

2020 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

2021 年 2 月 8 日（月）－ 9 日（火）

オンライン開催

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、理論研究者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、理研単独で研究を進めるだけではなく、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、2018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。

本年度は、大きな出来事が二つありました。

一つは、言うまでもなく新型コロナウイルス感染症の流行です。昨年4月に緊急事態宣言が全都道府県に発出され、さらに今年に入り、2回目の緊急事態宣言が発出されるというように、未曾有の事態が現在も続いています。研究活動への影響も甚大であり、特に実験・測定という「現場」での作業を基盤とする我々のプロジェクトの活動は大きく制限を受けることになりました。また、プロジェクトのエッセンスとも言える人の交流にも深刻な支障を与えています。共同研究はもちろんのこと、いつも年度の前半に開催していた若手の発表を中心とした合宿形式の研究会（春合宿）を断念せざるを得なかったのは大きな痛手でした。このような状況は今後も当分の間続くと考えられ、どのように適応していくかが大きな課題です。今年度末のExpRes道場では、「リモート実験のノウハウ」に関する情報交換、また、海外の研究者によるセミナーをオンラインで予定していますが、むしろこれを機会に（オンラインのメリットを取り入れた）実験や人的交流の新しいスタイルをつくっていくことが重要と考えています。

もう一つは、2020年7月に開催された中間評価です。これは、両プロジェクト合同で口頭発表と質疑応答を中心として行われました。評価資料の作成、口頭発表の内容についてはチームリーダ間で多くの議論を重ねましたが、評価会が新型コロナ禍のためオンライン開催となり、プロジェクトのコンセプトや特徴を理研内外の評価委員に十分に伝えることができるか若干の不安がありました。しかし、研究業績報告会（公開）での質疑応答は大変盛り上がり、意見交換会（非公開）では予定の時間を大幅に超過して真剣な議論が行われました。結果として、プロジェクトの目的、方法、成果に対して、「これだけの異分野の最先端研究が一同に会して連携できるという理研らしさにあふれたスケールの大きなプログラム」と高い評価を得ることができました。一方、将来計画の具体化、個別研究の成果とプロジェクト全体のゴールとの関係性等に関して、いくつか注文もいただきました。また、「自分の専門領域に閉じ込められず、共同研究を通して新たな分野を開拓する」ことが重要というご指摘は、正にこのプロジェクトの使命と認識しております。

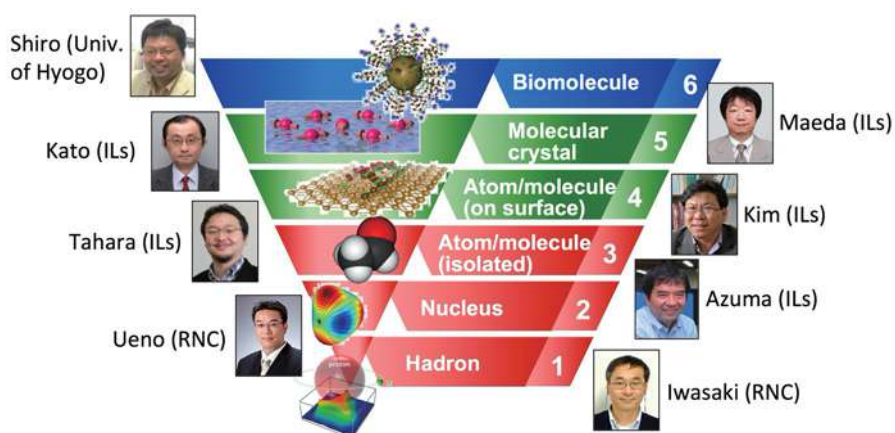
今回の研究会は、例年通り、年度後半に行っているPIによる成果報告を中心としたシンポジウムです。両プロジェクトのこの1年の成果報告と共に、関連分野で活躍されている所外の研究者をお招きして招待講演を企画しました。異なる研究分野の連携は、分野の垣根のない理研の最大の特徴であり、両プロジェクトの根幹をなすものです。今回は100%オンラインでの開催ということで対面での議論の機会が失われたことは大変残念ですが、オンラインのメリットを活かして充実した内容になるよう努めます。自由闊達な雰囲気のもとで、大いに議論し、交流を深め、新しい物質科学の芽が育つことを期待します。

2021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

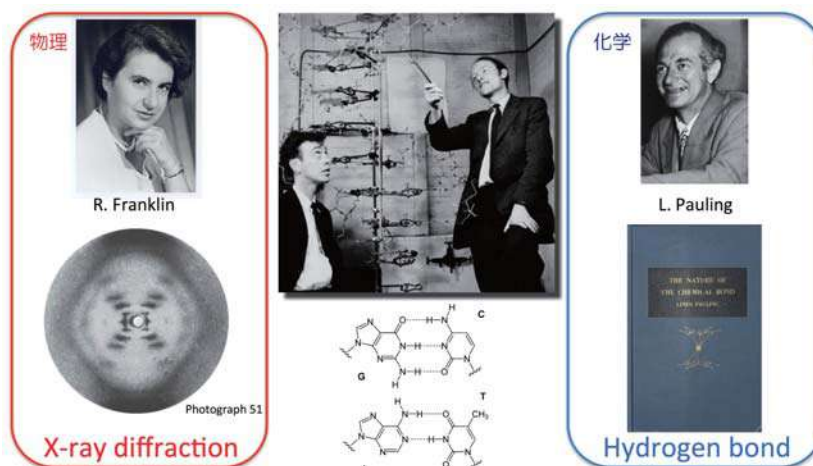
### • Organization

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

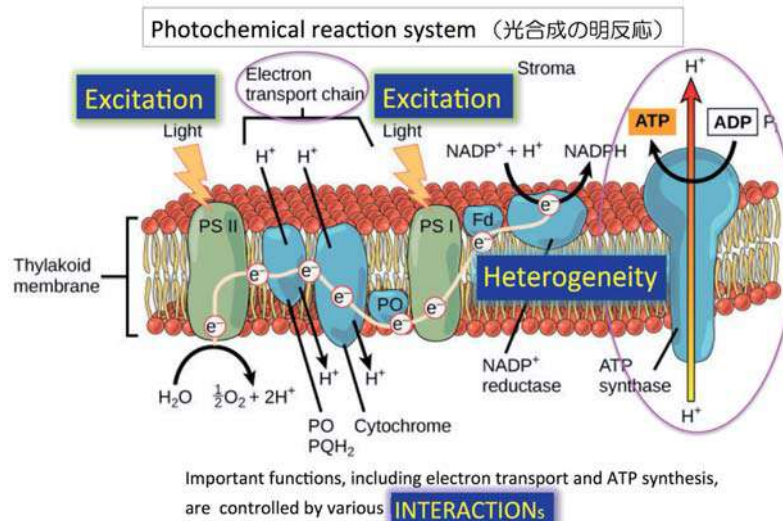
• *More is different*

*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.

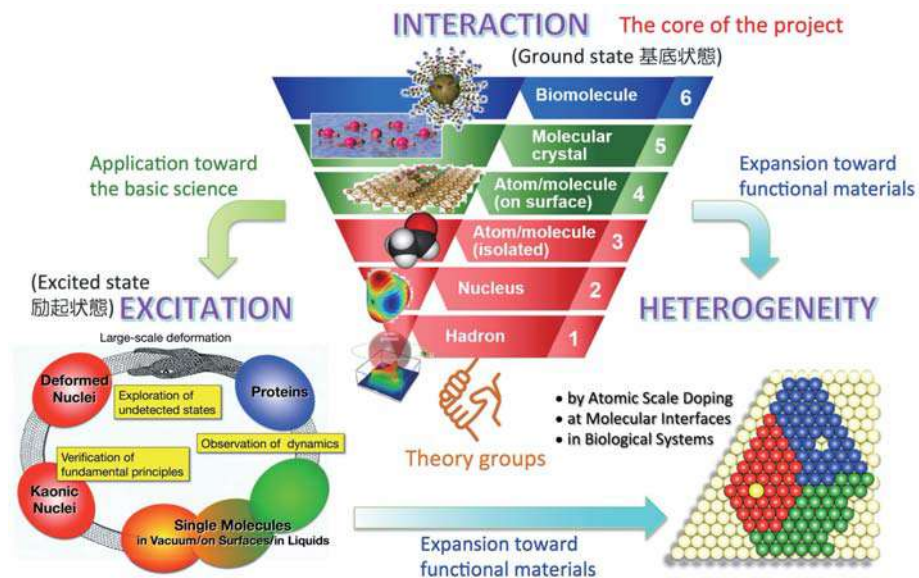
• Three Key Concepts: Interaction, Excitation, and Heterogeneity

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

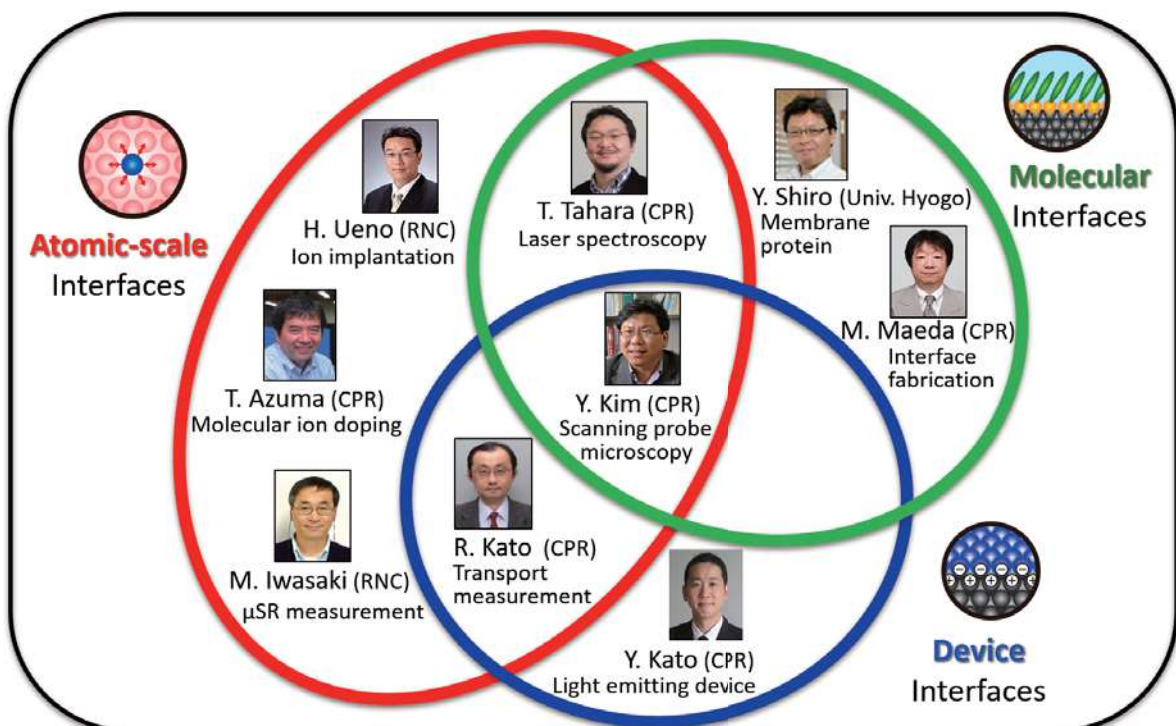
## Heterogeneity at Materials Interfaces

- 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

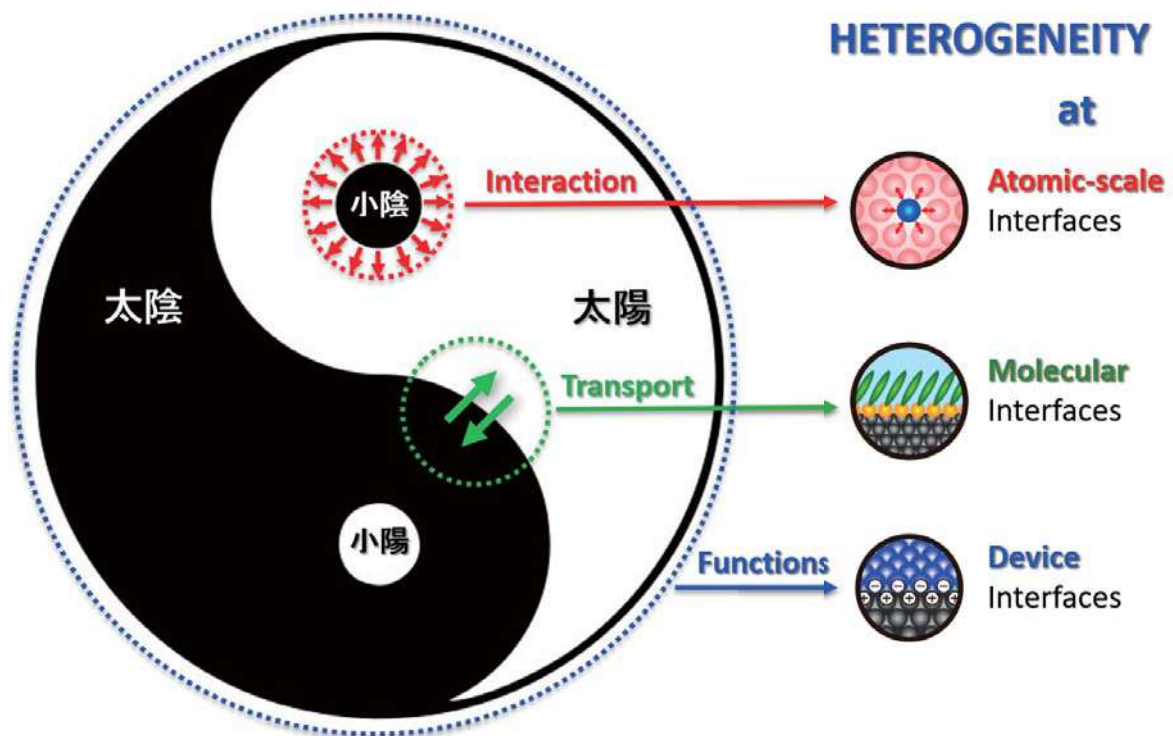
The corresponding three sub-projects, such as (A) Atomic-scale interfaces, (B) Molecular interfaces and (C) Device interfaces, make it realized by entanglement of research concepts and research resources among world-leading laboratories in RIKEN Cluster for Pioneering Research (CPR) and top-level research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

## 2020 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

2021 年 2 月 8 日（月）－9 日（火）

オンライン開催

#### 1 日目：2021 年 2 月 8 日（月）

13:30－13:40 開会の挨拶（小安 重夫 理事）

13:40－13:50 概要説明（加藤 礼三）

#### 【座長：上野 秀樹】

13:50－14:35 I-1 カラーとヘビークォークがもたらす新奇ハドロン  
岡 真（先端基盤研究センター／日本原子力研究開発機構）

14:35－15:05 0-1 K 中間子原子核研究の将来展望  
岩崎 雅彦（岩崎中間子科学研究室）

15:05－15:30 0-2 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）

15:30－15:45 ブレイクアウト

#### 【座長：岩崎 雅彦】

15:45－16:30 I-2 冷却分子を利用した電子陽子質量比の時間変化の測定  
井上 慎（大学院理学研究科／大阪市立大学）

16:30－17:00 0-3 2 原子分子イオンの脱励起ダイナミクス  
東 俊行（東原子分子物理研究室）

17:00－17:30 0-4 RI・重イオンビームの学際的利用に向けた研究開発  
上野 秀樹（上野核分光研究室）

17:30－17:45 ブレイクアウト

## 2日目：2021年2月9日（火）

### 【座長：金 有洙】

- 9:00－9:30 0-5 分子性導体における電子物性探索  
加藤 礼三（加藤分子物性研究室）
- 9:30－10:00 0-6 カーボンナノチューブの決定論的配置によるナノデバイス作製  
加藤 雄一郎（加藤ナノ量子フォトニクス研究室）
- 10:00－10:25 0-7 キラル金属結晶を用いた電磁誘起スピン偏極現象の検出  
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）
- 10:25－10:40 ブレイクアウト

### 【座長：田原 太平】

- 10:40－11:25 1-3 ロタキサン構造を利用したタフポリマーとナノシート  
伊藤 耕三（新領域創成科学研究科／東京大学大学院）
- 11:25－11:55 0-8 DNA 間相互作用に基づくナノ粒子の組織化と環境分析への応用  
前田 瑞夫（前田バイオ工学研究室）
- 11:55－12:25 0-9 鉄の生体内動態の構造生物学的研究  
城 宜嗣（生命理学研究科／兵庫県立大学）
- 12:25－13:40 昼食

### 【座長：東 俊行】

- 13:40－14:10 0-10 水の表面で反応が1万倍速く進んでいる：  
界面選択的非線形振動分光による液体界面反応ダイナミクスの観測  
田原 太平（田原分子分光研究室）
- 14:10－14:35 0-11 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2  
ー水和の新たな意味  
藤井 正明（化学生命科学研究所／東京工業大学）
- 14:35－14:50 ブレイクアウト

### 【座長：加藤 礼三】

- 14:50－15:35 1-4 超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成に向けて  
佃 達哉（理学系研究科化学専攻／東京大学大学院）
- 15:35－16:05 0-12 局所界面におけるエネルギー移動・変換・散逸過程の理解：  
電気化学界面における微視計測手法の確立  
金 有洙（Kim表面界面科学研究室）
- 16:05－16:15 終わりに（金 有洙）
- 16:15－16:30 ブレイクアウト



## 招待講演

## 岡 真

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター

茨城県東海村大字白方 2-4

email: oka@post.j-parc.jp

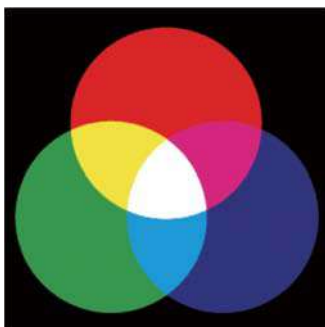


## カラーとヘビークォークがもたらす新奇ハドロン

原子核を構成する陽子や中性子、強い相互作用を媒介するパイオンなど、複数のクォークから作られる素粒子をハドロンと総称する。クォークは強い相互作用を媒介するゲージ粒子であるグルーオンによって結び付けられているが、クォークとグルーオンはいずれもカラーと呼ばれる内部自由度を持つ。しかし、カラーはハドロン中に閉じ込められているため、ハドロンは全体として白色（閉殻）となっている。このカラー閉じ込めの基本原理はカラーを電荷とするゲージ場の理論、量子色力学 (QCD) によることが数値的には明らかになっているものの、その解析的な原理や物理的な機構の理解は未達の課題である。

最近の高エネルギー加速器実験の進歩で、さまざまな新しいハドロンが観測されるようになった。その中でも、テトラクォークやペンタクォークと呼ばれる4個以上のクォークを含むハドロンは、従来のハドロンには見られない新しい自由度やダイナミクスの存在を明らかにしている。特にこの20年近くの間、これまで寿命が短いため観測が難しかったチャームやボトムといったヘビークォークを含む新奇なハドロン状態が続々発見された。それらの多くは励起状態で、しかも不安定な共鳴状態として現れる。なぜヘビークォークが多クォーク状態を作りやすいのか、どのような対称性や自由度が共鳴状態を形作るのに重要か、などの解決すべき問題がある。これらの課題には、類似する他分野と共通する課題も多くある。

この講演では、クォークのカラー自由度の役割やその新しさについて解説をするとともに、新奇ハドロンに関する上記の疑問に答えるために現在進んでいる研究の概要と関連するいくつかの話題を取り上げて議論したい。



井上 慎

大阪市立大学 大学院理学研究科

大阪府大阪市住吉区杉本 3-3-1 3 8

inouye@sci.osaka-cu.ac.jp



## 冷却分子を利用した電子陽子質量比の時間変化の測定

レーザー冷却を用いることによって、常温の原子気体を、絶対温度で1万分の1度、といった極低温に冷却することが可能である。我々は、レーザー冷却されたアルカリ原子を用意し、光を使ってそれらを繋げることによって、極低温の冷却分子を作成することに成功した。分子は振動や回転といった豊富な内部自由度をもつ。我々は誘導ラマン断熱遷移を用いることによって、冷却分子を任意の内部状態に遷移させることにも成功した[1]。

振動や回転の自由度があるため、分子のスペクトルは原子核の質量に敏感である。通常、素粒子や原子核の質量は不変なもの、と考えられているが、宇宙に始まりがある以上、時間変化の可能性を排除することは不可能である。特に基礎物理定数の時間変化は、宇宙の加速膨張を支えるダークエネルギーの起源に関連して注目を集めている。我々の用いるアルカリ原子2個からなる冷却分子は、電子・陽子質量比 ( $\mu = m_e/M_p$ ) の時間変化に極めて敏感なラジオ波遷移をもつと予想されている。そこで我々は実際にその遷移を同定し、電子・陽子質量比の時間変化の測定を行った。

我々の測定結果を図1に示す。上に述べた「敏感さ」を使って計算すると、電子陽子質量比の時間変化は  $\frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dt} = (0.30 \pm 1.0) \times 10^{-14} \text{ year}^{-1}$  となり、零とコンシステントであった。しかしそれまでの精度の世界記録を5倍更新することに成功した[2]。

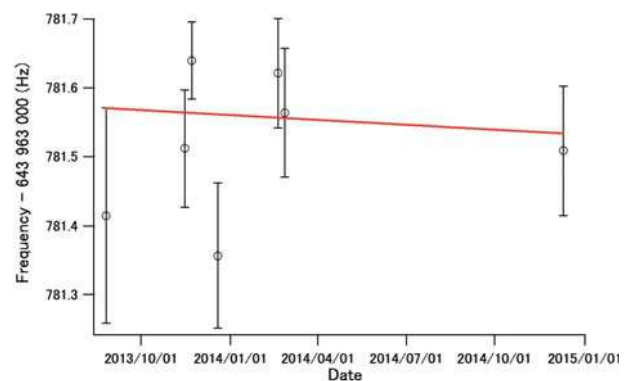


図1：極低温のKRb分子のラジオ波分光結果の時間変化。線形回帰の結果を赤の直線で示した。

参考文献

- 1) K. Aikawa, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 203001 (2010).
- 2) J. Kobayashi, A. Ogino and S. Inouye, *Nature Comm.* **10**, 3771 (2019).



伊藤耕三

東京大学大学院新領域創成科学研究科

柏市柏の葉 5-1-5-603

kohzo@k.u-tokyo.ac.jp



## ロタキサン構造を利用したタフポリマーとナノシート

トポロジカル超分子の代表例であるロタキサンは、環状分子と軸高分子の間に結合がないことから、超分子内に豊富な内部自由度を有するユニークな分子構造を有する。我々の研究室では、ロタキサン構造を利用して様々なタフポリマーやナノシートを創成しているのので、そのいくつかを紹介する。

ポリアミドやポリメチルメタクリレートなど通常の樹脂に、少量の（ポリエチレンオキシドとシクロデキストリンから構成される）ポリロタキサンを混合すると、耐衝撃性や耐傷性が大幅に向上することが明らかになっている。これには、ポリロタキサン内の環状分子の可動性が影響していると考えられているが、最近、中性子準弾性散乱と分子動力学シミュレーションを利用して、環状分子が軸分子状をスライドする際の拡散定数を見積もることに成功した[1]。また、軸分子としてエチレンオキシドとプロピレンオキシドから構成されるトリブロックコポリマーを用いたところ、シクロデキストリンと水溶液中で混合するだけで、図1のように擬ポリロタキサンが結晶化したナノシートが自己組織的に形成されることを見出した[2]。

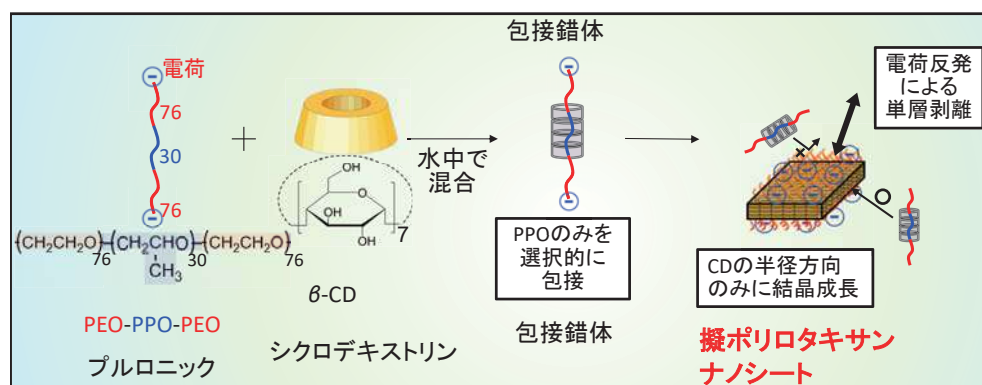


図1 擬ポリロタキサンナノシートの形成の模式図。

### 参考文献

- 1) Y. Yasuda, Y. Hidaka, K. Mayumi, T. Yamada, K. Fujimoto, S. Okazaki, H. Yokoyama, K. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**(24), 9655-9663 (2019).
- 2) S. Uenuma, R. Maeda, H. Yokoyama, K. Ito, *Chem. Commun.*, **55**, 4158-4161 (2019).

## 佃達哉

東京大学大学院理学系研究科化学専攻

東京都文京区本郷 7-3-1

[tsukuda@chem.s.u-tokyo.ac.jp](mailto:tsukuda@chem.s.u-tokyo.ac.jp)

## 超原子を基盤とする階層性ナノ物質科学の創成に向けて

数個から数百個の金属原子からなる金属クラスターは、バルク状態の金属からは予想できない物性や機能を発現し、構成原子数（サイズ）や組成を調整することで物性や機能を劇的に変調させることができることから、次世代の機能性ナノ物質として期待されている。我々は、貨幣金属原子や有機配位子を原子・分子精度で集積化する高効率な合成技術を開発し、得られた配位子保護金属クラスターの構造と基礎物性を「超原子」という基盤概念に基づいて体系化を進めている（図1）[1-3]。さらに超原子を構成単位とする擬似分子（「超原子分子」）の合成方法を開発し、結合論の構築や新しい光学特性を探索に取り組んでいる。単結晶 X 線構造解析・高分解能電子顕微鏡観察・X 線吸収分光[4]・気相分子線法[5]・理論化学計算を駆使して超原子及び超原子分子の幾何・電子構造を総合的に評価し、特異的な物性の発現機構を解明することで、超原子を人工元素とする階層性ナノ物質科学を切り拓きたい。講演では最近の進展を中心に紹介する。

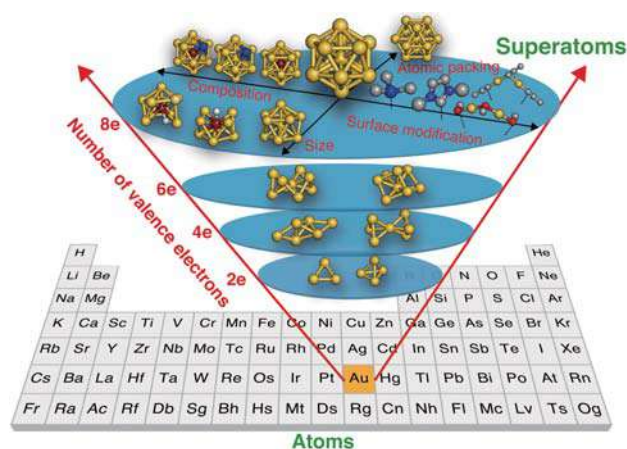


図1. 多彩な構造因子を持つ金超原子の周期表。

## 参考文献

- 1) H. Hirai, S. Ito, S. Takano, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *Chem. Sci.*, **11**, 12233 (2020) (perspective).
- 2) T. Omoda, S. Takano, and T. Tsukuda, *Small*, in press (mini review).
- 3) S. Takano and T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (perspective).
- 4) S. Yamazoe and T. Tsukuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 193 (2019) (account).
- 5) K. Hirata, R. Tomihara, K. Koyasu, and T. Tsukuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 17463 (2019) (perspective).



# 口頭発表

岩崎雅彦

理化学研究所 岩崎中間子研究室

埼玉県和光市広沢 2-1

masa@riken.jp



K 中間子原子核研究の将来展望

我々は、1 GeV/c の K 中間子をヘリウム 3 原子核に照射し、その原子核反応の終状態を  $\Lambda pn$  に特定し、 $\Lambda p$  不変質量を解析することによって、K 中間子原子核(“ $K^-pp$ ”)を発見した[1,2]。我々は、“ $K^-pp$ ”状態が S 波調和振動子で記述できると仮定した PWIA 計算に基づき、この“ $K^-pp$ ”状態が空間的に非常にコンパクトな構造を持つ可能性があることを示した(図 1)。

このため、少数核子系における系統的な K 中間子原子核実験研究を行うとともに、より精密な構造計算・反応計算を行うことで、理論スペクトルと実験

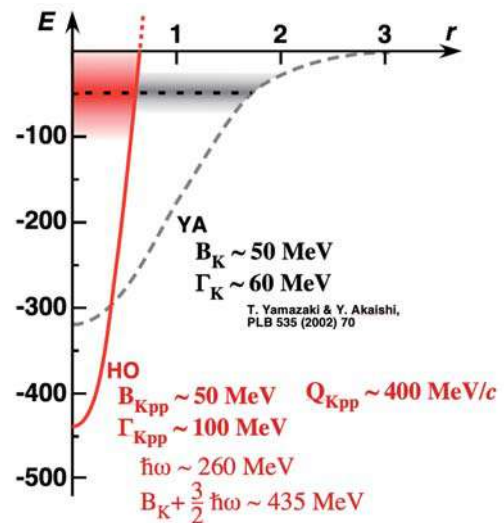


図 1: PWIA に基づいた“ $K^-pp$ ”状態のポテンシャル形状(赤)と、赤石・山崎による現象論的理論計算(黒)との比較。

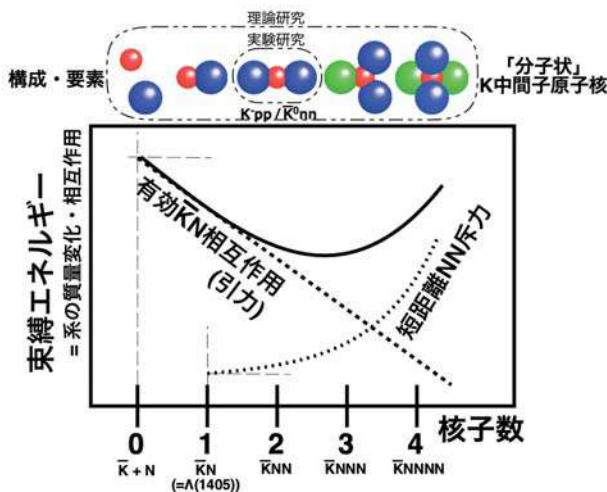


図 2: 観測量を物理的実体の理解に結びつける方策の概念図。相互作用・質量変化と質量数の関連について例示。

参考文献

- 1) S. Ajimura, H. Asano, G. Beer, et al., *Physics Letters B*, **789**, (2019) 620–625
- 2) T. Yamaga, S. Ajimura, H. Asano, et al., *Physical Review C*, **102**, 044002 (2019).

## 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ハドロン内部構造を調べる研究を行う。今年度は3年目になるが、研究に用いるスペクトロメータの検出器について、一部の粒子識別検出器を除き、ハドロン反応を測定するためのビームおよび散乱粒子検出器の整備が進んだ(図1)。これまで、大強度の高運動量ハドロンビームとそれによる高頻度かつ高多重度で発生する散乱粒子の飛跡を測定するファイバートラッカー (FFT/BFT/SFT) および多線式ドリフトチェンバー (InternalDC/BarrelDC) の開発が完了した。

J-PARC 高運動量二次ハドロンビームは $\pi$ のほか K や陽子 (反陽子) が混入する。これらの粒子を識別するリングイメージチェレンコフ検出器(Beam RICH)の開発を行った。チェレンコフ輻射体としてエアロゲル (AC) を使い、チェレンコフ光のリングイメージから輻射角を精密に測定する。粒子による輻射角の違いからビーム粒子の識別を行なう。SPring-8/LEPS 施設のレーザー電子光による対生成電子ビームを利用し、実機を想定した部品およびデータ読みだし収集システムを用いた Beam RICH の試作機の性能試験を実施し (図2)、良好な結果を得た。この試験の成功は、同様の原理に基づく散乱粒子用の粒子識別 RICH 検出器の開発にとっても重要な知見を与えた。

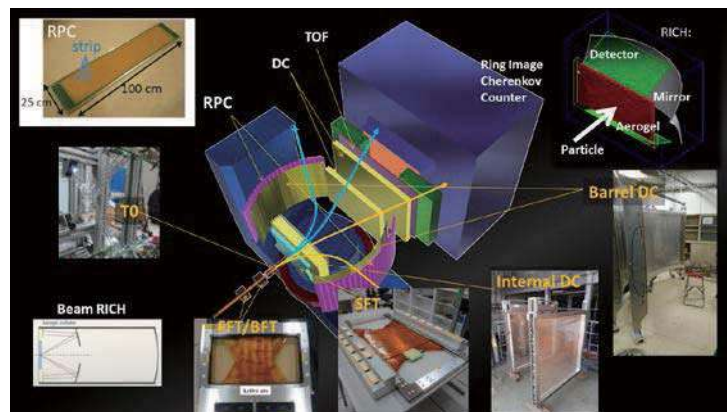


図1：チャームバリオン分光用スペクトロメータと検出器群

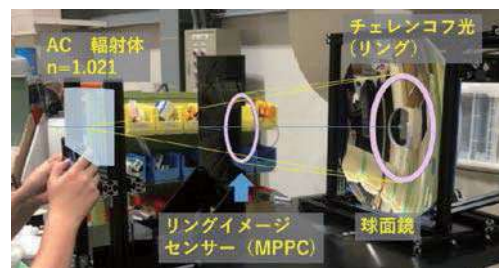


図2：Beam RICH の試作機試験

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



## 2 原子分子イオンの脱励起ダイナミクス

分子励起は、電子励起のみが存在する原子に比べて、電子・振動さらに回転という3種類の励起過程をもつため魅力的であるとともに、それゆえに複雑なダイナミクスが現れる。今回は最も単純な等核2原子分子イオンについての最近の結果を紹介する。この分子の場合、振動は単純な stretching モード一つのみである。しかも等核であるために双極子モーメントを持たないため禁制である。当然回転遷移も禁制である。従って振動回転脱励起は期待できないということによく理解されていると一見思われる。しかしながら実際には思いがけないダイナミクスの宝庫である。

最初の例が、 $C_2^-$  脱励起過程である。ここでは、電子励起準位の振動励起状態と電子基底準位の振動励起状態の間の遷移を繰り返すという奇妙なダイナミクスで、数10ms以上の時間スケールをかけて冷却することが可能である。この事実は理論的には既に1984年に予言されていた。しかし、今までに行われた状態選別をしていない測定では理論予想とは大きく異なる寿命が報告されており、その原因は謎のままであった。我々は、波長可変レーザーを使って丁寧に振動回転スペクトルを測定し、特定の振動回転状態のポピュレーションを追跡することに成功した。そこで得られた励起準位寿命は驚くほど理論予想と一致していた。

もう一つの例は $Si_2^-$  である。上述の $C_2^-$  の場合もレーザー光で光励起するとすぐに電子脱離が起こる。これを逃れた場合にはおよそpsの時間スケールで内部転換によって電子励起エネルギーは振動準位へと移動し、様々な振動回転モードに分散するいわゆる熱化が起こる。そこでは、入射レーザーのエネルギーに依存した振動回転スペクトルはもはや現れない。ところが、我々はイオン蓄積リングに $Si_2^-$  を蓄積し波長可変パルスレーザーで励起した際、リング周回半周後、すなわち10  $\mu$ s後にも複雑な振動回転スペクトルが現れることを全く偶然に見出した。これは実は許容遷移の電子励起状態でありながら、他準位との配置間相互作用によってmsの寿命を持つ場合がありえることがその後の理論計算によって予言されている。

### 参考文献

- 1) S. Iida, S. Kuma, H. Tanuma, T. Azuma and H. Shiromaru, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 10526 (2020).
- 2) S. Iida, S. Kuma, J. Matsumoto, T. Furukawa, H. Tanuma, T. Azuma, H. Shiromaru, V. Zhaunerchyk and K. Hansen, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 5199 (2020).

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・重イオンビームの学際的利用に向けた研究開発

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**相相互作用** (多体効果) の解明に向け、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ブによるダイヤモンドの電気伝導性制御 (R 加藤研との共同研究)、および 3) 超流動 He 中の不純物原子が示すストークスシフトの時間変化測定 (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 3 課題を中心に研究を進めている。

課題 1) RI イオンビームのコリニアレーザー分光 (CLS) システムの開発を引き続き進めている。オンライン実験においては、前段の RIBF-SLOWRI 装置から 2 価以上の RI イオンが供給されることがあり得るため、 $\text{Rb}^+$  イオンを用いて荷電変換装置のテストを行ってきた。基底状態のビームが必要なため、変換後の主量子数分布測定が進行中である。一方、CLS 測定の実証実験としては、 $\text{Ba}^+$  ビームを用いたオフライン分光測定を引き続き行いながら、バックグラウンドの低減やアライメントの向上を進めてきた。その結果、レーザーの迷光が主なバックグラウンドになる  $6s^2\text{S}_{1/2}$ - $6p^2\text{P}_{3/2}$  間遷移測定においても、同位体シフト、超微細構造定数が文献値と矛盾しないことを確認した。さらなる高感度化に向け、下流でのイオン検出との同期測定を進めている。

課題 2) 昨年度に引き続き、イオンビーム照射によるホウ素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った試料に関して、引き続き構造・物性の変化を詳細に調べたが、超伝導状態は確認されていない。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ため、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準備が進行中である。

課題 3) 本年度は、検出器にアバランシェフォトダイオード (APD)、時間波高変換器 (TAC) を用いた TCSPC による蛍光観測に取り組んでいる。励起レーザーには繰り返し周波数 80 MHz、パルス幅 1.6 ps、中心波長 778.2 nm のモードロックチタンサファイアレーザーを用い、APD による信号の取得を行った。結果、LIF の捕捉を確認することができたが、蛍光強度のピークや減衰は確認できなかった。この理由としては、バックグラウンドとなる散乱光が多いこと、またレーザーパルスの繰り返し幅が蛍光寿命よりも短いことなどが考えられる。今後これらの点について検討、改善を行う。



## 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



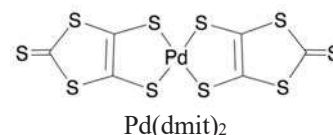
## 分子性導体における電子物性探索

当グループの研究対象である分子性導体は比較的分子量の小さい分子の集合体であり、物質階層のほぼ中間に位置づけられる。その電子物性は、フロンティア分子軌道間の相互作用の幾何学的特徴、電子間のクーロン相互作用、分子内自由度等に依存して多彩を極める。

1) 量子スピン液体： $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 

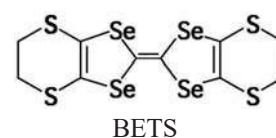
量子スピン液体は、三角格子上のスピン系で形成される、スピン気体（常磁性）やスピン固体（強磁性・反強磁性等）とは異なる非自明の磁性体である。熱伝導率 ( $\kappa$ ) は、その基底状態を解明する上で重要な物理量である。我々が開発した量子スピン液体  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  の  $\kappa$  は大きな値とギャップレス的振舞い ( $\kappa/T$  が  $T \rightarrow 0$  で有限:  $T$  は温度) で特徴付けられることが 2010 年に京大グループによって報告され、大きな関心を集めた。しかし、2019 年に、これを否定する結果が Sherbrooke 大と Fudan 大のグループから報告された。この  $\kappa$  測定データの不一致の原因として、「2 種類 (高  $\kappa$  と低  $\kappa$ ) の結晶の存在」(2019 年)、「 $\kappa$  の冷却速度依存性」(2020 年) が提案された。我々は注意深い実験を行い、これらに否定的な結果を得た。

また、ESR 信号強度がマイクロ波パワーに対して飽和しないことを見出した。これは、エネルギー準位が縮退した基底状態からの磁気励起の特徴であり、量子スピン液体の素励起であるスピノンの直接的観測を示唆している。さらに、岩崎研との共同研究で、ESR と  $\mu\text{SR}$  を用いて素励起の異方的なダイナミクスを解明した。

2) ディラック電子系：単一成分分子性結晶と  $\alpha\text{-(BETS)}_2\text{I}_3$ 

グラフェンに代表されるディラック電子系は、極めて動きやすい伝導電子をもち次世代エレクトロニクスへの応用が期待されているだけでなく、トポロジカル物質という新しい物質系探索への道を開いた。我々は、圧力下の単一成分分子性結晶において HOMO と LUMO の相互作用によってディラック電子系が形成されることを初めて示した。本年度は、ディラック電子系を得やすいと提案した分子配列 (stretcher bond 配列) を有する単一成分分子性結晶の電子構造を系統的に分析した。また、フランスのグループとの共同研究で、単一成分分子性結晶の高圧下電気伝導性測定による新しいディラック電子系の探索を行った。

一方、カチオンラジカル塩である  $\alpha\text{-(BETS)}_2\text{I}_3$  について、(ホールドープした薄片単結晶を用いた加圧下の) シュブニコフ・ド・ハース振動および (バルク単結晶を用いた常圧下の)  $^{13}\text{C-NMR}$  の測定から、ディラック電子系としての性質を検討した。



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の決定論的配置によるナノデバイス作製

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**に着目した取り組みを進めている。

今年度は、原子層物質やカーボンナノチューブなどの原子レベルで幾何構造が定まる材料を構成要素として、精密なナノデバイスを構築するための操作手法を開発した。昇華性を持つアントラセン単結晶をナノ材料に接合することによって材料の転写を媒介するとともに、転写プロセス中のその場蛍光分光を実現することで、高効率発光するカーボンナノチューブをサブミクロンの精度で任意の位置に配置する技術を実現した。デバイス作製の一例として、フォトニック結晶微小光共振器に合致するナノチューブを選定し、六方晶窒化ホウ素の極薄スペーサーを介してその発光を結合させた(図1)。また、自在に設計したナノ材料界面における励起子の輸送現象などを観察することにも本手法を活用できる。

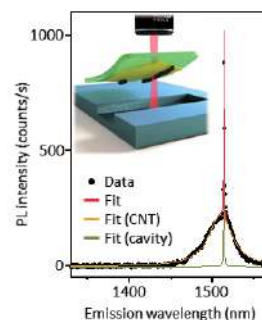


図1：微小光共振器の基底モードに結合した単一ナノチューブの発光スペクトル。挿入図は操作過程の一部を示す。

- [1] K. Otsuka, N. Fang, D. Yamashita, T. Taniguchi, K. Watanabe, Y. K. Kato, arXiv:2012.01741 (2020).
- [2] N. Fang, K. Otsuka, A. Ishii, T. Taniguchi, K. Watanabe, K. Nagashio, Y. K. Kato, ACS Photonics 7, 1773 (2020).

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

## キラル金属結晶を用いた電流誘起スピン偏極現象の検出

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。スピントロニクスに用いられる電子スピンは磁気モーメントが小さいため、室温付近では磁場によって直接磁化させるのが難しく、通常は高い偏極率を得るために強磁性体が用いられる。しかし近年、キ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 Chirality-Induced Spin Selectivity (CISS) 効果が発見され、新たなスピン偏極源として知られるようになってきた。CISS 効果は新たなスピントロニクスの手段として注目を集める一方、その発現機構は不明である。もしこれを散乱理論とオンサーガーの相反定理とを組み合わせると、理論的には線型応答領域での二端子磁気抵抗が出てはいけないという示唆もされており、そのメカニズム解明が待たれている。

そこで我々は、これまで主にキラル分子薄膜で行われていた CISS 効果の実験的検証をキラル金属へと拡張し、実験的立場から線型応答領域でどのような検出が可能であるかを検討し、その測定結果について考察した[1, 2]。CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> はソッケ空間群 P6<sub>3</sub>22 に属しており、結晶中に右向きと左向きのドメインを有しているキラル金属結晶である。その掌性は合成時にどちらかに偏っており、マイクロデバイスにすることでエナント選択的な実験をすることが可能となる。今回は CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> に対して電流を通じることによって CISS 効果によるスピン偏極を発生させ、これを逆スピンホール効果 (ISHE) で検出した。その結果、電流量に比例するスピン偏極の検出と、その逆効果である、逆 CISS 効果の検出に成功した。さらに SQUID による直接磁化測定により、スピン偏極が 10<sup>5</sup> 倍も増強されていることが明らかとなった。これは CISS 効果がスピンフィルターというよりもむしろスピン偏極装置として機能していることを示唆している。

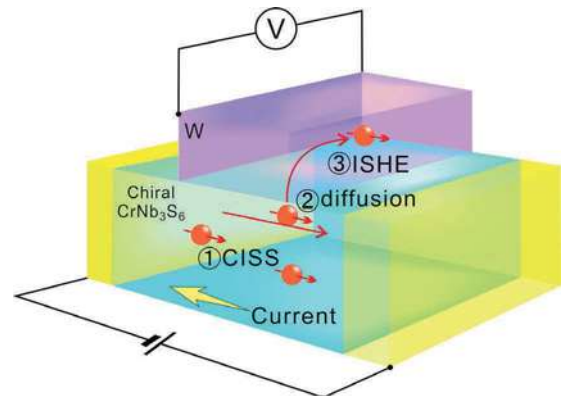


図1 キラル金属結晶 CrNb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> に電流を通じると、CISS 効果によってスピンが偏極し (①)、これが拡散して (②) 逆スピンホール効果で検出される (③)。

## 参考文献

- 1) A. Inui *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 166602 (2020).
- 2) Y. Nabei *et al*, *Appl. Phys. Lett.* **117**, 052408 (2020).

## 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環境分析への応用

短鎖 DNA を密に固定した粒子には、末端塩基対構造に強く依存する粒子間力が生じる。完全相補の二重鎖で修飾した場合は高イオン強度条件で引力が現れるが、末端ミスマッチの二重鎖の場合は生じない。この引力は末端塩基対間のスタッキング相互作用に由来すると考えられる。完全相補の二重鎖 DNA で修飾された金ナノ粒子の数珠状連結体は、溶媒の蒸発乾固とともに基板表面上で自発的に円形状に収縮し、粒子の 2 次元アレイを与える。本年度は、大小 2 種類の粒子を交互に並べた場合（交互型）と、各粒子の線形結合体の末端同士を連結した場合（ブロック型）では、2 次元アレイ構造が明確に異なることを明らかにした[1]。交互型の場合は、大小 2 種類の粒子が不規則に混合したのに対して、ブロック型は大粒子からなる 2 次元アレイの周囲を小粒子が縁どるように取り囲んだ構造が現れた。さらに、この構造変換を外部刺激で制御するには、アゾベンゼン分子の光異性化が有効であることを単一粒子系で実証した[2]。金ナノ粒子に固定した DNA の末端付近をアゾベンゼンで化学修飾すると、可視光および紫外光照射によって粒子間力を繰り返し ON/OFF することが可能になった。

一方、粒子の迅速な集合挙動は、標的物質の目視検出に利用できる。本年度は中国海洋大学と 2 件の共同研究を行った。1 つは、鉛イオン存在下で自己切断能を示す DNA を表面固定した金ナノ粒子を合成し、水環境中の鉛イオンを高感度検出することに成功した[3]。また、短鎖 DNA はその塩基配列に情報をコードできるため、食品のトレーサー（品質や産地など）への利用が注目されている。酒類やミルクにトレーサーとして少量添加された短鎖 DNA を、DNA 修飾ナノ粒子の集合挙動で簡便に目視識別できた[4,5]。食品管理への応用が期待できる。

## 参考文献

- [1] T.-Y. Yang, L. Yu, Y. Akiyama, T. Takarada, M. Maeda, *Langmuir* **36**, 5588 (2020).
- [2] N. Kanayama, S. Kishi, T. Takarada, M. Maeda, *Chem. Commun.* **56**, 14589 (2020).
- [3] W. Diao, G. Wang, L. Wang, L. Zhang, S. Ding, T. Takarada, M. Maeda, X. Liang, *ACS Appl. Bio Mater.* **3**, 7003 (2020).
- [4] L. Wang, G. Wang, Y. Shi, L. Zhang, R. An, T. Takarada, M. Maeda, X. Liang, *Analyst*, **145**, 3229 (2020).
- [5] S. Ding, L. Wang, Z. He, Z. Sui, G. Wang, T. Takarada, M. Maeda, X. Liang, *submitted*.

## 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.jp



## 鉄の生体内動態の構造生物学的研究

鉄 Fe は全ての生物にとって生存に必須の金属元素であり、錯体やイオンの形で酵素・タンパク質の活性中心に存在し、さまざまな生体内反応に関与している。病原菌においてはその感染・増殖に必要な鉄を、感染宿主の赤血球ヘモグロビンのヘム（鉄ポルフィリン錯体）を奪取することにより得ている。その際には、ヘムを細胞内に取り込むタンパク質（ヘムインポーター）、ヘムの濃度を感知するヘム濃度センサータンパク質、ヘムから鉄を取り出す酵素（ヘムオキシゲナーゼ、ビリベルジン還元酵素）、過剰なヘムを細胞外に排出するタンパク質（ヘムエクスポーター）が協調的に機能している（図）。我々はこれら全てのタンパク質の構造を明らかにしてきたが、講演ではその中で以下の二点に関して紹介する。

- ・ ヘム結合に伴う、ヘム濃度センサータンパク質の構造変化の詳細。
- ・ ATP の加水分解エネルギーを活用して、ヘム膜輸送を行うヘムインポーターの構造の動き（動的構造）の解明を目指した準備状況。

## 参考文献

- 1) Y. Naoe, N. Nakamura, A. Doi, H. Nakamura, Y. Shiro, H. Sugimoto: “Crystal Structure of Bacterial Heme Importer Complex in Inward-facing Conformation” *Nature Commun.* **7**, 13411 (2016)
- 2) M. Nishinaga, S. Nagai, N. Muraki, S. Nagatoishi, K. Tsumoto, S. Aono, H. Sugimoto, Y. Shiro, H. Sawai: “Heme Controls the Structural Rearrangement of Its Sensor Protein Mediating Survival of Bacteria Lysing Red Blood Cells” *Commun. Biol.* (2020) *under revision*

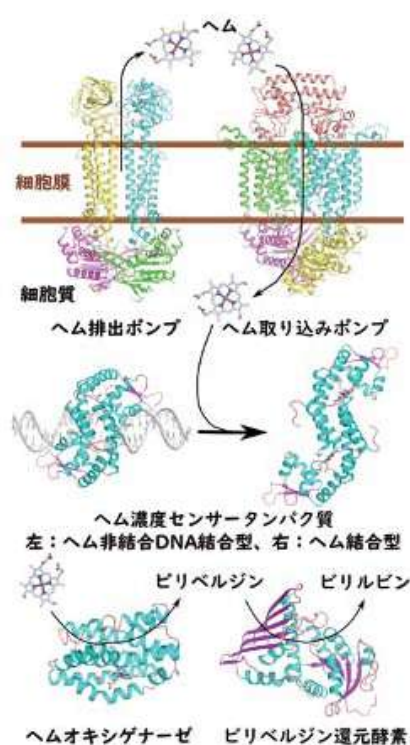


図 病原菌のヘム奪取に関与するいくつかのタンパク質の結晶構造

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](mailto:tahei@riken.jp)

## 水の表面で反応が 1 万倍速く進んでいる：界面選択的非線形振動分光による液体界面反応ダイナミクスの観測

水の界面で起こる反応は自然界で重要な役割を果たしている。興味深いことに、これら水界面での反応は溶液中のそれと大きく異なることを示唆する例が幾つか報告されている。たとえば“on-water catalysis”の名で知られているように、水と有機溶媒のエマルジョン中である種の反応が有機溶媒中より著しく速く進むことが報告されている[1,2]、また光反応不活性と通常考えられている脂肪酸が空気／水界面では光化学反応を示すことが知られている[3]。しかしながら、水界面の分子数層の厚み内で進む反応を選択的に測定することが大変難しいために、これまで水界面の反応を直接観測した例はほとんどない。今回我々は、理研で開発した界面選択的な非線形分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生（HD-VSFG）分光 [3]と紫外光パルス励起を組み合わせた時間分解測定で[4]、空気／水界面で起こるフェノールの光化学反応をフェムト秒の時間分解能で追跡することに成功した。その結果、フェノールの光イオン化反応が、水の表面では水溶液中に比べておよそ一万倍速く進行することが分かった[5]。この大きな反応性の違いは、フェノール分子の置かれた環境の違い、具体的には水表面と水溶液中における溶媒和構造の違いによるものと考えられる。液体界面と液体中の溶媒和の違いはすべての溶質分子に対して見られるはずであり、したがって今回の研究は、水界面と水溶液中の反応が一般的に大きく異なることを強く示唆している。

### 参考文献

- 1) J. E. Klijin and J. B. F. N. Engberts, *Nature* **2005**, 435, 746.
- 2) S. Rossignol, et. al., *Science* **2016**, 353, 699.
- 3) S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi and T. Tahara, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, 64, 579.
- 4) K. Matsuzaki, R. Kusaka, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7551.
- 5) R. Kusaka, S. Nihonyanagi, and T. Tahara, *submitted*.

藤井正明

東京工業大学（研究院）化学生命科学研究所

神奈川県横浜市緑区長津田町 4259

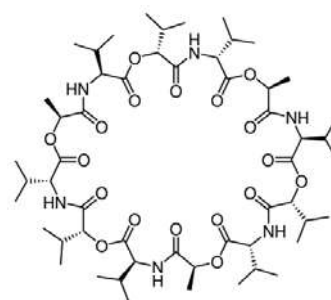
mfujii@res.titech.ac.jp



## 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 2 —水和の新たな意味

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）[1]。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。

バリノマイシン V は  $K^+$  を脂質二重膜を通して輸送し、反対側で放出するイオノフォアの一つであり、Crown Ether のモデルとなった抗生物質の一つである。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]。昨年度、バリノマイシン-アルカリ金属錯体およびその水和クラスター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した。これにより錯体



単体では全て  $C_3$  対称性を保持した構造が保たれて明確なイオン選択性が現れないが、水和すると  $K^+$  と  $Na^+$  で明瞭な構造変化が見られ、イオン選択性には水和と不可分な関係であることを分光学的に示した。本年度は水和で生じる異性体についても構造解析を行い、V が  $K^+$  を輸送する際にも水分子が重要な役割を果たしている可能性を見出したので報告する。詳細は発表で述べるが、イオン認識に対する水分子の役割は  $K^+$  イオンチャネルに関しても近年盛んに議論が行われており[3]、時間が許せばイオンチャネルを含めてイオン認識と水和の関係に関して議論したい。

### 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) K. R. DeMarco, S. Bekker and I. Vorobyov, *J. Physiol.*, **597**, 679-698 (2019); C. I. Lynch, S. Rao and M. S. P. Sansom, *Chem. Rev.*, **120**, 10298-10335 (2020).

金 有洸



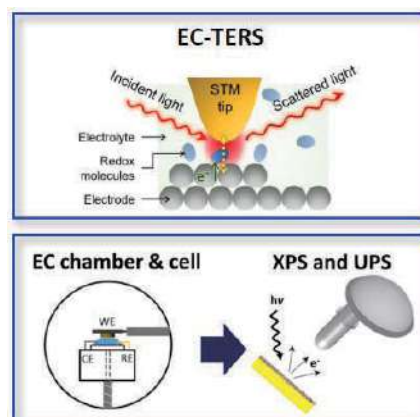
理化学研究所 Kim 表面界面科学研究室

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 ：電気化学界面における微視計測手法の確立

電気化学システムにおいて、電極表面と電解質溶液の界面（電気化学界面）の構造と化学種のふるまいを原子・分子レベルで記述することは、いまだにブラックボックスとして残されている「電気二重層」の本質を理解するために最も重要なチャレンジとも言える。電気化学界面の微視的解明のために用いられる観測・計測手法のほとんどは、1960年代以来の表面科学分野において、（超高真空環境を含めて）固体表面を主な対象としたで開発・発展されてきたものである。しかし、電気化学界面におけるより複雑なプロセスを理解するためには、電解液から電極を取り出さずに行えるさまざまな種類の「その場（in situ）計測技術」が不可欠である。その中でも、電気化学走査トンネル顕微鏡（EC-STM）による電極表面構造の観測と EC-STM 探針直下のラマン信号の計測を同時に行うために開発された、電気化学探針増強ラマン分光法（EC-TERS）は、究極の in situ 顕微分光手法として期待されている。一方、電極表面の電気二重層を維持しながら溶液から取り出して、高精度の計測を行う技術は、溶液中では得られないより詳細な情報を提供するユニークな ex situ 実験（snap-shot 実験とも言える）として注目されている。我々は、超高真空環境下で固体表面の電子状態を調べるための光電子分光法（PES）を電気化学システムと組み合わせた実験を行い、電気化学的に制御された自己組織化単分子膜における酸化還元反応に伴う電子状態と構造の変化を精密に計測した。当日は、電気化学界面の微視的プロセスを解明するための in situ（EC-TERS）[1-3] および ex situ（PES と電気化学の組み合わせ）手法[4,5]の確立に関する最近の成果と展望を紹介する。



（上）電気化学探針増強ラマン分光法による in situ 計測と（下）電気化学システムと組み合わせた光電子分光法による ex situ 計測の模式図。

#### 参考文献

- [1] Y. Yokota, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, F.C.I. Catalan, and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 2953.
- [2] M. Hong, Y. Yokota, N. Hayazawa, E. Kazuma, and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 13141.
- [3] Y. Yokota, M. Hong, N. Hayazawa, B. Yang, E. Kazuma, and Y. Kim, *J. Phys. Chem. C* 124 (2020) 23243.
- [4] R.A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, and Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 13672.
- [5] R.A. Wong, Y. Yokota, M. Wakisaka, J. Inukai, and Y. Kim, *Nat. Commun.* 11 (2020) 4194.



