

2019 年度

「物質階層原理研究」&「ヘテロ界面研究」
合同研究報告会

要旨集

2020 年 2 月 4 日（火） - 5 日（水）
於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

理化学研究所

はじめに

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

持続可能な社会の実現に向け、物質科学がエネルギー・環境・情報・医療技術等への基幹的な寄与を行うためには、その基盤をなす「物質」が如何に構築され如何に振る舞うかを総合的に理解することが必須です。本プロジェクトは、理研が有する他に類を見ない総合性を最大限に発揮して、ハドロンから生体分子に至る物質階層の原理と機能を「物理・化学的な実験的アプローチ」を用いて探求します。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ることを目標としています。

しかし、予算上の問題から、2017年度の時点では、当初予定していた3つのサブプロジェクトの内の**不均一性**を外し、2つのサブプロジェクト(**相互作用**と**励起**)を中心にスタートしました。しかし、**不均一性**の研究は、これだけでも新領域開拓課題を構築できる広さと深さを持つので、金有洙 主任研究員を代表として、新たに研究計画を練り直し“Heterogeneity at Materials Interfaces”(ヘテロ界面研究)として、2017度に新規の申請を行いました。この5年プロジェクトは幸いにして高い評価を得て予算化され、2018年度から、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を共有し、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「測定を支える基本要素“Sample & Probe”」というテーマで開催し、多くの研究者が参加して意見交換を行いました。今後も引き続きこれらの活動を通じ、先端的計測技術の共有・開発・展開のネットワーク化による物質科学の新しい知的基盤の構築を目指します。

また、我々は、理研において強力に研究を進めるだけでなく、全国の研究者と連携して、物質科学の研究ネットワークのハブとなることが重要と考えています。その第一歩として、昨年度から、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。

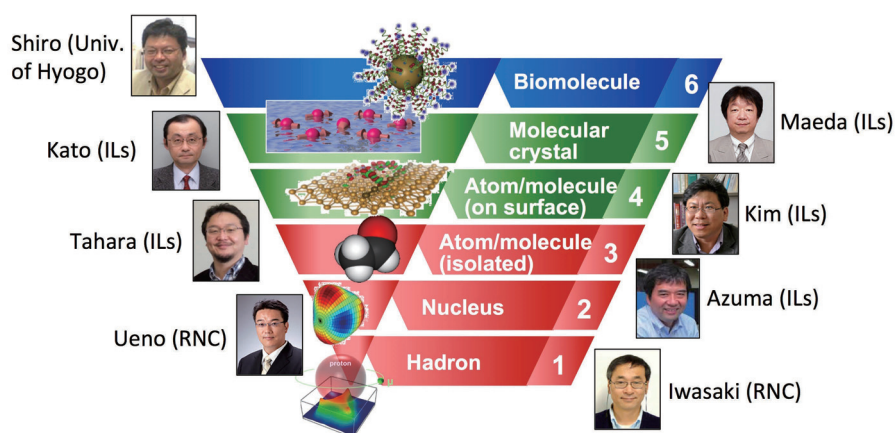
「物質階層原理研究」と「ヘテロ界面研究」は合同で、年度前半に若手の発表を中心とした合宿形式の研究会を、年度後半にPIによる成果報告を中心としたシンポジウムを行います。前者については、5月に理研内外から多くの研究者が参加して、パネルディスカッション「企業現場と基礎研究の出会い」を含む、若手中心の活発な討論を2日間にわたって交わし、盛会裏に終了しました。今回の研究会は、後者にあたり、両プロジェクトのこの1年の成果報告と共に、関連分野で活躍されている所外の研究者をお招きして招待講演を企画しました。異なる研究分野の連携は、分野の垣根のない理研の最大の特徴であり、両プロジェクトの根幹をなすものです。自由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

2020年1月15日
代表 加藤 礼三、金 有洙

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

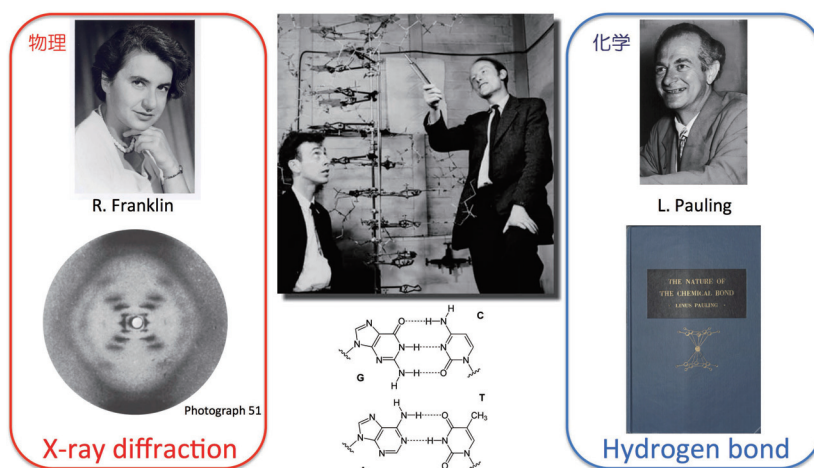
• Organization

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



• Physical and chemical views of matter lead to major discoveries

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



• Hierarchy of Matter: Universality vs. Diversity

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

普遍性



P. Dirac

• *The rest is chemistry*

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

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

多様性



P. W. Anderson

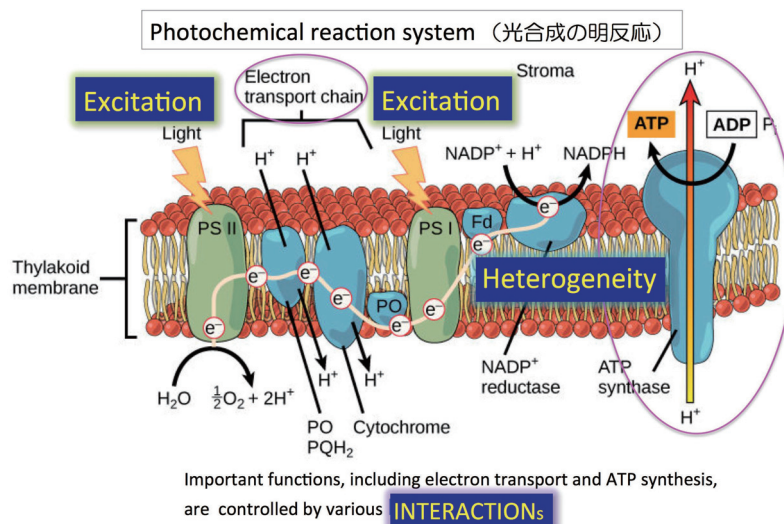
• *More is different*

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

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

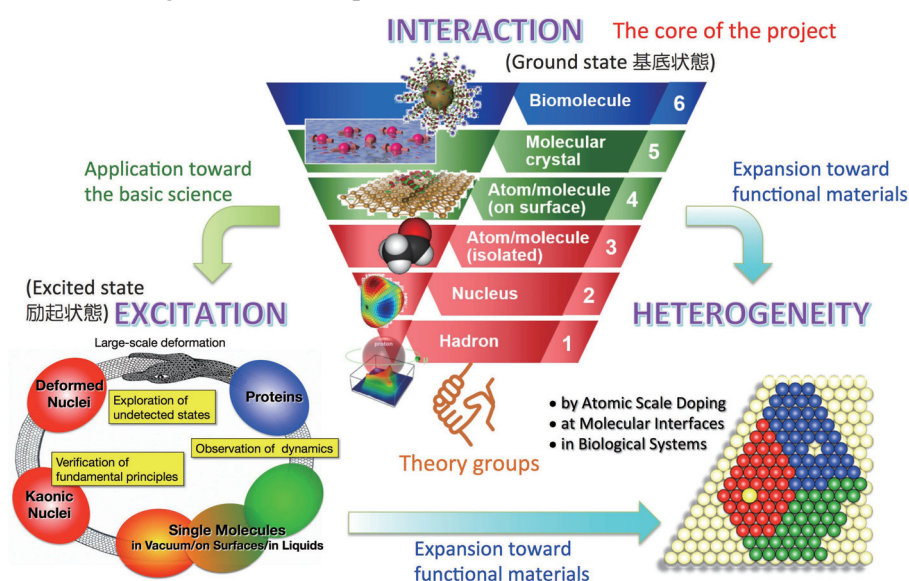
• Three Key Concepts: Interaction, Excitation, and Heterogeneity

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



- Three Key Concepts and Sub-projects

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



- Interaction in Matter

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

- Excitation in Matter

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

excited-state nuclei and proteins.

- Heterogeneity in Matter

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

- Goal of the Project

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

Lead researcher
Dr. Reizo Kato

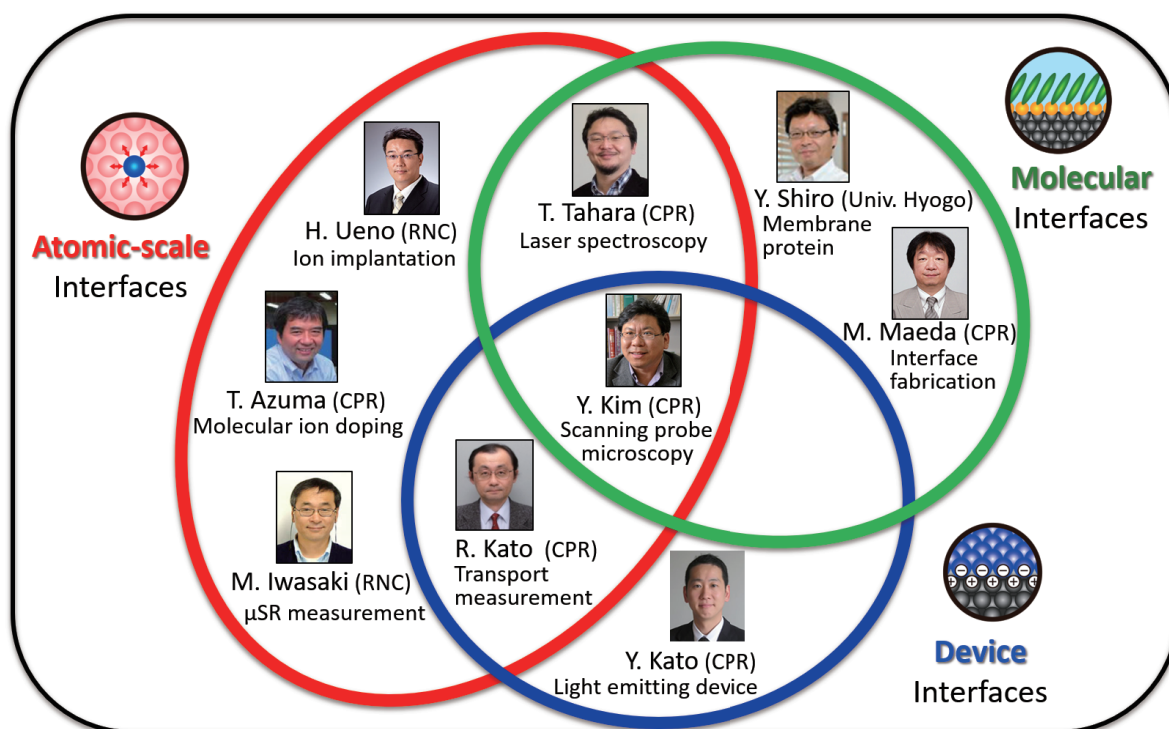
Heterogeneity at Materials Interfaces

- Goal of the project

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

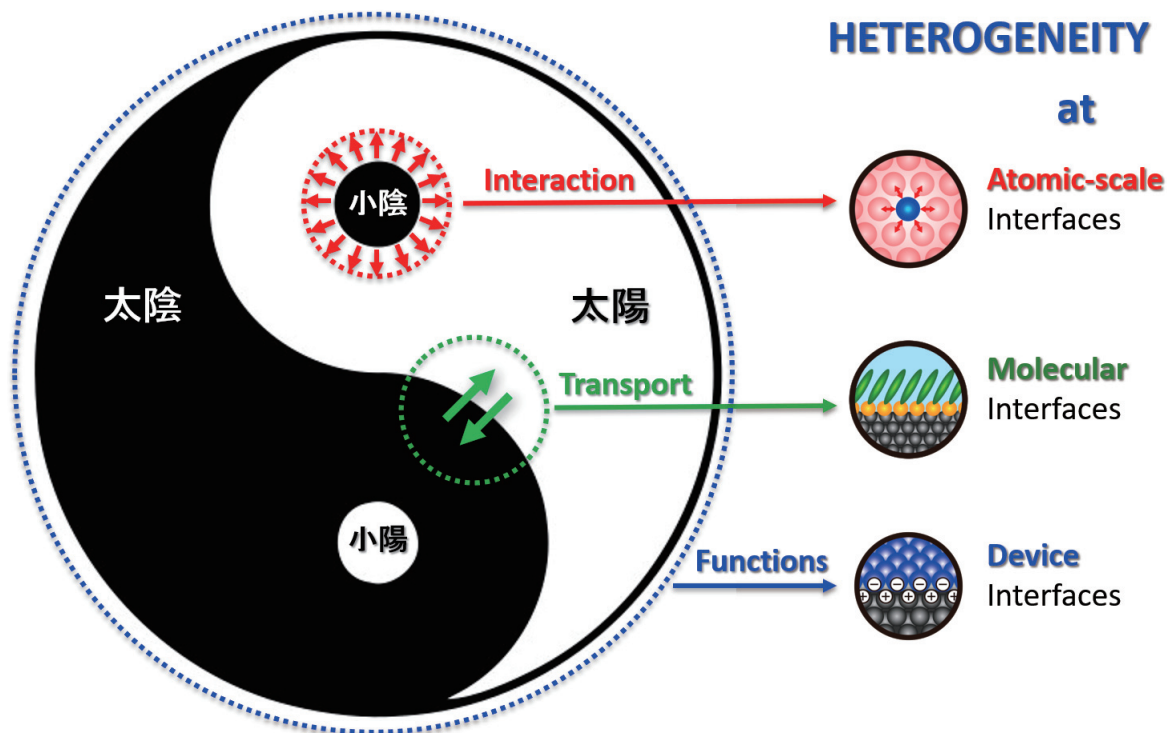
- Organization

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



- Heterogeneity at the interfaces

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



Lead researcher
Dr. Yousoo Kim

プログラム

2019 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

2020 年 2 月 4 日（火）－5 日（水）

於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

1 日目：2020 年 2 月 4 日（火）

13:30－13:40 概要説明（加藤 礼三）

【座長：加藤 礼三】

13:40－14:25 I-1 サブサイクル近接場による超高速電子操作
武田 淳（工学研究院／横浜国立大学）

14:25－14:55 O-1 局所界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の理解
：単一分子発光計測・制御の新展開
金 有洙（Kim 表面界面科学研究室）

14:55－15:20 O-2 分子モーターを用いた再構成可能スピフィルター
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）

15:20－15:35 休憩

【座長：金 有洙】

15:35－16:05 O-3 カーボンナノチューブにおける暗い励起子から明るい励起子への
変換機構の解明
加藤 雄一郎（加藤ナノ量子フォトンクス研究室）

16:05－16:35 O-4 多軌道系分子性導体におけるディラック電子系の開発
加藤 礼三（加藤分子物性研究室）

16:35－17:20 I-2 Coordination Self-Assembly（配位駆動自己集合）
藤田 誠（工学系研究科／東京大学）

17:45－19:45 意見交換会（広沢クラブ）

2日目：2020年2月5日（水）

【座長：上野 秀樹】

- 9:15-10:00 I-3 ^{229}Th 原子核極低エネルギー準位と高精度原子核時計への応用
吉見 彰洋（異分野基礎科学研究所／岡山大学）
- 10:00-10:30 O-5 エキゾチック原子分光による基礎物理検証
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 RI・重イオンビームを用いた学際的開発研究
上野 秀樹（上野核分光研究室）
- 11:15-11:45 O-7 K中間子束縛核の世界
岩崎 雅彦（岩崎中間子科学研究室）
- 11:45-12:10 O-8 重いクォークを含むバリオン励起状態の研究
野海 博之（核物理研究センター／大阪大学）
- 12:10-13:35 昼食

【座長：田原 太平】

- 13:35-14:20 I-4 チャンネルとポンプ：いのちを支える2つのイオン輸送
神取 秀樹（工学研究科／名古屋工業大学）
- 14:20-14:50 O-9 一酸化窒素還元酵素：構造ならび反応機構解析
城 宜嗣（生命理学研究科／兵庫県立大学）
- 14:50-15:15 O-10 イオン認識タンパク質バリノマイシンの冷却イオン分光
ー認識機構へのボトムアップアプローチ
藤井 正明（化学生命科学研究所／東京工業大学）
- 15:15-15:30 休憩

【座長：金 有洙】

- 15:30-16:00 O-11 テラヘルツ核運動の実時間観測による化学結合生成ダイナミクスの追跡
田原 太平（田原分子分光研究室）
- 16:00-16:30 O-12 DNA 間相互作用に基づくナノ粒子の組織化と枯渇効果
前田 瑞夫（前田バイオ工学研究室）
- 16:30-16:40 閉会挨拶（小安 重夫 理事）
- 16:40-16:45 終わりに（金 有洙）

招待講演

武田 淳

横浜国立大学 工学研究院

横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

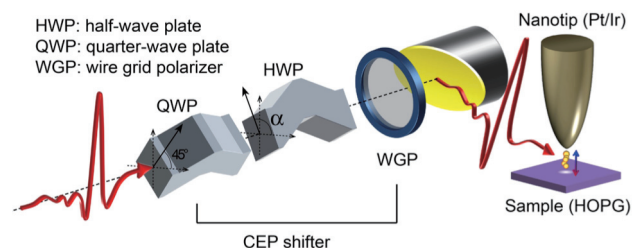
jun@ynu.ac.jp



サブサイクル近接場による超高速電子操作

集積回路の微細化も限界を迎えた現在、更なるエレクトロニクス的高速化や集積化には、超高速で電子を操作する新たなプラットフォーム創りが急務となっている。近年、超短光パルスのキャリアエンベロープ位相（光電場の位相；以降、CEP）を変調することにより、アト秒領域での電子制御が達成された。我々も Cr 添加サファイアナノ薄膜を用いて、多光子過程に伴う世界最高速の電子分極を実現した[1]。しかしながら、これらの超高速電子制御手法は、アト秒パルスによる操作や精密に造り込んだナノ構造体によって行われており、現実の多様な物質への適用は難しい。また、レーザー分光は、光の回折限界のため空間分解能が $\sim 100\text{ nm}$ に限られる。このため、物質固有の物性を左右している $\sim 1\text{ nm}$ スケールの空間構造の多様性は平均値に埋もれて検出できない。

そこで、我々は、CEP 制御した高強度テラヘルツ (THz) 波と走査トンネル顕微鏡 (STM) を組み合わせ、電子を自在に操作できる位相制御 THz-STM を開発した[2]。また、広帯域 THz 位相シフタを THz-STM に組み込み (図)、任意の THz 近接場を創り出し所望の方向に電子を流す処方箋を構築するとともに、ダブルパルス THz 近接場によるサブサイクル分光を実行することにより、探針・サンプル間に任意のサブピコ秒電流バーストをも生成できることを示した[3]。これらの成果は、THz-STM が単に電子の高速操作に止まらず、極微かつ極短な時空間で多様な物性を操作できる有力なナノ計測技術になり得ることを示している。本講演では、THz-STM のこれまでの進展を概観するとともに、その将来展望についても議論したい。



参考文献

- 1) H. Mashiko *et al.*, *Nat. Commun.* **9**, 1468 (2018).
- 2) K. Yoshioka *et al.*, *Nat. Photon.* **10**, 762 (2016).
- 3) K. Yoshioka *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 5198 (2018).

藤田 誠

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

mfujita@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

分子科学研究所 特別研究部門

mfujita@ims.ac.jp

**Coordination Self-Assembly (配位駆動自己集合)**

Molecular self-assembly based on coordination chemistry has made an explosive development in recent years. Over the last >25years, we have been showing that the simple combination of transition-metal's square planer geometry (a 90 degree coordination angle) with pyridine-based bridging ligands gives rise to the quantitative self-assembly of nano-sized, discrete organic frameworks. Representative examples include square molecules (1990), linked-ring molecules (1994), cages (1995), capsules (1999), and tubes (2004) that are self-assembled from simple and small components. Originated from these earlier works, current interests in our group focus on i) molecular confinement effects in coordination cages, ii) solution chemistry in crystalline porous complexes (as applied to “crystalline sponge method”),^[1] and iii) and giant self-assemblies^[2] (Figure 1), as disclosed in this lecture.

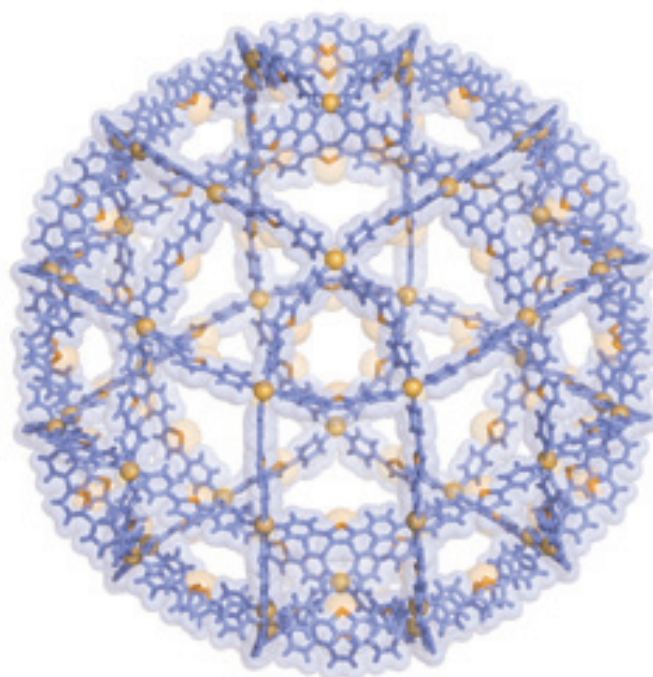


Figure 1. X-ray structure of $M_{48}L_{96}$ complex.

Reference

[1] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita *Nature* **2013**, 495, 461-466.

[2] D. Fujita, Y. Ueda, S. Sato, N. Mizuno, T. Kumasaka, M. Fujita, *Nature* **2016**, 540, 563.

吉見 彰洋

岡山大学 異分野基礎科学研究所

岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

yoshimi@okayama-u.ac.jp



^{229}Th 原子核極低エネルギー準位と高精度原子核時計への応用

量子エレクトロニクス・原子物理学分野では、レーザーを駆使して軌道電子に対して高度な量子状態の操作が行われ、様々な基礎及び応用的な研究が展開されている。一方で、原子核の量子状態は外界から隔離されている良い量子力学系であるという魅力がある一方、原子核遷移がレーザーで直接操作できるエネルギースケールではないため、原子物理学分野のような量子操作は不可能である。放射性元素を含む 3,000 種類以上あるアイソトープの中で、トリウム-229 (^{229}Th) 原子核の第一励起状態が通常の keV ~ MeV を大きく下回る 8 eV 程度であることが分かってきた[1] (図 1)。この ^{229}Th の基底状態と第一励起状態の間の遷移は 150 nm の波長に対応し、真空紫外レーザーで励起が可能である唯一の原子核である。この原子核遷移を時間標準の基準に使った原子核時計の実現が期待されている。その性能は従来の原子時計を上回り、3000 億年で 1 秒ずれる程度の正確さが期待でき、一般相対論による重力ポテンシャル計測を利用した測地学等、応用・基礎分野で様々な利用が期待できる[2]。

この励起エネルギー 8 eV という値がはっきりしてきたのはこの数年のことであり、その寿命は未だ未確定である。つまり、直接励起や光子放出脱励起の測定が成功した例は未だない。岡山大を中心としたグループでは最近 SPring-8 高輝度放射光を利用して第一励起状態へ能動的な励起を初めて実現し[3]、現在基底状態への真空紫外光放出脱励起の分光測定を行っている。本講演では、世界的な研究の状況を含め、我々のグループの研究の現状を紹介する。

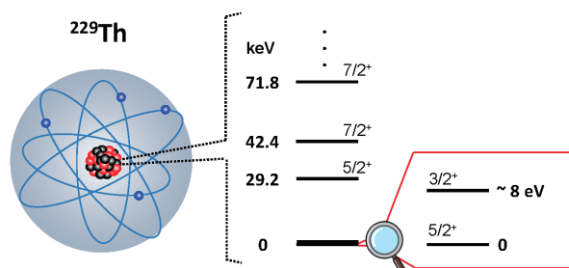


図 1 : ^{229}Th 原子核準位

参考文献

- [1] von der Wense et al, Nature **533**, 47 (2016), B. Seiferle et al., Nature **573**, 243 (2019).
- [2] E. Peik and C. Tamm, Europhys. Lett. **61**, 181 (2003).
- [3] T. Masuda et al.: Nature **573**, 238 (2019).

神取秀樹

名古屋工業大学
オプトバイオテクノロジー研究センター

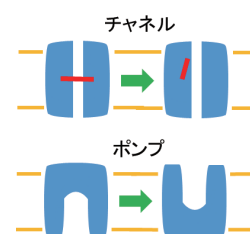
名古屋市昭和区御器所町

kandori@nitech.ac.jp



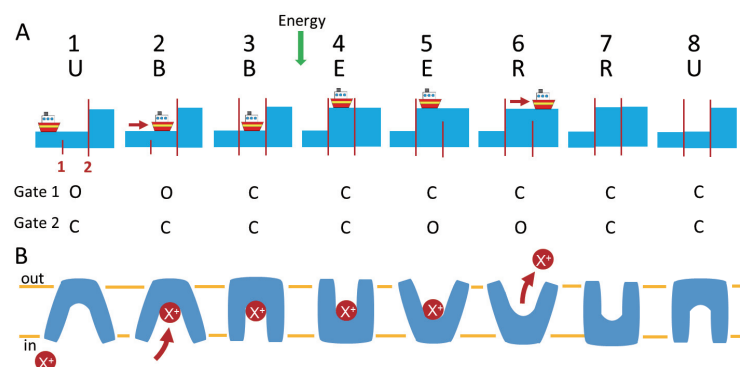
チャンネルとポンプ：いのちを支える2つのイオン輸送

細胞は脂質二重膜によって内と外が隔てられ、細胞膜は水やイオンを透過しない。従って、イオンや有機物を細胞内に取り入れたり、不要物を排出するための特殊な装置が必要であり、これを担うのがチャンネルやポンプといった膜タンパク質である。チャンネルとポンプは生命に必須の分子装置であるが、分子メカニズムを考えると、大きな隔りがある。チャンネルは内部に穴を開けて系の自由エネルギー（濃度勾配と膜電位）に従ってイオンを輸送するため、受動輸送と呼ばれる。一方、イオンポンプの輸送は一方方向であり、エネルギーを必要とするため能動輸送と呼ばれる。私は光駆動プロトンポンプであるバクテリオロドプシンの赤外分光研究を1993年に始めて以来、光のエネルギーがどうやってプロトンの能動輸送をもたらすのか、ずっと考え続けてきた。



ポンプの能動輸送は一般に **alternating access model** によって説明される (図 B) [1]。このモデルでは、膜の両側でイオンに対するアクセスをエネルギー依存的に変化させる結果、能動輸送が実現する。**alternating access model** は能動輸送を空間的にイメージしやすい一方、能動輸送をエネルギー面からわかりやすく説明するのが図 A のパナマ運河モデルである[1]。この

モデルでは水位がエネルギーレベルを表しており、2つのゲートの開閉を制御することでパナマ運河の船のように上り坂輸送を達成できる (Unbound, Bound, Energized & Release states)。いずれのモデルにせよ、能動輸送にとって重要なのはエネルギー入力



の時点 (状態 3 と 4 の間) でイオンが輸送体に結合している点である。光駆動イオンポンプもこの原則に則っていたが、パナマ運河モデルに従わない光駆動ナトリウムポンプという特殊な分子装置も見つかった[1-3]。

ロドプシンの複雑な構造を考えると、チャンネルとして機能するロドプシンはあり得ないと思っていたが、2002年にチャンネルロドプシンが発見された。3年後には光遺伝学が始まり、ロドプシンは光操作に不可欠のツールとして注目を集めている[4]。私の講演では、我々のロドプシン研究を題材として、チャンネルとポンプのメカニズムを議論したい。

[1] Kandori *et al.* *Chem. Rev.* (2018) 118, 10646. [2] Inoue *et al.* *Nat. Commun.* (2013) 4, 1678. [3] Kato *et al.* *Nature* (2015) 521, 48. [4] Kandori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (2020) 93, 76.

口頭発表

金 有洸

理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

ykim@riken.jp

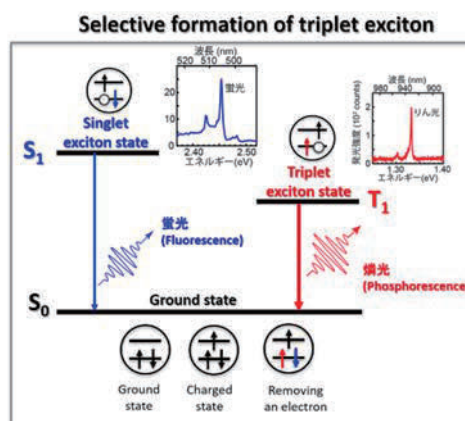


局所界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の理解 ：単一分子発光計測・制御の新展開

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

有機発光ダイオード(OLED)からの発光は、電流により形成された一重項励起子(S_1)もしくは三重項励起子(T_1)から形成される。 T_1 を用いた OLED では駆動電圧を下げるのが長年の重要な課題であり、技術革新が求められてきた。本研究では、走査型トンネル顕微鏡(STM)による PTCDA 単一分子発光測定を行い、 T_1 の選択的形成により燐光のみ生じるという新しい発光機構を見出した[1]。

一方、STM を用いた局所振動分光法の開発は、ナノスケール表面・界面における化学的な情報得るための重要な挑戦である。本研究では、STM 探針によるラマン信号の増強現象を利用した STM 探針増強ラマン分光法 (STM-TERS) を開発し、単一分子振動モードの空間分布を可視化することに成功し[2]、固液界面における電気二重層の微視的観測のための電気化学システムにおける計測手法 (ECTERS) を確立した[3]。



参考文献

- [1] "Selective triplet exciton formation in a single molecule", K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, and Y. Kim, *Nature* 570 (2019) 210-213.
- [2] "Single-molecule resonance Raman effect in a plasmonic nanocavity", R. B. Jaculbia, H. Imada, K. Miwa, T. Iwasa, M. Takenaka, B. Yang, E. Kazuma, N. Hayazawa, T. Taketsugu, and Y. Kim, *Nature Nanotech.* in press.
- [3] "Systematic assessment of benzenethiol self-assembled monolayers on Au(111) as a standard sample for electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy", Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F.C.I. Catalan, and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 2953-2963.

山本浩史



分子科学研究所 協奏分子システム研究センター

愛知県岡崎市明大寺町字西郷中 38

yhiroshi@ims.ac.jp

分子モーターを用いた再構成可能スピントフィルタ

近年、電子の「磁石」としての性質を用いた情報処理手段としてスピントロニクスが注目を集めている。有機分子は一般に磁性をもちにくく、スピン軌道相互作用も弱いために、スピントロニクスの材料としてはスピン伝搬に用いられることが多く、スピン偏極源としてはあまり用いられて来なかった。しかし最近、カイラルな分子構造を用いると、その中を通過した電子のスピンが偏極して出てくるという Chiral-Induced Spin Selectivity (CISS) 効果が知られるようになってきたため、分子のスピン偏極源としての性質が改めて見直されつつある。今回はカイラルな構造が動的に制御出来る分子モーターを用いて、CISS 効果による再構成可能スピントフィルタを作製したので[1]、その原理とデバイス動作について報告する。

実験に用いた分子モーターは図 1 に示すように、光照射あるいは熱処理によってその構造異性をスイッチさせることができる。回転の方向はメチル基のカイラリティによって決まっており、360度の回転をするためには光照射と熱処理を交互に2回ずつ行う必要がある。それぞれの処理に於いて、分子のカイラリティは P (プラスねじ) から M (マイナスねじ) の両者を往來するため、これに応じたスピン選択性の反転が期待できる。今回はニッケルを用いた磁性電極と非磁性電極との間に分子モーターを挟み込むことによって磁気抵抗素子を作製した。その結果、実際に光照射や加熱によって磁気抵抗の符号が反転することが確認できた。これは光などの外部刺激によってスピン偏極の反転が出来たことを意味する。同様の動作は、伝導 AFM によっても確認された。当日は量子化学計算によるメカニズム考察も行う予定である。

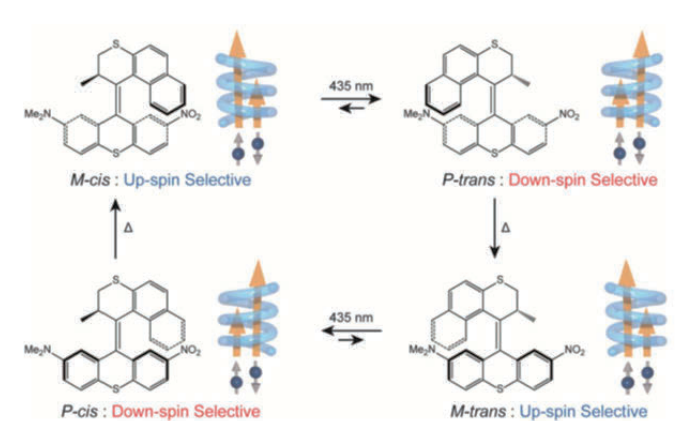


図 1 光照射および熱による分子モーターの回転と、それに伴うスピン選択性の反転。

参考文献

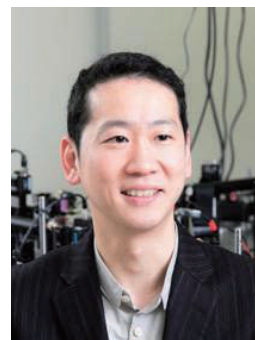
- 1) M. Suda, H. M. Yamamoto *et al*, *Nature Commun.* **10**, 2455 (2019).

加藤 雄一郎

理化学研究所 加藤ナノ量子フォトニクス研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

yuichiro.kato@riken.jp



カーボンナノチューブにおける暗い励起子から明るい励起子への変換機構の解明

グラフェンを筒にした構造を持つカーボンナノチューブは、カイラリティ（巻き方）によって無数の幾何構造を取りうるが、その発光特性からカイラリティを正確に同定することが可能である。つまり、数十万個を超える炭素原子から構成されるナノ物質でありながら、原子レベルで明確に構造が定義可能な物質であり、ナノテクノロジーを超えた原子レベルの技術の開拓に役立つことが期待されている。本研究では、特に**デバイス界面**に着目し、新しい原理に基づく発光デバイスの可能性を探る。カーボンナノチューブ電界効果デバイスを用いて、ゲート電圧により半導体内部で電子と正孔を誘起して再結合させるという発光機構を実験的に検証することを目指している。

今年度は、暗い励起子から明るい励起子への変換機構に関する成果について報告する。暗い励起子は発光にほとんど寄与しないと考えられてきたが、長いナノチューブほど明るい励起子への変換効率が高くなり、暗い励起子の50%以上を変換できることが判明した。本成果は、カーボンナノチューブの発光効率向上や単一光子源の性能向上につながることを期待できる。

- [1] A. Ishii, H. Machiya, Y. K. Kato, "High efficiency dark-to-bright exciton conversion in carbon nanotubes", Phys. Rev. X **9**, 041048 (2019).

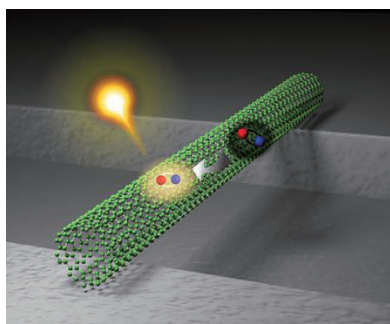


図1：カーボンナノチューブの中で起こる暗い励起子から明るい励起子への変換のイメージ図。

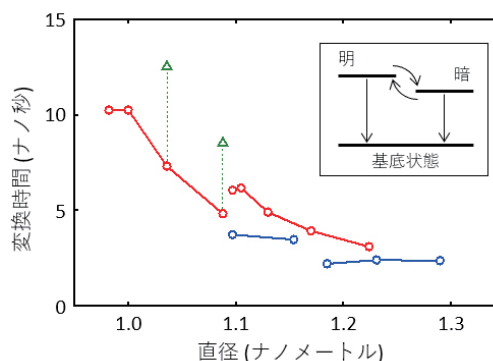


図2：励起子状態の変換時間の直径依存性。緑三角は、カーボンナノチューブの表面に付着している空気分子を脱離させたときに得られた変換時間。

加藤礼三

理化学研究所 加藤分子物性研究室

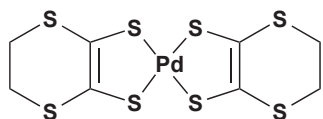
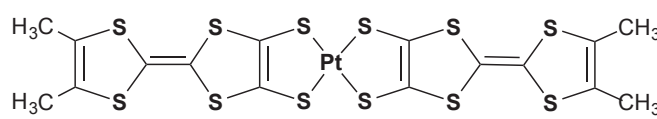
埼玉県和光市広沢 2-1

reizo@riken.jp



多軌道系分子性導体におけるディラック電子系の開発

小分子の結晶は、物質階層のほぼ中間に位置づけられ、多彩な電子物性を示す一方で、その電子構造はフロンティア分子軌道間の相互作用によって明快に記述できる。従来の分子性導体では、一つの分子において電子物性を担うフロンティア分子軌道は HOMO か LUMO のどちらか一方だけであったが、近年、同じ分子の HOMO と LUMO の両方が電子物性に関与する多軌道系分子性導体の報告例が増え、その多軌道性が新しい物性をもたらしている[1]。その典型例の一つが、単一成分分子性導体におけるディラック電子系である。

[Pd(dddtd)₂][Pt(dmdtd)₂]

金属ジチオレン錯体は、HOMO と LUMO のエネルギー差が小さいため、単一成分の結晶を加圧することによって、金属あるいは超伝導状態、さらにはエキゾチックな電子状態を実現できる。我々は、高圧下の[Pd(dddtd)₂]がディラック電子系（ノーダルライン半金属）である可能性を見出した[2]。当初は、第一原理 DFT 計算で推定した高圧結晶構造を元に解析を行っていたが、今回ようやく英国 Diamond Light Source における放射光 X 線回折実験で高圧下の結晶構造を決定することに成功し、強結合近似バンド計算を用いてディラック電子系が形成されるメカニズムを検討した。その結果、単一成分分子性ディラック電子系は、HOMO バンドと LUMO バンドが交差し、かつ HOMO と LUMO の分子間相互作用にノードが存在するという二つの条件を満たせば形成されることがわかった。この条件は汎用性があり、最近 Zhou らが報告した常圧ディラック電子系[Pt(dmdtd)₂] [3]にも適用できることを明らかにした[4]。

参考文献

- 1) R. Kato, “Multi-Orbital Molecular Conductors Based on Metal Dithiolene Complexes”, ISCOM2019, Tomar, Portugal, September 26 (2019): Plenary talk
- 2) R. Kato, H. B. Cui, T. Tsumuraya, T. Miyazaki, and Y. Suzumura, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1770-1773 (2017).
- 3) B. Zhou, S. Ishibashi, T. Ishii, T. Sekine, R. Takehara, K. Miyagawa, K. Kanoda, E. Nishibori, and A. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **55**, 3327-3330 (2019).
- 4) R. Kato and Y. Suzumura, submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.*

東 俊行

理化学研究所 東原子分子物理研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

toshiyuki-azuma@riken.jp



エキゾチック原子分光による基礎物理検証

原子分子物理における**相互作用**は、基本的には電磁気力によって支配されている。これを記述する理論的枠組みは量子電磁力学(Quantum ElectroDynamics: QED)であり、物理学理論として最も成功し、かつ高精度に検証されてきた。この理論がどこまで正しいのか、或いはどこで破られているのを追求する検証実験が長年積み重ねられてきた。

今回の発表では、我々が取り組んでいるエキゾチック原子を利用した検証実験を紹介する。負ミュオンや陽電子といったエキゾチックな粒子が構成要素であるエキゾチック原子は特殊で一見奇妙である。ところが、これを対象とする原子物理研究は特性を生かした普遍的で極めて有用なプローブとしてエキゾチックな粒子を利用している。

最初の例が、**励起**ミュオン原子の脱励起過程に伴って放出されるミュオン X 線エネルギー精密分光によるアプローチである。負ミュオンは電子と同じように負の電荷を帯びているため、原子に負ミュオンが捕獲されると最終的に負ミュオンと原子核から構成される 2 体系のミュオン原子が生成される。より詳しくは、最初高励起原子準位に捕獲された負ミュオンはミュオン X 線を放出しながら次々と下の準位へ脱励起する。ここで、束縛負ミュオンの Bohr 半径は電子の $1/200$ であるため原子核に極めて接近し、原子核による非常に強い電磁場に晒される。我々は、J-PARC MLF 施設において真空中に孤立したミュオン原子から放出されるミュオン X 線を超伝導カロリメーターを用いて測定し、そのエネルギーを精密に決定することで強電場下における QED 効果をプローブすることに取り組んでいる。

もう一つの例は、負ポジトロニウムイオンすなわち陽電子 1 個と電子 2 個というレプトン 3 個で構成される 3 体系を孤立真空中に用意し、波長可変赤外レーザー光を使って電子脱離させることにより、負ポジトロニウムイオンの電子結合エネルギーすなわち Electron Affinity を正確に決定する仕事である。これは近年進展してきた 3 体系の精密理論計算によって明らかになってきた QED 効果を敏感に測定できるという特徴を備えている。

いずれの実験も現在有望な実験結果が得られつつあり、発表では具体例とともに検証対象の QED 効果の具体的内容や実験で期待される精度について議論する。

上野秀樹

理化学研究所 核分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

ueno@riken.jp



RI・重イオンビームを用いた学際的開発研究

当グループでは、陽子過剰 Zr RIで予言されている特異核構造発現の有無及びそれを導く**相互作用**（多体効果）の解明に向け、研究室独自の技術開発として 1) GeV エネルギー RI ビームを用いた新規レーザー核分光装置の開発を進める一方、分野間技術連携研究として 2) 重イオンビームの直接ドープによるダイヤモンドの超伝導性の研究（加藤（礼）研との共同研究）、および 3) 超流動 He 中の不純物原子が示す掛け離れた吸収・発光スペクトルの動的変化に関する研究（田原研との共同研究）の二つの**ヘテロ界面** 研究を合わせた下記の計 3 つの課題を中心に研究を進めている。今回は進展のあった 1) と四苦八苦の 2) を中心に報告する。

1) では Zr に先んじて、まずは扱いやすい Ba⁺ を用いた装置開発を行った。dye レーザーを光源とし、 $5d^2D_{5/2}$ から $6p^2P_{3/2}$ 状態へ励起した原子からの $6p^2P_{3/2}-6s^2S_{1/2}$ 自然放出光観測を実施した。開発の末、同位体シフト及び超微細構造分裂を観測することができ、ついに装置開発で一山越えることができた。このあと、開発を進めてきた (a) ECLD 光源を用いて Zr 実験での励起転移と同じ転移 (Ba の場合 $6s^2S_{1/2}-6p^2P_{3/2}$) での分光測定、及び (b) ビーム粒子との同期測定のシステムの導入によるバックグラウンドの低減化を行ったところで装置開発の成果を論文にまとめる予定である。並行し、Zr の RI ビームを用いたオンライン実験に向け、(c) 光源開発と (d) 荷電変換装置の開発を進めている。(c) では Zr⁺ の分光に必要な狭線幅 357 nm レーザー光を出力する第二次高調波発生器の開発を進め、二倍波の発生を確認したところまで進んだ。(d) ではオンライン実験において前段の SLOWRI 装置から 2 価、3 価の RI イオンが供給されることが想定されるため、1 価イオンを得るための荷電変換装置の設計を進めている。なお、オフライン実験用の (e) イオン源開発として、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を組み合わせたシステムを構築した。Zr をはじめ、W、Ta などの高融点金属のイオンビームの生成が確認済である。

2) では RNC イオン源チームの協力のもと、イオンビーム直接導入によってダイヤモンドの電気伝導を制御する方法を検討した。今年度は CVD 法による超伝導発現が確認されているホウ素について、イオンビーム注入ダイヤモンドの物性を評価した。特に、ホウ素注入後にダイヤモンドが安定な温度・圧力領域においてアニールを行い、構造・物性の変化を調べた。電気伝導にはキャリアドープされた半導体のホッピング伝導の傾向が現れているが、超伝導は現れていない。これは、ダイヤモンド中に生成される窒素-空孔対がアクセプターとしてのホウ素の寄与を相殺しているのが原因の一つであると考えられる。この仮説を検証するために、窒素不純物の少ない II 型ダイヤモンドを使ったホウ素注入実験を現在進めている。

岩崎雅彦

理化学研究所 岩崎中間子科学研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

masa@riken.jp

K 中間子束縛核の世界

密度は物質が占める体積でその質量を割ったものである。この意味で、原子核は我々が知る安定で最大密度を誇る『物質』であり、その値は金などの一般的な意味での高密度物質と比較しても 13 桁も高い。この原子核は、陽子と中性子 (核子) が高密度で寄り集まって構成されている。一方で、陽子も中性子も「クォークで構成される複合粒子 (ハドロン)」である。ならば、原子核はクォークの塊かというとはそうではなく、核子の集合体と理解したほうが遥かに合理的であることが分かっている。

原子核の内部構造がこのように 2 段階の階層構造を持つ理由が量子色力学 (QCD) の『クォーク閉じ込め機構』である。全てのクォークはそれぞれ 3 つの異なる『色電荷』を持っていて、「3 つの違う色電荷による無色の組みあわせのクォーク」だけが存在が許される。したがって、「原子核中の核子間距離」に比べて「色電荷を持つクォークが自由に振る舞える閉じ込めの空間サイズ」が小さければ、陽子や中性子は原子核内でも粒子として振る舞え、その結果、核子の階層とハドロンの階層は分離されていると考えられている。

しかし、その粒子性・階層性は実はそれほど強固なものではない。十分に原子核密度を上げ、核子間距離が色電荷による閉じ込めサイズを下回ってしまえば、もはやそれは単なるクォークの塊であり、どのクォークの組が粒子を形成するか判別が不能となる。そのような状態では、クォークが閉じ込めから解放された全く新しい『クォーク物質相 (カラー超伝導相)』に相転移すると考えられている。

我々が最近発見した K 中間子束縛核は、中間子が複数個の核子と量子状態を形成したものである。我々のデータをガウス型近似した形状因子 (構造因子) 解析から、観測された状態の大きさが極めて小さいことが示唆された。このことから、K 中間子束縛核がどのような内部構造を持っているかについて議論する。

参考文献

- 1) 岩崎雅彦、佐久間史典、山我拓巳、日本物理学会 75 巻 1 号 (2020) 「最近の研究から」

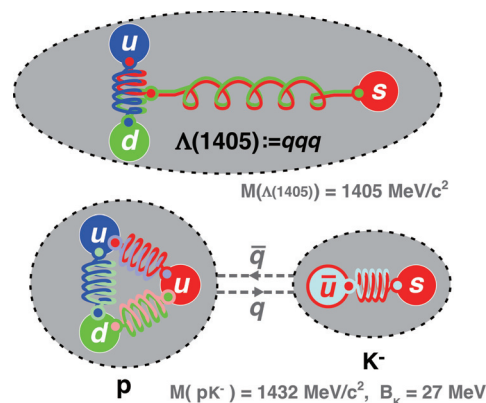


図 1. 陽子と K 中間子の可能な束縛様式。図上はクォークがグルーオンで一体的に束縛しているのに対し、図下では陽子と K 中間子それぞれが粒子としての内部構造を持ち中間子を介して束縛している。

図 1

野海博之

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



略歴

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

重いクォークを含むバリオン励起状態の研究

我々は、新領域開拓課題「物質階層の原理を探求する総合的実験研究（物質階層原理研究）」に係る、重いクォークを含むチャームバリオン励起状態の生成と崩壊を通して内部構造を調べる研究を行う。研究に用いるスペクトロメータを開発中で今年度は2年目に当たる。今年度の成果として、スペクトロメータに用いる以下の検出器開発について取り上げる。

高速タイミング検出器（T0）の開発：

チャームバリオンの生成反応に伴う散乱粒子の識別のために粒子の速度の情報が必要で、飛行時間測定のためのタイミング検出器の時間分解能が粒子識別の性能を決定する。その基準時間（タイムゼロ）を測定する検出器がT0である。通常高速プラスチックシンチレータが使われるが、我々は、チェレンコフ光輻射体としてのアクリルを用いたT0検出器を開発した。輻射の指向性と即発性を利用することで、50ps程度の高時間分解能を達成した。今年度の課題として、リングングの少ない出力波形（図1）の前置増幅回路を開発し、3MHzの非常に高い繰り返し事象頻度でも高分解能を維持できる見通しが立った。

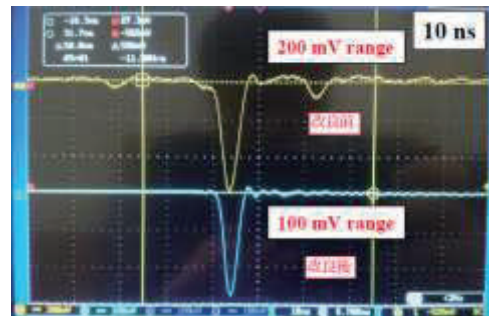


図1：改良前後の前置増幅器信号

今年度の課題として、リングングの少ない出力波形（図1）の前置増幅回路を開発し、3MHzの非常に高い繰り返し事象頻度でも高分解能を維持できる見通しが立った。

シンチレーションファイバートラッカー（FT）の開発：

生成断面積の小さいチャームバリオンの生成のためにJ-PARCの大強度高エネルギー π 中間子ビームを利用する。毎秒3千万個の π ビーム粒子とこれに伴う高い頻度（3.6MHz）かつ粒子多重度（事象あたり平均8粒子）の散乱粒子の軌道を測定する必要がある。我々は0.5mm径のシンチレーションファイバーをシート状に並べた粒子飛跡検出器（FT）を開発した。昨年度までに用意した試験器を基に実機を作成した。ビーム試験を行い所期の性能を確認した（図2）。

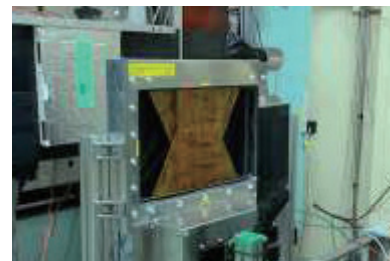


図2：開発したFTのビーム試験（SPring-8 LEPS 施設にて）

城 宜嗣

兵庫県立大学大学院生命理学研究科

兵庫県赤穂郡上郡町光都 3-2-1

yshiro@sci.u-hyogo.ac、yshiro@riken.jp



一酸化窒素還元酵素：構造ならび反応機構解析

嫌気性細菌の一酸化窒素還元酵素（Nitric Oxide Reductases: NOR）は、嫌気呼吸の一種である脱窒（denitrification）において反応中間体として産生される細胞毒性の高い一酸化窒素（NO）を無毒化する酵素である（ $2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ）。また、いくつかの病原菌も、感染宿主の免疫系が産生する抗菌ガス NO を無毒化し自らの身を守る為に、NOR を有している。

1. クライオ電子顕微鏡を用いた髄膜炎菌の一酸化窒素還元酵素の構造解析

今まで報告してきた全ての NOR の結晶構造(単量体)とは異なる、NOR 二量体の構造を決定した(図1)。二量体は単量体に比べて遥かに酵素活性が高く、病原菌内での構造を反映していると考えられた。さらに、電子供与体であるキノールの類縁体や亜鉛による酵素活性阻害の効果も議論した。

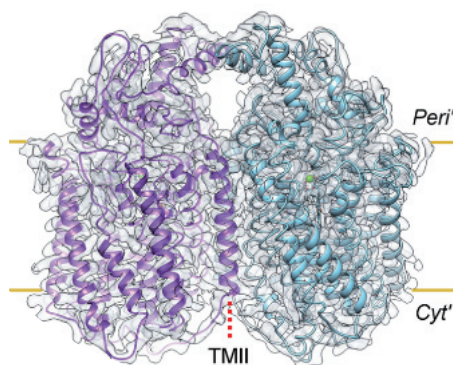


図1 髄膜炎菌 NOR の二量体構造

2. 時間分解分光法とクライオフォトリス ESR 法を用いた、一酸化窒素還元酵素の短寿命反応中間体の配位構造解析

速度論的解析により、NOR による NO 還元反応は、2つの短寿命反応中間体（寿命が十m秒と数百m秒）の生成を経て、三段階で進行する事を明らかにした。反応中間体1に関しては、時分割赤外分光法による N-O 伸縮振動（ 1683 cm^{-1} ）とクライオフォトリス ESR 法による $g=4.13$ と 3.94 のシグナルの観測に成功し、1分子の NO が非ヘム鉄（ Fe_B ）に配位した構造であると決定した。反応中間体2に関しては同様な手法で、現在解析中である。以上の結果を基に、NOR による NO 還元の分子機構を提案した(図2)。

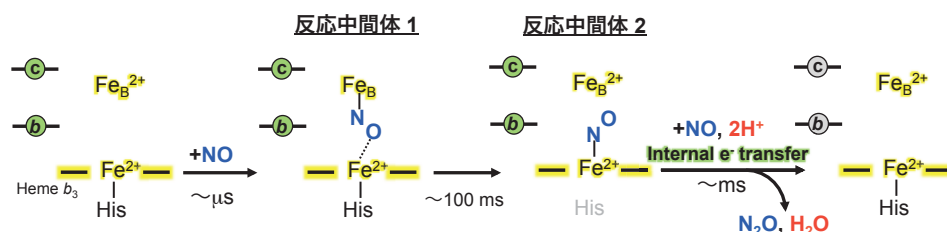


図2 提案した NOR による NO 還元反応の分子機構

藤井正明



東京工業大学 化学生命科学研究所

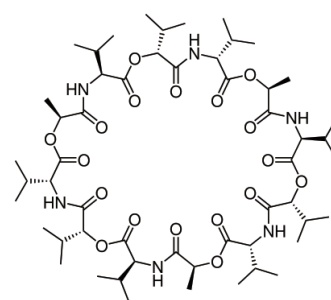
神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

mfujii@res.titech.ac.jp

イオン認識タンパク質バリノマイシンの冷却イオン分光
—認識機構へのボトムアップアプローチ

本プロジェクトでは分子認識に関わる生体分子の機能中心を切り出したモデル系と種々のリガンドとの複合体に対してエレクトロスプレーイオン化と冷却イオントラップを融合したレーザー分光装置により赤外・紫外スペクトルを測定し、分子選択メカニズムを分子論的に解明することを目指している（ボトムアップアプローチ）。測定手法はイオントラップを用いる原子・核物理とも共通性があり、物質階層を超えた原理に対する寄与を目指している。

現在まで、 β_2 -アドレナリン受容体ポケット SIVSF ペプチドの分子認識やドーパミンによる天然変性タンパク質 α シヌクレインの二次構造誘起などのリガンド小分子認識機構を中心にボトムアップアプローチを行ってきた[1]。本年はカチオンを認識するタンパク質バリノマイシン（図）のイオン認識機構に対するボトムアップアプローチを報告する。



バリノマイシン V は K^+ を脂質二重膜を通して輸送するイオノフォアの種類であり、Crown Ether のモデルとなった抗生物質の一種である。この環状分子は Na^+ に比べて K^+ の結合定数が $10^3 \sim 10^4$ 倍高く、 K^+ を選択的に結合することが分かっている[2]。理論的にはイオンの水和エネルギーと V に対する結合エネルギーの差から選択性が生じるとされているが、理論計算は側鎖を全てメチル基に置換した簡易構造を用いている上、水は連続媒体とする荒い近似である。また実験からこの機構の妥当性を直接示す証拠は得られていない[3]。そこで、本研究ではバリノマイシン-アルカリ金属錯体をエレクトロスプレーで真空中に取り出し、赤外スペクトルで構造を明らかにすることで、錯体単体で選択性が現れるか否か実験的に検証した。さらに、水分子をこの錯体に分子数を制御して水素結合させアルカリ金属イオンに対し水和と V による結合の競合に関しても検証した。詳細は発表で述べる。

参考文献

- 1) T. Sekiguchi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**(20), 5626-5629 (2018); M. Tamura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**(10), 2470-2474 (2019); S. Ishiuchi *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**(2), 561-571 (2019).
- 2) M. C. Rose and R. W. Henkens, *BBA*, **372**(2), 426-435(1974).
- 3) Varma, S. *et al.* *J. Mol. Biol.* **376**(1), 13-22 (2008).

田原 太平

理化学研究所 田原分子分光研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

tahei@riken.jp



テラヘルツ核運動の実時間観測による化学結合生成ダイナミクスの追跡

化学反応では化学結合の開裂や生成にともなう分子の構造が変化し、新しい物質が生成する。この化学反応の間に分子の形がどのように変化していくのか、その一部始終をリアルタイムで観測することは化学者の夢の一つと言える。このような分子の変化の中でも化学結合の生成に伴う構造変化の過程を直接観測することは、それを任意のタイミングで開始させる手段がなかったこと、そしてそれによって起る構造変化はフェムト秒～ピコ秒領域で非常に速く起ることから、一般に極めて難しい。

我々は今回、富山大学のグループと共同で、紫外光を吸収することで金原子間に共有結合が生成する分子集合体であるジシアノ金錯体の三量体を取り上げ、化学結合形成とそれに伴う構造変化を研究した。この系のダイナミクスについては、実は以前に我々が初めて電子吸収のフェムト秒時間分解測定を用いて研究を行い、その機構について報告したが[1]、その後、他のグループが X 線自由レーザーを用いた実験を行い、我々と異なる主張を行ったため[2]、論争になっていた。そこで、我々は理研で開発したフェムト秒時間領域ラマン分光を用いてテラヘルツ領域の核波束運動の実時間観測を行い、この問題に決着をつけることを試みた[3]。得られたテラヘルツ領域のフェムト秒ラマンスペクトルと理論計算との比較によって、金-金間の結合の生成に伴って約 0.2 ピコ秒以内に金原子間距離の収縮が起こり、続いて新たな強い結合の形成を反映して、約 3 ピコ秒かけてジシアノ金錯体三量体が曲がった形状から直線型の構造へと変形していくことが示された。この結果は我々の最初に提唱した機構が正しかったことを意味している。

参考文献

- 1) M. Iwamura, S. Takeuchi, K. Nozaki and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 538-541 (2013).
- 2) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T-W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee and S. Adachi, *Nature*, **518**, 385-389 (2015).
- 3) H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 19296-19303 (2019).

前田瑞夫

理化学研究所 前田バイオ工学研究室

埼玉県和光市広沢 2-1
mizuo@riken.jp

DNA 間相互作用に基づくナノ粒子の組織化と枯渇効果

短鎖 DNA で表面を密に覆われたナノ粒子は、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) で粒子表面が覆われた場合、極めて高い分散安定性を示し、高塩濃度下においても凝集を示さない。粒子の分散安定性は通常、粒子間に作用するファンデルワールス引力と静電反発力のバランスによって記述されるが (DLVO 理論)、DNA で表面を覆われている粒子の場合、鎖状分子としての柔軟性などに起因したエントロピックな反発力 (立体反発力) も作用しているため静電反発力が無視できる高塩濃度下でも安定的に分散する。ところが、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)。一方で末端の一塩基だけ非相補的配列を有するものと二重鎖形成させた場合は分散状態を保つ (図 1: msDNA)。

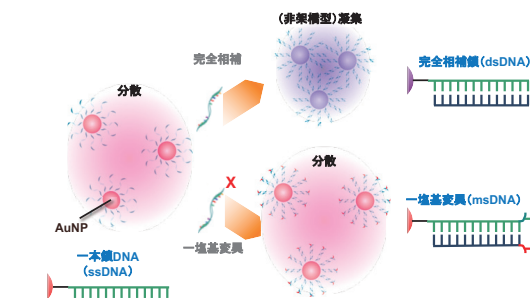


図 1 DNA 構造に依存した DNA 担持ナノ粒子の分散安定性の変化。

DNA 二重鎖が平滑末端の時にだけ粒子凝集に至ることから、末端塩基対間のスタッキング相互作用 (引力効果) が示唆される一方で、系中にポリエチレングリコール (PEG) を添加すると、ssDNA や msDNA の場合でも粒子凝集することが最近、見出された (図 2)。これは枯渇引力の誘導によるものと考えられ、それが立体反発力を上回った結果、粒子が凝集したと解釈できる。末端ミスマッチの局所的な運動がもたらす反発力は ssDNA の場合と同程度であると見積もられた。

小角 X 線散乱法により凝集構造の解析を行ったところ、PEG 濃度の増加すなわち枯渇引力の増大に伴い、粒子間距離は短くなること示された。これは DNA 鎖が相互貫入していることを意味する。比較として、DNA 鎖間の架橋により凝集・組織化させた場合は、PEG 濃度によらず粒子間距離は一定のままであった。以上より、DNA 担持ナノ粒子の凝集・組織構造化は、DNA 構造の変化によるエントロピックな反発力の低下によって誘起されたものであると考えられる。

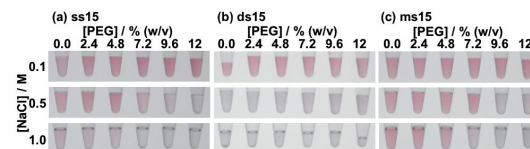


図 2 DNA 担持金ナノ粒子の分散安定性に及ぼす PEG 濃度の効果。

