor", State Key Laboratory Seminar of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, 2018 23 Nov., China (2018).

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

1. Tokyo Tech World Research Hub Initiatives International Workshop, "Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems", 2018 30 November, Suzukakedai campus, Tokyo Institute of Technology, Japan (2018).

(6) 受賞

1. 藤井正明:"第9回分子科学会賞"、分子科学会、2018年9月12日.

(7) プレスリリース、新聞記事等 なし

【大阪大学核物理研究センター (J-PARC グループ)】

(1) 原著論文

なし

- (2) 著書、解説等
 - 1. 岩崎雅彦、野海博之:"クォークと反クォークが共存する原子核:K中間子原子核の世界"、 パリティ、2019年1月号(Vol. 2019, No. 01) 第34巻第1号 p44-45
- (3) 招待講演
- H. Noumi: "Status E31 open questions", "SMI Mini-Workshop on "Future opportunities toward studies in low-energy hadron physics with strangeness", Stephan Meyer Institute, Vienna, Austria, 3-5 December, 2018
- 2. H. Noumi: "Future Experiment at J-PARC", "SMI Mini-Workshop on "Future opportunities toward studies in low-energy hadron physics with strangeness", Stephan Meyer Institute, Vienna, Austria, 3-5 December, 2018
- 3. H. Noumi: "E50 High-momentum beamline", 52nd Reimei Workshop on "Experimental and Theoretical Hadron Physics: Recent Exciting Developments", IQBRC, Tokai, 9-11 January, 2019

(4) 特許出願

なし

(5) 会議主催等

- 1. RCNP 研究会 "Physics with General Purpose Spectrometer in the High-momentum Beam Line", Osaka, Japan, August 27-28 (2018).
- (6) 受賞

1. Zhadyra Omar: "ANPhA 3rd Prize"、SNP School 2018、2017 年 8 月 3 日.

(7) プレスリリース、新聞記事等なし