

分子システム研究

平成 25 年度 成果報告書

独立行政法人 理化学研究所

新領域開拓課題

平成 26 年 3 月

平成 26 年 4 月

はじめに

物質は階層構造をなします。この物質階層構造においては高次の層へ行くに従い系はより多くの分子を含むようになりますが、これらはただ数として集まるのではなく、互いに連動・協奏・相互作用して低次の系には見られない高い機能を実現しています。この高次の階層に位置する物質系の性質と機能を解明し、制御し、利用することは物質科学の大命題です。理化学研究所ではこのような問題意識を共有する研究者が連合し、平成24～28年度の5年間のプロジェクトとして「分子システム研究」を推進しています。この研究プロジェクトでは、分子集合体や生体分子系など“単一の性質を示す分子単体あるいは分子部分が集まり、他と連動・協奏・作用し合うことによって個々では発現できない構造・性質・機能を発現する物質系”を「分子システム」と定義し、これが実現する高い機能を解明、制御、利用するために、物理・化学・生物・工学のアクティビティを集結した総合研究を行います。自然科学の総合研究所である理研の強みを最大限に生かして分野横断的な研究体制を組み、分子集合体や生体分子系を主たる対象に物質合成・創製と計測・理論の両面から研究を強力に推進します。具体的には、（１）観測と理論によって分子システムの基礎過程を“理解する”解析チーム、（２）分子集合体の構築と評価を通して分子システムを“操る”制御チーム、（３）生理的に重要なタンパク質を中心に生体分子系の構造・機能を研究することによって分子システムを“学ぶ”生体チーム、（４）それらから得られる知見や戦略を融合して新規な人工的分子システムを創成して“利用する”融合チームの4つのチームで研究を推進し、相互に関連しながら新しい物質科学を開拓します。またわれわれは、理研において研究を強力に推進するだけでなく、同時に全国の研究者と結んで研究ネットワークの形成をはかることが重要だと考えています。そのため、分子システム研究には6つの大学・研究機関の高いアクティビティをもつ研究者にも参加していただいています。その意味で、この「分子システム研究」は、基礎学術から応用基礎までを縦断的に結んだ融合研究によって物質科学研究の新しい潮流を生み出そうとする研究プロジェクトと言えます。

このたびこのプロジェクトの2年目にあたる平成 25 年度の研究報告書を作成しました。本報告をご高覧の上、ご指導ならびにご助言をいただければ幸いです。

新領域開拓研究「分子システム研究」研究グループ代表者
独立行政法人理化学研究所 主任研究員

田原太平

目 次

I.	メンバーリスト・・・・・・・・・・	1
II.	シンポジウム・セミナー・・・・・・・・	9
III.	研究成果・・・・・・・・・・	31
IV.	業績リスト・・・・・・・・・・	167
V.	解説・記事等・・・・・・・・・・	203

I. メンバーリスト

分子システム研究

メンバーリスト

(平成 26 年 3 月現在)

分子システム解析チーム (チームリーダー：田原 太平)

田原 太平	主任研究員	(田原分子分光研究室)
大澤 正久	専任研究員	(田原分子分光研究室)
竹内 佐年	専任研究員	(田原分子分光研究室)
山口 祥一	専任研究員	(田原分子分光研究室)
石井 邦彦	研究員	(田原分子分光研究室)
二本柳 聡史	研究員	(田原分子分光研究室)
乙須 拓洋	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
藤澤 知績	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
倉持 光	基礎科学特別研究員	(田原分子分光研究室)
井上 賢一	特別研究員	(田原分子分光研究室)
CHENG, Chao-Han	特別研究員	(田原分子分光研究室)
ADHIKARI, Aniruddha	特別研究員	(田原分子分光研究室)
WEI, Zhengrong	協力研究員	(田原分子分光研究室)
SINGH, Prashant Chandra	国際特別研究員	(田原分子分光研究室)
MYALITSIN, Anton	国際特別研究員	(田原分子分光研究室)
SARTIN, Matthew Mccullough	国際特別研究員	(田原分子分光研究室)
KUNDU, Achintya	実習生	(田原分子分光研究室)
HWANG, Doyk	実習生	(田原分子分光研究室)
SARKAR, Bidyut	実習生	(田原分子分光研究室)
松崎 維信	大学院生リサーチアソシエイト	(田原分子分光研究室)
田原 進也	大学院生リサーチアソシエイト	(田原分子分光研究室)
杉田 有治	主任研究員	(杉田理論分子科学研究室)
李 秀栄	研究員	(杉田理論分子科学研究室)
八木 清	研究員	(杉田理論分子科学研究室)
森 貴治	研究員	(杉田理論分子科学研究室)
優 乙石	協力研究員	(杉田理論分子科学研究室)
PO-HUNG, Wang	特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
PAI-CHI, Li	特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
二島 涉	特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
大滝 大樹	基礎科学特別研究員	(杉田理論分子科学研究室)
小室 靖明	大学院生リサーチアソシエイト	(杉田理論分子科学研究室)
渡部 茂久	研修生	(杉田理論分子科学研究室)
金 有洙	准主任研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
安 東秀	研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
今田 裕	特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
南谷 英美	基礎科学特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)

JUNG, Jaehoon	国際特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
OH, Junepyo	基礎科学特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
LIM, Hyunseob	特別研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
數間 恵弥子	訪問研究員	(Kim 表面界面科学研究室)
YANG, Hyunjin	大学院生リサーチアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
大宮 拓馬	国際プログラムアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
今井 みやび	実習生	(Kim 表面界面科学研究室)
上治 寛	実習生	(Kim 表面界面科学研究室)
TIKA, Kusbandiah	国際プログラムアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
WALEN, Holly	国際プログラムアソシエイト	(Kim 表面界面科学研究室)
河原 祥太	実習生	(Kim 表面界面科学研究室)
柚木 清司	准主任研究員	(柚木計算物性物理研究室)
白川 知功	基礎科学特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
佐藤 年裕	基礎科学特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
Subhra Sen Gupta	国際特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
関 和弘	特別研究員	(柚木計算物性物理研究室)
Yan Sun	国際プログラムアソシエイト	(柚木計算物性物理研究室)
Xie Qing	国際プログラムアソシエイト	(柚木計算物性物理研究室)

分子システム制御チーム (チームリーダー：加藤 礼三)

加藤 礼三	主任研究員	(加藤分子物性研究室)
藤山 茂樹	専任研究員	(加藤分子物性研究室)
大島 勇吾	専任研究員	(加藤分子物性研究室)
崔 亨波	研究員	(加藤分子物性研究室)
川相 義高	研究員	(加藤分子物性研究室)
ABDEL JAWAD, Majed	協力研究員	(加藤分子物性研究室)
岩瀬 文達	協力研究員	(加藤分子物性研究室)
上田 康平	特別研究員	(加藤分子物性研究室)
圓谷 貴夫	特別研究員	(加藤分子物性研究室)
佐藤 慶明	特別研究員	(加藤分子物性研究室)
山本 浩史	客員主幹研究員	(分子科学研究所)
田嶋 尚也	客員主幹研究員	(東邦大学)
須田 理行	客員研究員	(分子科学研究所)

高田 昌樹	主任研究員	(高田構造科学研究室)
加藤 健一	専任研究員	(高田構造科学研究室)
大隅 寛幸	専任研究員	(高田構造科学研究室)
小曾根 崇	特別研究員	(高田構造科学研究室)
金 榮勲	国際プログラムアソシエイト	(高田構造科学研究室)
金 廷恩	客員研究員	(高田構造科学研究室)
水野 伸宏	客員研究員	(高田構造科学研究室)

分子システム生体チーム (チームリーダー：城 宜嗣)

城 宜嗣	主任研究員	(城生体金属科学研究室)
中村 寛夫	専任研究員	(城生体金属科学研究室)
久野 玉男	専任研究員	(城生体金属科学研究室)

杉本 宏	専任研究員	(城生体金属科学研究室)
久保 稔	専任研究員	(城生体金属科学研究室)
當舍 武彦	専任研究員	(城生体金属科学研究室)
木村 哲就	研究員	(城生体金属科学研究室)
土井 章弘	特別研究員	(城生体金属科学研究室)
富樫 ひろ美	特別研究員	(城生体金属科学研究室)
YOUNG, David	IPA	(城生体金属科学研究室)
DUO, Andrea	IPA	(城生体金属科学研究室)
佐藤 希	研修生 (D4)	(城生体金属科学研究室)
寺坂 瑛里奈	研修生 (M2)	(城生体金属科学研究室)
石井 頌子	研修生 (M1)	(城生体金属科学研究室)
米倉 功治	准主任研究員	(米倉生体機構研究室)
眞木 さおり	研究員	(生物試料基盤グループ)
高山 裕貴	基礎科学特別研究員	(米倉生体機構研究室)
影山 裕子	技官	(米倉生体機構研究室)
田中 麻衣子	技官	(米倉生体機構研究室)
岩薮 文恵	技官	(米倉生体機構研究室)
仲村 純子	技官	(米倉生体機構研究室)

分子システム融合チーム (チームリーダー：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)
細川 和生	専任研究員	(前田バイオ工学研究室)
宝田 徹	専任研究員	(前田バイオ工学研究室)
座古 保	専任研究員	(前田バイオ工学研究室)
藤田 雅弘	専任研究員	(前田バイオ工学研究室)
金山 直樹	研究員	(前田バイオ工学研究室)
武政 誠	客員研究員	(前田バイオ工学研究室)
秋山 好嗣	協力研究員	(前田バイオ工学研究室)
Tong Bu	国際プログラムアソシエイト	(前田バイオ工学研究室)
Christoph Schumacher	短期国際プログラムアソシエイト	(前田バイオ工学研究室)
Aline Rotzetter	短期国際プログラムアソシエイト	(前田バイオ工学研究室)
吉田 知識	連携大学院生	(前田バイオ工学研究室)
鹿川 裕翔	連携大学院生	(前田バイオ工学研究室)

田中 克典	准主任研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
Ambara Rachmat Pradipta	特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
筒井 歩	特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
小椋 章弘	特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
泰地 美沙子	特別研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
Kenward VONG	訪問研究員	(田中生体機能合成化学研究室)
岩田 隆幸	研修生	(田中生体機能合成化学研究室)
坪倉 一輝	研修生	(田中生体機能合成化学研究室)
Elena Saigitbatalova	国際プログラムアソシエイト	(田中生体機能合成化学研究室)

外部研究機関

KEK 物質構造科学研究所 (グループリーダー：熊井 玲児)

熊井 玲児	教授	(KEK 物構研)
村上 洋一	教授	(KEK 物構研)
中尾 裕則	准教授	(KEK 物構研)
小林 賢介	研究員	(KEK 物構研)
高橋 由香利	研究員	(KEK 物構研)
中尾 朗子	副主任研究員	(総合科学研究機構)

分子科学研究所グループ (グループリーダー：小杉 信博)

小杉 信博	教授	(光分子科学第三研究部門)
長坂 将成	助教	(光分子科学第三研究部門)
山根 宏之	助教	(光分子科学第三研究部門)
大東 琢治	助教	(極端紫外光研究施設)
湯沢 勇人	IMS フェロー	(光分子科学第三研究部門)
望月 建爾	大学院生	(総合研究大学院大学)
王 玉 富	特別共同利用研究員(院生)	(台湾・淡江大学)
Eckart Rühl	国際協力研究員	(ベルリン自由大学)
Adam P. Hitchcock	国際協力研究員	(カナダ McMaster 大学)
廉 罕 雄	国際協力研究員	(韓国 POSTECH)

京都大学グループ (グループリーダー：時任 宣博)

a) 有機元素化学サブグループ

時任 宣博	教授	(有機元素化学研究領域)
笹森 貴裕	准教授	(有機元素化学研究領域)
水畑 吉行	助教	(有機元素化学研究領域)
吾郷 友宏	助教	(有機元素化学研究領域)
三宅 秀明	研究員	(有機元素化学研究領域)
菅又 功	研究員	(有機元素化学研究領域)
宮本 久	大学院生	(有機元素化学研究領域)
江川 康暢	大学院生	(有機元素化学研究領域)
和佐野 達也	大学院生	(有機元素化学研究領域)
長田 浩一	大学院生	(有機元素化学研究領域)
栗根 宏幸	大学院生	(有機元素化学研究領域)
池田 慎	大学院生	(有機元素化学研究領域)
金里 脩平	大学院生	(有機元素化学研究領域)
鈴木 裕子	大学院生	(有機元素化学研究領域)

b) 構造有機化学サブグループ

村田 靖次郎	教授	(構造有機化学研究領域)
村田 理尚	助教	(構造有機化学研究領域)
二子石 師	大学院生	(構造有機化学研究領域)
張 鋭	大学院生	(構造有機化学研究領域)
橋川 祥史	大学院生	(構造有機化学研究領域)

東京工業大学グループ (グループリーダー：藤井 正明)

藤井 正明	教授	(資源化学研究所分光化学部門)
石内 俊一	助教	(資源化学研究所分光化学部門)
宮崎 充彦	助教	(資源化学研究所分光化学部門)
SOHN, Woon Yong	JSPS 博士課程特別研究員	(資源化学研究所分光化学部門)
大場 妃香里	修士課程 2 年	(資源化学研究所分光化学部門)
藁科 太一	修士課程 1 年	(資源化学研究所分光化学部門)

大阪大学グループ (グループリーダー：水谷 泰久)

水谷 泰久	教授	(阪大院理水谷研究室)
石川 春人	講師	(阪大院理水谷研究室)
水野 操	助教	(阪大院理水谷研究室)
Shanyan Chang	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
大友 章裕	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
東野 飛鳥	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
加来 祥太郎	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
中嶋 亜侑美	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
宮本 光紘	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
山脇 竹生	大学院生	(阪大院理水谷研究室)
黒川 貴司	学部生	(阪大院理水谷研究室)
斉藤 春菜	学部生	(阪大院理水谷研究室)
田畑 博章	学部生	(阪大院理水谷研究室)
松本 和之	学部生	(阪大院理水谷研究室)

東北大学グループ (グループリーダー：山下 正廣)

山下 正廣	教授	(東北大学大学院理学研究科化学専攻)
加藤 恵一	助教	(東北大学大学院理学研究科科学専攻)
守田 峻海	博士 1 年	(東北大学大学院理学研究科科学専攻)
堀井 洋司	修士 2 年	(東北大学大学院理学研究科科学専攻)
吉田 健文	修士 2 年	(東北大学大学院理学研究科科学専攻)
米田 忠弘	教授	(東北大学多元物質科学研究所)

Ⅱ．シンポジウム・セミナー

平成 2 5 年度

「分子システム研究」第 2 回春季研究会

平成 25 年 6 月 7 日（金）－8 日（土）

於 御殿場高原ホテル B U

理化学研究所



「分子システム研究」第2回春季研究会 2013年6月7-8日 御殿場高原ホテルBU

「分子システム研究」第2回春合宿 プログラム

2013年6月7日（金）－8日（土）

於 御殿場高原ホテルB U（静岡県御殿場市神山 719）

1日目：2013年6月7日（金）

13:00－13:10 はじめに（田原 太平）

13:10－13:20 宿泊、スケジュール等の説明（加藤 礼三）

【座長：田中 克典】

13:20－14:20 O-01 村田 靖次郎（京都大学化学研究所）

「小分子内包フラーレンの有機合成」

14:20－14:50 O-02 石内 俊一（東京工業大学 資源化学研究所）

「気相分光によるペプチド分子の励起状態緩和－タンパク質の光防御」

14:50－15:10 休憩

【座長：米倉 功治】

15:10－15:40 O-03 乙須 拓洋（田原分子分光研究室）

「二次元蛍光寿命相関分光によるシトクロムcのマイクロ秒構造転移ダイナミクスの定量的解析」

15:40－16:10 O-04 久保 稔（城生体金属科学研究室）

「振動分光法による生体分子システムの研究」

16:10－16:40 O-05 八木 清（杉田理論分子科学研究室）

「分子動力学法と振動状態理論の融合による分子システム研究」

16:40－18:00 自由討論

18:00－20:00 意見交換会

20:00－22:00 ポスターセッション

2日目：2013年6月8日（土）

【座長：柚木 清司】

9:30－10:00 O-06 山根 宏之（分子科学研究所光分子科学研究領域）

「有機薄膜・界面における π 電子系相互作用の精密観測」

10:00－10:30 O-07 今田 裕（Kim 表面界面科学研究室）

「光 STM によるフタロシアニン単分子の光学特性制御と評価」

10:30－10:50 休憩

【座長：金 有洙】

10:50－11:20 O-08 川楯 義高（加藤分子物性研究室）

「分子性導体を用いたデバイスの作製」

11:20－11:50 O-09 関 和弘（柚木計算物性物理研究室）

「変分クラスター近似による強相関電子系の研究」

11:50－13:20 昼食

【座長：杉田 有治】

13:20－13:50 O-10 加藤 健一（高田構造科学研究室）

「アルカリ形固体電解質の水酸化物イオン伝導機構」

13:50－14:20 O-11 高山 裕貴（米倉生体機構研究室）

「細胞内空間階層構造のコヒーレント X 線回折イメージング
ー細胞内分子構造の可視化を目指してー」

14:20－14:40 休憩

【座長：城 宜嗣】

14:40－15:10 O-12 座古 保（前田バイオ工学研究室）

「タンパク質アセンブリの構造と機能制御」

15:10－15:40 O-13 岩田 隆幸（田中生体機能合成化学研究室）

「アルギニン翻訳後修飾をヒントにした 2-アミノイミダゾール合成法の開発と
天然物合成、および『生体内合成プログラム』への展開」

15:40 閉会の辞（城 宜嗣）

ポスター発表 (6月7日夜)

- P-01 「レーザー蒸発分光法で調べる孤立ペプチドの構造の特異性」
東京工業大学資源化学研究所 藤井 正明
- P-02 「遅延蛍光性発光材料の開発」
田原分子分光研究室 大澤 正久
- P-03 「フェムト秒ラマン分光を用いた金属錯体の実時間構造追跡」
田原分子分光研究室 竹内 佐年
- P-04 「ヘテロダイン検出と周波発生による脂質界面の pH 測定」
田原分子分光研究室 山口 祥一
- P-05 「生体分子システムの揺らぎ解析のための二次元蛍光相関分光法の開発」
田原分子分光研究室 石井 邦彦
- P-06 「二次元蛍光寿命相関分光によるシトクロム c のマイクロ秒構造転移ダイナミクスの定量的解析」
田原分子分光研究室 乙須 拓洋
- P-07 「フェムト秒時間分解分光による BLUF タンパク質活性化機構の研究」
田原分子分光研究室 藤澤 知績
- P-08 「フェムト秒ラマン分光法で観るイエロープロテイン励起状態における超高速構造ダイナミクス」
田原分子分光研究室 倉持 光
- P-09 「時間分解 HD-VSFG 法による空気／水界面における水和電子観測の試み」
田原分子分光研究室 松崎 維信
- P-10 「金属表面吸着種の光刺激脱離・拡散における前駆状態」
田原分子分光研究室 井上 賢一

- P-11 「アナバナセンサリロードプシンの光反応の解明およびその制御」
田原分子分光研究室 田原 進也
- P-12 「計算化学と NMR 実験による糖鎖立体構造予測」
杉田理論分子科学研究室 李 秀栄
- P-13 「分子動力学法と振動状態理論の融合による分子システム研究」
杉田理論分子科学研究室 八木 清
- P-14 「2 原子分子吸着を用いた近藤共鳴状態の化学的制御」
Kim 表面界面科学研究室 南谷 英美
- P-15 「Pt(111)表面上における CO 吸着状態の STM 観察」
Kim 表面界面科学研究室 梁 賢眞
- P-16 「Electronic Structure of H₂Pc on Ultrathin NaCl Films with Various Thickness」
Kim 表面界面科学研究室 今井 みやび
- P-17 「密度行列繰り込み群法を用いたグラフェン不純物問題の研究」
柚木計算物性物理研究室 白川 知功
- P-18 「X_{1-z}Y_z[Pd(dmit)₂]₂混晶系における量子スピン液体の磁氣的性質」
加藤分子物性研究室 上田 康平
- P-19 「第一原理計算による分子性 Dimer-Mott 絶縁体の構造と電子状態」
加藤分子物性研究室 圓谷 貴夫
- P-20 「スピン液体物質における化学圧力と物理圧力による相制御：輸送特性」
加藤分子物性研究室 岩瀬 文達
- P-21 「電界効果制御可能なグラフェン上酸素吸着と電子輸送特性」
加藤分子物性研究室 佐藤 慶明

- P-22 「擬一次元ハロゲン架橋金属錯体における電荷密度波の振幅の見積もり」
東北大学大学院 理学研究科 化学専攻錯体化学研究室 熊谷 翔平
- P-23 「分子設計のための放射光構造科学による細孔空間の可視化」
高田構造科学研究室 小曾根 崇
- P-24 「放射光による層状酸化物のアニオン伝導相形成機構の研究」
高田構造科学研究室 笠井 秀隆
- P-25 「金属輸送タンパク質の構造から生命現象を探る」
城生体金属科学研究室 杉本 宏
- P-26 「一酸化窒素還元酵素の構造から推察される呼吸酵素における機能変換」
城生体金属科学研究室 當舎 武彦
- P-27 「ポリアスパラギン酸分解酵素の結晶構造」
城生体金属科学研究室 久野 玉雄
- P-28 「病原細菌の情報伝達システムによるヘム鉄感知機構の解明」
城生体金属科学研究室 土井 章弘
- P-29 「マイクロ流路を利用した時間分解分光計測系の構築」
城生体金属科学研究室 木村 哲就
- P-30 「金属タンパク質の構造と機能」
城生体金属科学研究室 富樫 ひろ美
- P-31 「Purification and Characterization of Quinol-Dependent Nitric Oxide Reductase from
Pathogenic *Neisseria meningitidis*」
城生体金属科学研究室 David Young

- P-32 「マイクロ流路内のミドリムシの機能化」
前田バイオ工学研究室 尾笹 一成
- P-33 「DNA コンジュゲートポリマーの合成と物性評価」
前田バイオ工学研究室 藤田 雅弘
- P-34 「DNA ブラシ界面のゆらぎ制御に基づく論理型分子システムの開発」
前田バイオ工学研究室 金山 直樹
- P-35 「DNA 担持金コロイドを 1 次元アレイ化したナノ構造体の作製」
前田バイオ工学研究室 秋山 好嗣
- P-36 「ポリアミンから得られる共役イミンの新奇反応性と生体制御機構」
田中生体機能合成化学研究室 田中 克典
- P-37 「アルギニン翻訳後修飾をヒントにした 2-アミノイミダゾール合成法の開発と天然物合成、および『生体内合成プログラム』への展開」
田中生体機能合成化学研究室 岩田 隆幸

平成 2 5 年度

「分子システム研究」研究報告会

平成 26 年 2 月 17 日（月）－18 日（火）

於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

理化学研究所

平成 25 年度「分子システム研究」研究報告会 プログラム

2014 年 2 月 17 日 (月) - 18 日 (火) 於 理化学研究所 鈴木梅太郎ホール

***** 第一日目 2014. 2. 17 (月) *****

12:30-12:50 受付

12:50-13:00 開会挨拶 加藤 礼三 (科学者会議議長)

13:00-13:10 概要説明 田原 太平 (理研・田原分子分光研究室)

13:10-13:55 **I-1** 渡辺 芳人 (名古屋大学 物質科学国際研究センター)
「蛋白質反応場を利用する触媒化学：金属酵素の設計」

13:55-14:20 **O-1** 田中 克典 (【融合】理研・田中生体機能合成化学研究室)
「有機合成反応を駆使した生体分子システムの解明と制御への挑戦」

14:20-14:45 **O-2** 時任 宣博 (京都大学 化学研究所)
「新規な典型元素クラスター化合物の合成とその構造・物性の解明」

休憩 (15 分)

15:00-15:25 **O-3** 城 宜嗣 (【生体】理研・城生体金属科学研究室)
「生体分子システム ―脱窒と生体内鉄動態を例に一」

15:25-15:50 **O-4** 水谷 泰久 (大阪大学大学院理学研究科)
「タンパク質機能をうみだすアロステリック機構の解明」

15:50-16:15 **O-5** 藤井 正明 (東京工業大学 資源化学研究所)
「分子認識に関わる生体分子の水素結合構造の解明」

休憩 (15 分)

16:30-17:15 **I-2** 大西 洋 (神戸大学大学院理学研究科)
「周波数変調 AFM でさぐる液体と固体の構造接続」

17:15-17:40 **O-6** 金 有洙 (【解析】理研・Kim 表面界面科学研究室)
「分子システムにおける界面形成と物性制御」

18:00－ 20:00 意見交換会 於 広沢クラブ

******* 第二日目 2014. 2. 18 (火) *******

【午前の部】

9:10－ 9:55 **I-3** 阿波賀 邦夫 (名古屋大学 物質科学国際研究センター)
「固液界面がもたらす新しい分子機能- 蓄電機能と光電流変換」

9:55－10:20 **O-7** 加藤 礼三 (【制御】理研・加藤分子物性研究室)
「超高压による分子性固体の物性開発」

10:20－10:45 **O-8** 山下 正廣 (東北大学大学院理学研究科)
「単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成」

休憩 (15 分)

11:00－11:25 **O-9** 高田 昌樹 (【制御】理研・高田構造化学研究室)
「放射光を用いた静電相互作用可視化法の分子システムへの応用」

11:25－11:50 **O-10** 小杉 信博 (分子科学研究所)
「軟X線透過吸収分光の溶液化学、電気化学への応用及び顕微分光へ」

11:50－12:15 **O-11** 熊井 玲児 (高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所)
「量子ビームを使った分子システムの結晶構造・電子構造評価」

昼食 (12:15－13:20)

【午後の部】

13:20－14:05 **I-4** 寺前 紀夫 (東北大学大学院理学研究科)
「規制反応場と分析化学」

14:05－14:30 **O-12** 前田 瑞夫 (【融合】理研・前田バイオ工学研究室)
「DNA 担持金コロイドを用いたナノ材料システムの構築」

休憩 (15 分)

14:45－15:10 **O-13** 田原 太平 (【解析】理研・田原分子分光研究室)
「時間分解インパルスプラマンによる光受容蛋白質の反応初期過程の観測」

15:10－15:35 **O-14** 米倉 功治 (【生体】理研・米倉生体機構研究室)
「蛋白質の薄い三次元結晶の電子線結晶構造解析」

休憩 (15 分)

- 15:50－16:15 **O-15** 杉田 有治（【解析】理研・杉田理論分子科学研究室）
「高い柔軟性を持つ生体分子システムのアンサンブル解析」
- 16:15－16:40 **O-16** 柚木 清司（【解析】理研・柚木計算物性物理研究室）
「グラフェンにおける近藤効果と電子相関誘起 Dirac 準粒子」
- 16:40－16:50 閉会の辞

セミナーリスト

【解析チーム・田原】

1. “Time-Resolved Terahertz Studies of Carrier Dynamics in P3HT and Zinc-Phthalocyanine/C60 Nanolayered Organic Films”
Dr. Edwin J. Heilweil (Weizmann Institute of Science, Israel)
平成 25 年 5 月 17 日
2. “Nanocrystal excitonics; novel insights from hyperspectral ultrafast spectroscopy”
Prof. Sandy Ruhman (Hebrew University, Israel)
平成 25 年 5 月 28 日
3. “Raman Optical Activity of Single Molecules and the Symmetry of “Plasmonic Molecules”
Prof. Gilad Haran (Weizmann Institute of Science, Israel)
平成 25 年 5 月 30 日
4. “Energy transfer in proteins and DNA investigated by ultrafast time resolved IR-spectroscopy”
Mr. Dominik B. Bucher (Ph. D student, Univ. Munich, Germany)
平成 25 年 5 月 31 日
5. “Peptide folding and aggregation studied with light-switchable azobenzene peptides”
Mr. Andreas Deeg (Ph. D student, Univ. Munich, Germany)
平成 25 年 5 月 31 日
6. “Vibrational spectroscopic response at water/vapor and ice/vapor interfaces: Effect of charge transfer”
Dr. Tatsuya Ishiyama (Assistant Professor, Tohoku University)
平成 25 年 6 月 13 日
7. “Hydrogen bond induced non-adiabatic coupling”
Prof. Naresh Patwari (Professor, Indian Institute of Technology, Bombay, India)
平成 25 年 8 月 16 日
8. “Surface-induced orientation and conformational changes of biomolecules as revealed by nonlinear vibrational spectroscopy and molecular modelling”
Dr. Dennis Hore (Assistant Professor, University of Victoria, Victoria, Canada)
平成 25 年 9 月 2 日
9. “Time Resolved Confocal Microscopy in a Live Cell and Binary Mixtures: Conformational and Solvation Dynamics and Gene Silencing”
Prof. Kankan Bhattacharyya (Professor, Indian Association for Cultivation of Science, India)
平成 25 年 10 月 1 日
10. “Understanding the interaction of amyloid beta with living cells”
Mr. Bidyut Sarkar (Ph. D student, Tata Institute of Fundamental Research, India)
平成 25 年 10 月 16 日
11. “Nucleation and growth of hemozoin (malaria pigment) crystals at the surface of synthetic neutral lipid droplets”
Prof. Timothy J. Egan (Professor, University of Cape Town, South Africa)
平成 25 年 10 月 17 日
12. “Self-Assembled DNA Nanosystems for Energy and Electron Transfer Applications”
Prof. Bo Albinsson (Professor, University of Cape Town, South Africa)
平成 25 年 10 月 22 日
13. “Flexible hydrogen bonds in gas-phase molecular clusters”
Dr. Yoshiteru Matsumoto (Assistant Professor, University of Hyogo)

平成25年12月2日

14. “Spectroscopic analysis on cytochrome c oxidase”
Dr. Miyuki Sakaguchi (University of Hyogo)
平成26年1月16日
15. “The role of water molecules on the interaction between polymer surfaces and proteins”
Prof. Takashi Aoki (Kyoto Institute of Technology)
平成26年1月22日
16. “Visualization of hydrogen-bonding dynamics using scanning tunneling microscopy”
Dr. Takashi Kumagai (Fritz-Haber Institute of the Max-Planck Society)
平成26年1月31日
17. “Single-molecule study of biochemical processes in real time”
Prof. Seong Keun Kim (Seoul National University)
平成26年2月5日
18. “Dynamical chemistry captured with ultrafast two-dimensional infrared spectroscopy”
Prof. Kevin J. Kubarych (University of Michigan)
平成26年3月24日

【解析チーム・杉田】

1. “Free Energies from a Molecular Printing Press”
Dr. Kenneth M. Merz Jr. (Institute for Cyber Enabled Research (iCER), Joseph Zichis Chair in Chemistry, Department of Chemistry, Department of Biochemistry and Molecular Biology, Michigan State University, USA, Director & Professor)
平成 25 年 9 月 26 日
2. “E. coli Outer Membrane and Interactions with Outer Membrane Proteins”
Dr. Wonpil Im (Center for Bioinformatics, Department of Molecular Sciences, the University of Kansas, USA, Associate Professor)
平成 26 年 3 月 6 日
3. “Probing the principles of protein aggregation”
Dr. John E. Straub (Department of Chemistry, Boston University, USA)
平成 26 年 3 月 6 日

【解析チーム・金】

1. “Artificial Spores: Cytoprotective Nanoencapsulation of Individual Living Cells”
Prof. Insung S. Choi (Center for Cell-Encapsulation Research, Department of Chemistry, KAIST, Korea)
平成 26 年 3 月 13 日
2. “Electronic and spin states in metal-organic supramolecular materials at surfaces probed by X-ray spectroscopy and scanning probe microscopy”
Dr. Thomas A. Jung (Paul Scherrer Institute, Switzerland)
平成 25 年 11 月 12 日
3. “Effect of edge geometry and chemical structure on the electronic structure of graphene nanostructures”
Prof. Toshiaki Enoki (Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology)
平成 25 年 10 月 2 日

【解析チーム・柚木】

1. 「動的平均場理論による鉄系超伝導体の軌道依存繰り込み効果と磁気・軌道秩序」

山田 武見 博士 (新潟大学大学院 理学研究科 博士研究員)

平成 24 年 5 月 7 日

2. 「空間的に不均一な Bose 凝縮体の励起状態、超流動安定性の解析」

國見 昌哉 氏 (東京大学大学院 総合文化研究科 博士 3 年生)

平成 24 年 5 月 9 日

3. 「多軌道超伝導体とペアリング対称性」

増田 啓介 氏 (早稲田大学大学院 先進理工学研究科 博士 3 年生)

平成 24 年 5 月 9 日

4. 「2 本足スピン梯子系における磁気励起とフラストレーションの効果」

杉本 貴則 博士 (日本原子力研究開発機構 博士研究員)

平成 24 年 5 月 16 日

5. 「銅酸化物の研究を基盤とする新規超伝導体の設計指針の構築」

榊原 寛史 (電気通信大学大学院 情報理工学研究科 博士 3 年生)

平成 24 年 5 月 20 日

6. “Theoretical studies of oxide heterostructures”

Dr. Zhicheng Zhong (Institute of Solid State Physics, Vienna University, Austria, Post-doc researcher)

平成 24 年 10 月 30 日

7. “Can high-Tc superconductivity be an entirely different beast under strong correlation?”

Dr. Wei Ku (Brookhaven National University and SUNY, New York, USA, Professor)

平成 24 年 11 月 26 日

8. 「対称テンソル分解によるフェルミ粒子系の波動関数の記述」

植村 歩 氏 (東京大学大学院 理学研究科 博士 3 年生)

平成 24 年 12 月 12 日

9. “Structural, magnetic, and electrical properties of $\text{Li}_2\text{Ir}_{1-x}\text{RuO}_3$ ”

Dr. Hechang Lei (Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology, Japan, Post-doc researcher)

平成 25 年 1 月 21 日

【制御チーム・加藤】

1. 「Unusual Magnets From Metal-Organic Frameworks and Minerals」

Mohamedally Kurmoo 博士 (Universite de Strasbourg 教授)

平成 25 年 4 月 18 日

2. 「A Magnetic Organic Based Compound with Anti-Tumor Properties for Magnetic Targeted Drug Delivery and Magnetic Resonance Imaging」

江口 晴樹 博士 (株式会社 IHI 基盤技術研究所 応用理学研究部 主幹研究員)

平成 25 年 6 月 27 日

3. 「Organic Field Effect Transistors under High Pressure」

酒井 謙一 博士 (東京大学 新領域 竹谷研究室 博士研究員)

平成 25 年 7 月 25 日

4. 「Thermodynamic Study on the Magnetic Property of $\text{X}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ with bi-layer Structure」

吉元 諒 氏 (大阪大学 中澤研究室 D1)

平成 25 年 10 月 30 日

5. 「Field Effect Control of Electronic Phases in Strongly Correlated Oxides」

畑野 敬史 博士 (理化学研究所 創発物性科学研究センター 超分子機能化学部門 創発デバイス研究チーム 特別研究員)

平成 26 年 1 月 9 日

6. 「Dielectric and Optical Properties in Dimer-Mott Insulator」

中 惇 博士 (理化学研究所 創発物性科学研究センター 強相関物理部門 量子物性理論研究チーム 特別研究員)

平成 26 年 1 月 16 日

7. 「電子構造及び結晶構造変化の直接観測による $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ における光誘起構造変化ダイナミクスの観測 / Direct Observation of the Photoinduced Dynamics of the Electronic and Lattice Structural Change in $\text{Me}_4\text{P}[\text{Pt}(\text{dmit})_2]_2$ 」

石川 忠彦 博士 (東京工業大学 腰原・沖本研究室 助教)

平成 26 年 2 月 6 日

8. 「Orbital Degree of Freedom in a Molecular Crystal」

澤 博 博士 (名古屋大学 工学研究科 応用物理 教授)

平成 26 年 3 月 13 日

【制御チーム・高田】

1. “Measurement of Topological Structure in Amorphous Solids using Coherent Diffraction”

Dr. J. Murray Gibson (Northeastern University, USA, Founding Dean)

平成 25 年 6 月 10 日

2. “Coherent low-frequency vibrational motion in proteins and biomolecules”

Dr. Paul Champion (Northeastern University, USA, Professor)

平成 26 年 1 月 9 日

【生体チーム・米倉】

1. 「金コロイド粒子を利用した試料像再生 研究報告①」

高山 裕貴 博士 (理化学研究所 基礎科学特別研究員)

平成 25 年 8 月 5 日

2. 「金コロイド粒子を利用した試料像再生 研究報告②」

高山 裕貴 博士 (理化学研究所 基礎科学特別研究員)

平成 25 年 9 月 30 日

3. 「CXDI における金コロイド粒子を利用した回折シグナル増幅及び位相決定法の開発」

高山 裕貴 博士 (理化学研究所 基礎科学特別研究員)

平成 25 年 11 月 12 日

4. 「膜蛋白質 X 線回折実験の報告」

眞木 さおり 博士 (理化学研究所 研究員)

平成 25 年 11 月 15 日

5. 「微小結晶 X 線回折実験の報告」

高山 裕貴 博士 (理化学研究所 基礎科学特別研究員)

平成 25 年 11 月 15 日

6. 「牛心筋呼吸鎖複合体の結晶化」

島田 悟 (兵庫県立大学 D3)

平成 25 年 11 月 15 日

7. 「生体粒子のコヒーレント X 線回折イメージングにおける金コロイド粒子を利用した回折シグナル増幅及び位相決定法の開発」

高山 裕貴 博士 (理化学研究所 基礎科学特別研究員)
平成 26 年 3 月 17 日

【融合チーム・前田、田中】

1. “Applications of Microwave Technologies Sensing by Microwave”
Dr. Ahmed Al-Shamma (Liverpool John Moores Univ., Built Environment and Sustainable Tech. Research Institute, Professor)
平成 25 年 5 月 15 日
2. “Development of multidentate surface ligands for robust and biocompatible quantum dots and gold nanoparticles”
Dr. Kimihiro Susumu (US Naval Research Laboratory)
平成 25 年 8 月 30 日
3. 「DNA 固定化 PNIPAM の凝集現象の解明と分子認識ゲート膜の開発」
菅原勇貴 氏 (東京工業大学 資源化学研究所、博士課程 3 年)
平成 26 年 2 月 20 日
4. 「微生物表層分子の認識 ; 鍵分子としての複合糖質/脂質の合成と機能解釈」
藤本ゆかり 博士 (大阪大学大学院理学研究科、准教授)
平成 25 年 5 月 14 日
5. “New Palladium-Catalyzed C-H Functionalization Strategies for Organic Synthesis”
Dr. Gong Chen (The Pennsylvania State University, USA, Professor)
平成 25 年 7 月 29 日
6. “BODIPY dyes: synthetic approaches and interactions with amyloids”
Dr. Sergei V. Dzyuba (Texas Christian University, USA, Professor)
平成 25 年 11 月 1 日
7. “Bioorthogonal Chemistry: Organic Reactions in Living Cells, Literally”
Dr. Qing Lin (Department of Chemistry The State University of New York at Buffalo, USA, Professor)
平成 26 年 1 月 22 日

外部研究機関

【KEK物質構造科学研究所グループ】

1. 「高分子の流動場における構造形成 - 「鉄より強い高分子」その後の発展-」
金谷利治 (京大 化研)
平成 25 年 4 月 23 日 物構研コロキウム
2. 「有機金(I)錯体における微小な機械的刺激をトリガーにした単結晶-単結晶相転移」
伊藤肇 (北大 工)
平成 25 年 5 月 13 日 物構研談話会
3. 「KEK 低速陽電子実験施設のビーム強度増大・輝度増強とそれを用いた全反射陽電子回折」
和田 健 (KEK 物構研)
平成 25 年 5 月 16 日 物構研コロキウム
4. 「リチウム・ナトリウムイオン電池の正極材料-反応機構と新物質探索-」
西村 真一 (東大院 工)
平成 25 年 7 月 25 日 物構研談話会
5. 「電子自由度の多重強秩序系における構造物性研究」

山崎裕一 (KEK 物構研)

平成 25 年 10 月 8 日 物構研コロキウム

6. 「Opportunities and challenges at the Carbon edge:nano-morphological characterization of organic photovoltaic thin films using soft x-rays」

Dr. Sufal SWARAJ (Synchrotron SOLEIL FRANCE)

平成 25 年 11 月 5 日 物構研談話会

7. 「元素間融合を基軸とする新物質創製と機能性材料開発」

北川宏 (京大 理)

平成 25 年 12 月 9 日 物構研コロキウム

8. 「臭素架橋パラジウム錯体における光誘起モット絶縁体・CDW 転移とその時間分解 X 線回折による検出のご提案」

岩野薫 (KEK 物構研)

平成 25 年 12 月 12 日 物構研談話会

9. 「Photoelectron Spectroscopy from Aqueous Solution - Probing Molecules in their Natural Environment」

Dr. Stephan Thürmer (千葉大学先進科学センター)

平成 26 年 2 月 4 日 物構研談話会

【京都大学グループ】

有機元素化学サブグループ

1. 第 9 回有機元素化学セミナー 平成 25 年 11 月 29 日～30 日 京都大学宇治キャンパス

「新規 π 拡張型縮環ポルフィリノイドの化学」

田中 隆行 博士 (京都大学大学院理学研究科 助教)

「柔軟な π 共役分子の動きに基づく機能発現」

齋藤 尚平 博士 (名古屋大学物質科学国際研究センター 助教)

「単層カーボンナノチューブと有機典型元素化合物の化学」

前田 優 博士 (東京額径大学教育学部自然科学系 准教授)

「ジハロアミンを窒素源とする含窒素 π 共役分子の新規合成法の開発」

武田 洋平 博士 (大阪大学大学院工学研究科 助教)

「窒素配位子を持つパラジウム触媒による芳香族炭素-水素結合直接官能基化反応 “使える” 反応を意識して」

柴原 文利 博士 (岐阜大学工学部化学・生命工学科生命化学コース 准教授)

「フラーレンを鍵物質とする高次 π 空間の創発と機能開発」

赤阪 健 博士 (つくば大学名誉教授、(公財) 国際科学振興財団)

「アリアルパラジウム錯体によるヘテロアレーン類の直接的アリアル化」

脇岡 正幸 博士 (京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター 助教)

「不斉らせん高分子のキラリティスイッチングに基づく新機能の発現」

長田 裕也 博士 (京都大学工学研究科 助教)

「光誘起電子移動による反応性中間体の制御に基づく含窒素化合物の変換反応の開発」

三宅 由寛 博士 (名古屋大学大学院工学研究科 准教授)

「リチウムイオン内包フラーレンの電子移動化学」

大久保 敬 博士 (大阪大学大学院工学研究科 准教授)

「反応環境場の静的な性質および動的挙動の二面性を考慮した反応系の構築」

松尾 貴史 博士 (奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授)

「シラノンおよびシラチオンの遷移金属錯体による安定化」
村岡 貴子 博士 (群馬大学理工学研究院 助教)
「嵩高いアルキル基を持つジシリル-遷移金属錯体およびスピロペンタシラジエン」
石田 真太郎 博士 (東北大学大学院理学研究科 講師)
「高度に立体保護された有機リン化合物の化学 特異構造のリン化合物の創製」
吉藤 正明 博士 (東北大学名誉教授、アラバマ大学化学科客員教授)

構造有機化学サブグループ

1. 「人工光合成の進歩と展望」
福住 俊一 博士 (大阪大学大学院 工学研究科 教授)
平成 25 年 9 月 19 日
2. “BODIPY and related boron complexes: versatile functional fluorescent dyes”
Dr. Gilles Ulrich (CNRS, France, Research Director)
平成 25 年 11 月 21 日
3. “Synthesis and electroluminescence properties of highly efficient blue fluorescence emitters using dual core chromophores”
Dr. Jongwook Park (The Catholic University of Korea, South Korea, Professor)
平成 26 年 1 月 15 日

【東京工業大学グループ】

1. “Nanocrystal excitonics; novel insights from hyperspectral ultrafast spectroscopy”
Prof. Sanford Ruhman (Inst. of Chemistry, The Hebrew Univ., Israel)
平成 25 年 5 月 30 日
2. “Electronic spectroscopy and dynamic of cold protonated amino aromatic cations”
Prof. Christophe Juvet (Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Aix-Marseille Univ., France)
平成 25 年 8 月 2 日
3. “Molecular level inspection of H-bond rearrangement and fluctuation in the gas phase”
Dr. Kenji Sakota (Department of Chemistry, Kyushu Univ., Japan)
Invited Lecture by Prof. Otto Dopfer (TU Berlin, Germany)
平成 25 年 8 月 15 日
4. “Ultraviolet Photofragmentation Spectroscopy of Adenine - Complexes with Alkali Metal Cations”
Prof. Nam Joon Kim (Dept. of Chemistry, Chungbuk National Univ., Korea)
平成 26 年 1 月 17 日

【東北大学グループ】

1. “NMR Study of Multiple-Decker Phthalocyaninato Ln(III) Single-Molecule Magnets in Solutions”
Markus Enders (Heidelberg University, Professor)
平成 25 年 10 月 28 日

III. 研究成果

分子システム解析チーム

(チームリーダー：田原 太平)

二次元蛍光寿命相関分光法を用いた生体分子システムの揺らぎ解析： ヘアピンDNAのマイクロ秒ダイナミクス

石井邦彦, 田原太平

理研・田原分子分光

我々は最近、生体分子システムの自発的な構造揺らぎを解析するための新しい手法として、二次元蛍光寿命相関分光法 (2D-FLCS) を提案した[1]。この方法では、光学顕微鏡の焦点領域を通過する蛍光標識分子から放出される蛍光光子を収集し、その統計的な挙動を二次元蛍光寿命相関マップを用いて解析する。これにより、分子の構造揺らぎをマイクロ秒の時間分解能で調べることができる。このため、既存の一分子蛍光共鳴エネルギー移動 (smFRET) 法や蛍光相関分光法 (FCS) では時間分解能や状態選別能力の面で困難であったマイクロ秒領域の詳細なダイナミクス計測に道を開き、生体分子システムの物理化学に新しい可能性をもたらすことが期待される。

本研究では二次元蛍光寿命相関分光法を生体分子を含む実際の系に初めて応用した[2]。実験には図1に示す時間相関光子計数 (TCSPC) 方式の蛍光相関分光計を用いた。まず、本装置を用いて蛍光寿命の異なる蛍光色素の混合溶液を測定した結果を図2に示す。ここに示された二次元発光遅延時間相関マップの形状は、系が2成分の和から成っていることを反映しており、本手法により蛍光寿命を鍵として一分子レベルの不均一性を検出可能であることを明確に表している。

次に最も基本的な生体分子モデルとして、一本鎖 DNA ($5'$ -TTTAACC(T)₁₈GGTT- $3'$) の測定を行った。この分子は両末端の相補的な塩基配列の間で部分的に二重鎖を形成し、全体としてヘアピン構造をとる。両末端に FRET 対となる蛍光色素を標識することで、ヘアピン構造の解離 - 形成平衡を調べることができる。図3は 2D-FLCS の測定結果である。二次元発光遅延時間相関マップ (a-c) には若干の形状変化が見られる。このような重畳した蛍光減衰曲線の間の相関関係をより明瞭に可視化するため、新たに最大エントロピー法を利用した解析法 (二次元逆ラプラス変換に相当する) を開発した[2]。図3 d-f はこれを用いて縦軸・横軸を発光遅延時間から蛍光寿命に変換したものである。この図から分かるように、約 100 マイクロ秒の時間スケールで二次元マップ上

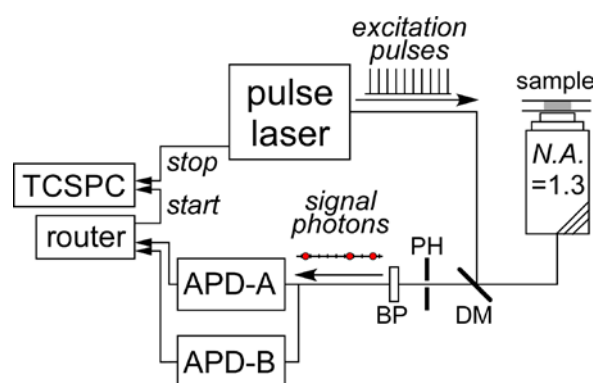


図1 TCSPC-FCS の装置の概要。試料分子を顕微鏡下でパルス励起し、蛍光光子の放出時刻を精密に計測する。

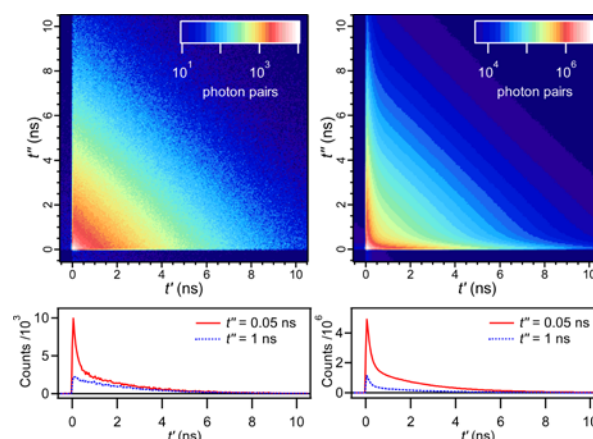


図2 2種の蛍光色素 (tetramethylrhodamine, Cy3) の混合溶液の二次元発光遅延時間マップ。

(左) 相関部分を取り出したもの。(右) 無相関バックグラウンド。下図は二次元マップを切り出した蛍光減衰カーブ。

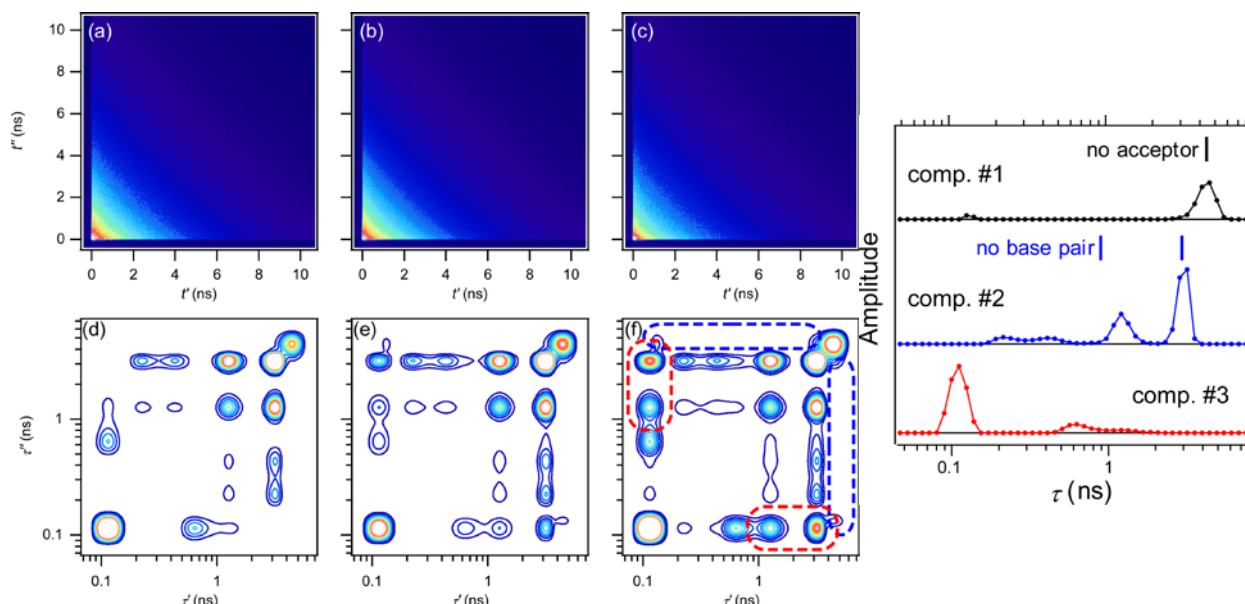


図3 (左) (a-c)ヘアピン DNA の二次元発光遅延時間相関マップ。相関遅延時間: (a) 10-30 μs , (b) 30-100 μs , (c) 100-200 μs . (d-f)二次元逆ラプラス変換後の二次元蛍光寿命相関マップ。それぞれ(a-c)に対応。(右) (d-f)を構成する3つの蛍光寿命分布成分。

にクロスピークが出現している(図3f中の赤点線で囲んだ領域)。一方図3fの青点線で囲んだ領域には ~ 5 nsの蛍光寿命成分に対応するクロスピークが現れるはずだが、この時間領域では観測されていない。図3d-fの二次元蛍光寿命相関マップは、図3右の3つの蛍光寿命分布成分の自己相関および相互相関の和として表される。

これらの成分は、それぞれ(1)アクセプターを欠いたDNA分子、(2)ヘアピン解離型構造、(3)ヘアピン型構造に帰属された。この結果から、観測されたダイナミクスは図4のように説明できる。ここで重要なことは、2D-FLCSを用いることで、図4のように3つ以上の成分からなる複雑な系であっても、成分ごとの寄与を分離した形でマイクロ秒オーダーの時間分解能でダイナミクスを追跡することができる、という点である。

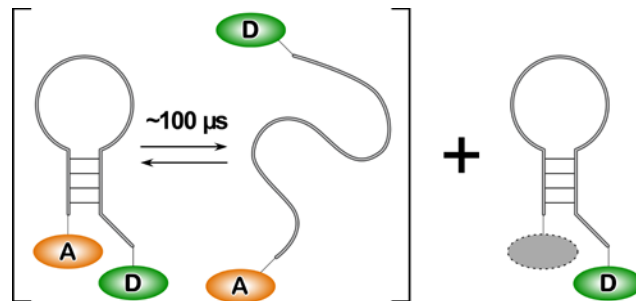


図4 2D-FLCSの測定結果から明らかになったヘアピンDNAの構造変化ダイナミクス。

本手法を用いることでマイクロ秒の時間スケールの平衡ダイナミクスを一分子レベルで観測できることが確かめられた。これによりタンパク質・DNA・RNA等の生体分子システムの極めて基本的な構造ダイナミクスの観測を行えるようになると同時に、分子動力学計算を用いた理論研究との連携も視野に入ってきた。今後はこれらの新しい分子システム研究への展開を目指す。

【参考文献】

- [1] Ishii, K.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 11414.
- [2] Ishii, K.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 11423.

Evaluation of pH at Charged Lipid/Water Interfaces by Heterodyne-detected Electronic Sum Frequency Generation

Achintya Kundu, Shoichi Yamaguchi, Tahei Tahara

Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN

A biological membrane separates the cytoplasm and cellular organelles from the exterior of the cell. The interface pH at the biological membrane is crucial for many biochemical processes such as ion transport, adsorption of molecules, orientation of the membrane proteins, and binding of therapeutic peptides and drugs. Therefore, it is essentially important to know the interface pH at the biological membrane.

To evaluate the interface pH and compare it with the bulk pH, it is desirable to apply a common method to the interface and the bulk. One of the most reliable methods to determine the bulk pH is UV-visible absorption spectrometry using a pH indicator. Because interface-selective electronic spectroscopy has recently become possible by heterodyne-detected electronic sum frequency generation (HD-ESFG),¹ we are now able to carry out quantitative pH spectrometry for the model biological membrane (lipid/water interface) using the same principle as used for UV-visible spectrometry of the bulk pH (Figure 1). Here, we evaluate the interface pH at charged lipid/water interfaces using HD-ESFG.²

To investigate the pH at lipid/water interfaces, we chose a pH indicator, 4-heptadecyl-7-hydroxycoumarin (HHC). Figure 2a shows the acid-base equilibrium of the pH indicator. We used two lipids having oppositely-charged head groups but the same acyl chain. 1,2-dipalmitoyl-3-trimethylammonium-propane (DPTAP) is used a cationic lipid, and an anionic lipid is 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphoglycerol (DPPG), as shown in Figure 2b. The interfacial electronic $\chi^{(2)}$ (second-order nonlinear optical susceptibility) spectra of the pH indicator at charged lipid/water interfaces were measured with HD-ESFG.

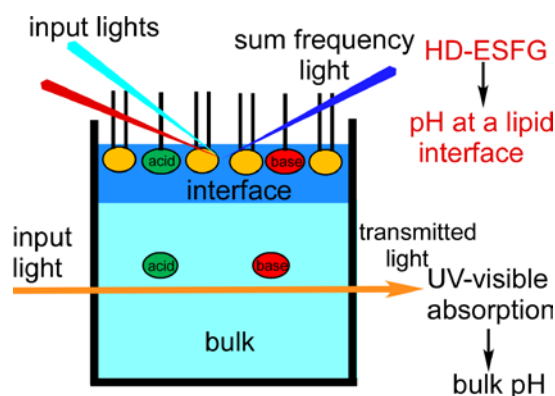


Fig. 1 Schematic of a lipid interface and bulk pH spectrometries. The pH at the model membrane is evaluated with HD-ESFG using the same principle as used for UV-visible spectrometry of bulk pH.

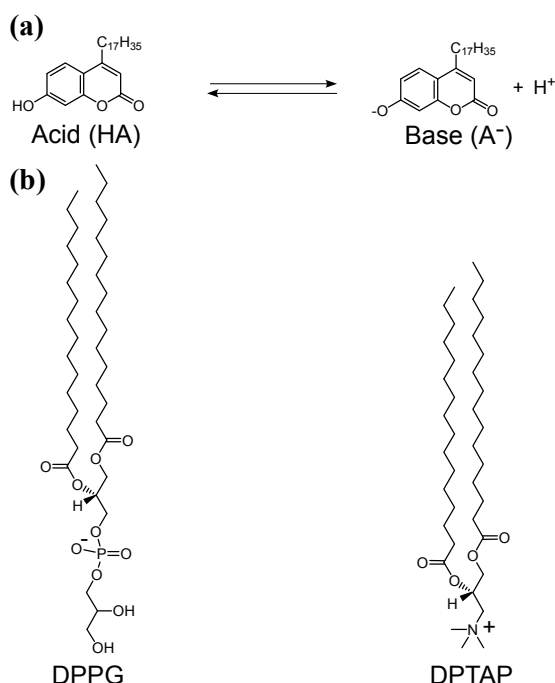


Fig. 2 (a) Acid-base equilibrium of the pH indicator, HHC. (b) Chemical structure of the two model lipids: DPPG (anionic) and DPTAP (cationic).

Figure 3a and b shows the interface-selective $\text{Im}\chi^{(2)}$ and $\text{Re}\chi^{(2)}$ spectra of the pH indicator at the DPPG/water interface, respectively, for different bulk pH's. By analyzing the bulk-pH dependence of the $\chi^{(2)}$ spectra, the bulk pH at which $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ is determined to be 10.7. Generally, the pH is equal to the pK_a when $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. However, this bulk pH at which $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ is not the exact pK_a of the pH indicator at the DPPG/water interface, because the pH is measured in the bulk. If we analyze the $\chi^{(2)}$ spectra against the interface pH, we can obtain the exact pK_a . Assuming that interfacial $\text{pH} = \text{bulk pH} + \Delta$, pK_a is given as $10.7 + \Delta$.

The pK_a is equal to the standard reaction Gibbs energy of the reaction $\text{HA} \rightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$ divided by $RT\ln 10$ (R is gas constant and T is temperature). The standard reaction Gibbs energy is given as a function of the effective relative dielectric constant of the surrounding medium which can be estimated by the solvatochromism of A^- . The peak wavelength of the $\text{Im}\chi^{(2)}$ spectrum of A^- in Figure 3a allows us to estimate the effective relative dielectric constant of the DPPG/water interface as 35. From this effective relative dielectric constant, the pK_a of the pH indicator at the DPPG/water interface is evaluated as 9.2. Because this pK_a should be equal to $10.7 + \Delta$, Δ is obtained as -1.5 . This means that $[\text{H}^+]$ is significantly higher at the negatively charged lipid interface. This result is readily rationalized by the attraction of the proton by the negatively-charged head group of DPPG. In the same manner, Δ is determined to be $+3.8$ for the DPTAP/water interface. This means that the $[\text{H}^+]$ is lower at the positively charged lipid interface. This can be attributed to Coulomb repulsion of the proton by the positively-charged head group of DPTAP.

The present study clearly demonstrates that the pH at the charged lipid/water interface is substantially different from the pH in the bulk. The observed pH difference is rationalized by the electrostatic interaction between the charged head group and the proton. We used DPTAP and DPPG in this study, but the obtained conclusion is general. The present study implies, if the biological membrane is predominantly formed by cationic lipids, the interface pH at the membrane is expected to be higher than that in the bulk. Oppositely, if the biological membrane is predominantly formed by anionic lipids, the interface pH at the membrane is lower than that in the bulk.

References

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Kundu, A.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 762.

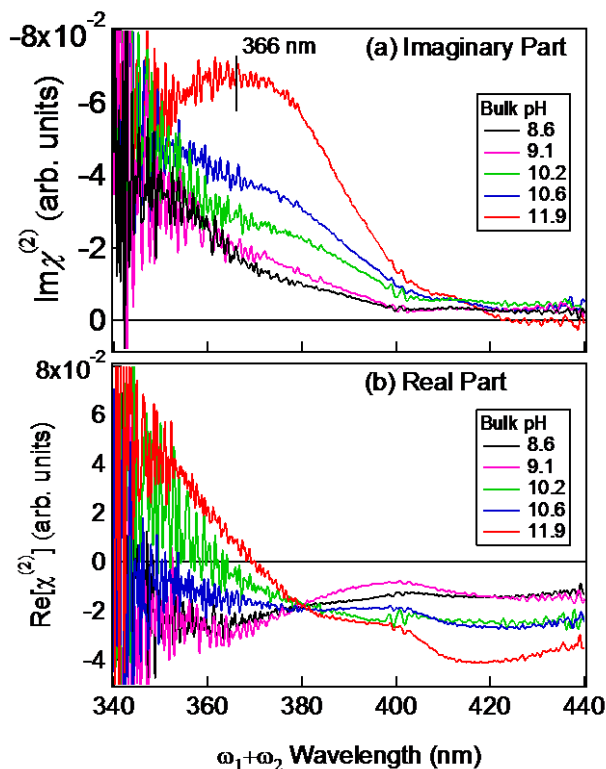


Fig. 3 (a) Imaginary and (b) real parts of the $\chi^{(2)}$ spectra of the pH indicator at the DPPG/water interface. Black, pink, green, blue, and red lines represent spectra obtained at bulk pH 8.6, 9.1, 10.2, 10.6, and 11.9, respectively.

Orientational Distribution of Molecules at the Air/Water Interface Determined by Polarization-Sensitive Second Harmonic Generation and Linear Reflection

Achintya Kundu, Shoichi Yamaguchi, Tahei Tahara

Molecular Spectroscopy Laboratory, RIKEN

Molecules adsorbed at a liquid interface can have specific orientation because of anisotropy along the interface normal. This specific orientation is chemically and biologically very important, because it makes the reaction at a liquid interface different from that in the bulk and because biological interfaces cannot show any physiological functions without specific orientation of adsorbed molecules. The orientation of a molecule at a liquid interface is governed by the interaction between the solute molecule and surrounding solvent molecules, which is a very complicated many-body problem. For example, the hydrophobic and hydrophilic functional groups of interfacial molecules point upward to the air and downward to the bulk water, respectively, which results in the orientational distribution with a finite width.¹ However, the determination of the orientational distribution of molecules at liquid interfaces is technically very difficult. Many groups applied polarization-sensitive second harmonic generation (SHG) to molecules at liquid interfaces,² but SHG cannot provide sufficient information to determine the orientational distribution. Here, we demonstrate that a combination of simple optical methods, i.e., polarization-sensitive SHG and linear reflection (LR), allows us to determine the orientational distribution functions of surface-active molecules at the air/water interface.³

We choose coumarin 110 (C110, Figure 1a), *p*-nitroaniline (PNA, Figure 1b), and *N,N*-diethyl-*p*-nitroaniline (DEPNA, Figure 1c) as surface-active molecules. DEPNA is a typical surface-active solute molecule with hydrophilic and hydrophobic terminal functional groups. PNA has surface activity despite its two hydrophilic terminal functional groups. C110 has a more complicated structure and less symmetry than the other two molecules. Because of these different characteristics, these three surface-active molecules provide prototypical cases for the experimental examination of the orientational distribution functions at the air/water interface.

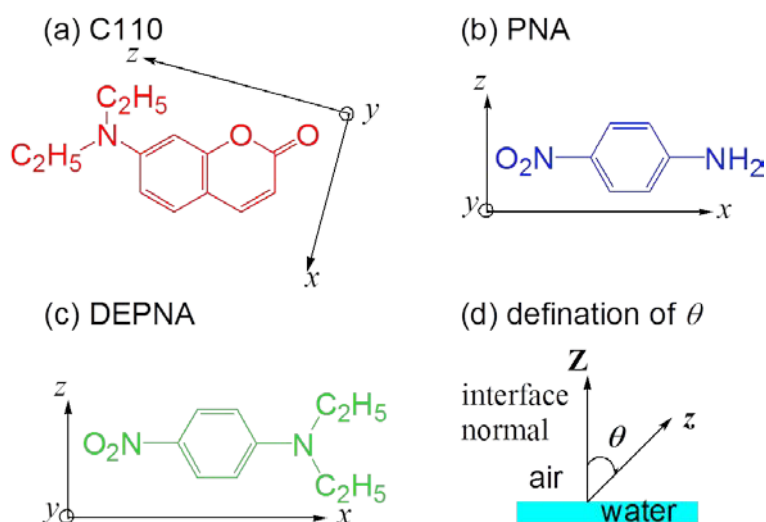


Fig. 1 Molecular structure of (a) C110, (b) PNA, and (c) DEPNA with the definitions of the molecular axes. (d) Definition of the tilt angle (θ) between the transition dipole (molecular z axis) and the interface normal (laboratory Z axis).

The orientation is parameterized by the tilt angle θ of the $S_x \leftarrow S_0$ electronic transition dipole moment of each surface-active molecule with respect to the interface normal, as depicted in Figure 1d. Polarization-sensitive SHG and LR measurements were done to study the orientational distribution of surface active molecules at the air/water interface. In polarization-sensitive SHG measurements, SHG intensity was measured as a function of an input polarization angle, which allowed us to determine the tensor elements of the second-order nonlinear optical susceptibility of the interfacial molecules. Similarly, LR measurements allowed us to determine the tensor elements of the linear optical

susceptibility of the interfacial molecules when the contribution from the bulk is negligible. From the tensor elements of the linear and the nonlinear optical susceptibilities, we successfully determined the ensemble average and the standard deviation of the tilt angle of the molecule at the air/water interface under the assumption of a modified Gaussian function. The orientational distribution functions of the surface-active molecules at the air/water interface were obtained from the ensemble average and standard deviation. Figure 2 shows the orientational distribution functions of C110, PNA, and DEPNA. These orientational distribution functions are so broad with a standard deviation ranging from 16° to 21° that it cannot be approximated by the δ -function.

The orientational distribution of PNA is substantially broader than DEPNA and C110. In the case of PNA, the two terminal functional groups are both hydrophilic, and the surface activity of PNA is attributed to the hydrophobicity of the phenyl ring. Thus, either terminal group can be an “anchor” for the adsorption at the interface, which makes the orientation somewhat unstable and results in a broader distribution with the up and down alignments similarly populated. In contrast, DEPNA and C110 are typical surface active molecules having a pair of hydrophilic and hydrophobic terminal groups. Thus, only the hydrophilic terminal group can act as an anchor, which makes up alignment stable and leads to a narrower distribution. The present study allows us to elucidate how the orientational distribution at the air/water interface is controlled by the position and hydrophilicity/hydrophobicity of the functional group of the solute molecule.

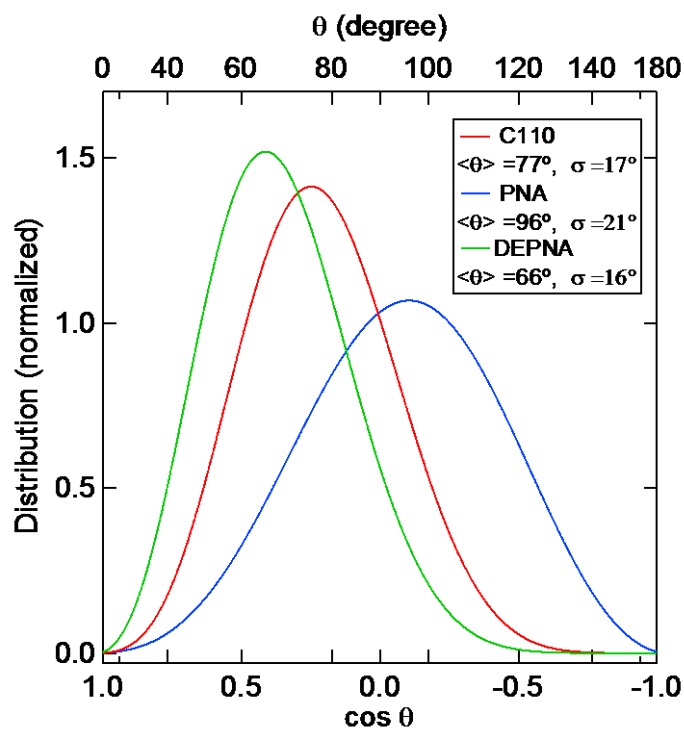


Fig. 2 Orientational distribution functions for C110 (red), DEPNA (green), and PNA (blue) at the air/water interface.

Reference

- (1) Rao, Y.; Hong, S.-Y.; Turro, N. J.; Eisenthal, K. B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11678.
- (2) Ding, B.; Chen, Z. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2545.
- (3) Kundu, A.; Watanabe, H.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8887.

空気／ベンゼン界面における振動和周波発生機構の解明

松崎 維信^{1,2}、二本柳 聡史¹、山口 祥一¹、永田 敬²、田原 太平¹

理研・田原分子分光¹、東大院・理²

二次の非線形光学過程である振動和周波発生（VSFG）は界面選択的な振動分光法として有力な手法であり、近年、様々な界面の測定へと応用されている。VSFG の界面選択性は、電気双極子近似のもとでは反転対称性の破れている界面領域でのみ VSFG が起こるという性質に起因する。一方で、空気／ベンゼン界面のように界面を構成する分子自身が反転対称性を持っている場合には、界面においてさえも反転対称性は保持されたままであり、通常用いられている電気双極子近似に基づく理論によると VSFG は起こらないはずである。ところが、実際には空気／ベンゼン界面でも VSFG が起こることが知られており[1]、この界面においてどのようにして VSFG が起こるのか、その機構が十分に理解されていない状況であった。そこで本研究では、ヘテロダイン検出振動和周波発生（HD-VSFG）分光法[2]を用いて、空気／ベンゼン界面における VSFG の機構について詳細な解析を行った。

空気／ベンゼン界面において HD-VSFG の測定を SSP、SPS、PSS、PPP という4種類の偏光配置（3つの文字は順に和周波光、可視光、および赤外光の偏光を表す）で行ったところ、図1(a)-(d)に示すようなスペクトルが得られた。測定に用いる偏光配置に依存して、大きく異なるスペクトルが得られていることが分かる。それぞれの偏光配置で観測されたバンドの帰属を行うために、各々のバンドのピーク波数をバルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトル（図1(e)と(f)）と比較した。一部のバンドは波数が IR スペクトルとよく一致したことから、バルク液体ベンゼンの IR 活性モードに帰属した。それ以外のバンドに関しては、バルク液体ベンゼンのスペクトルとは波数が一致しなかったが、液体だけでなく気体のベンゼンのスペクトル[3, 4]とも波数の比較を行ったところ

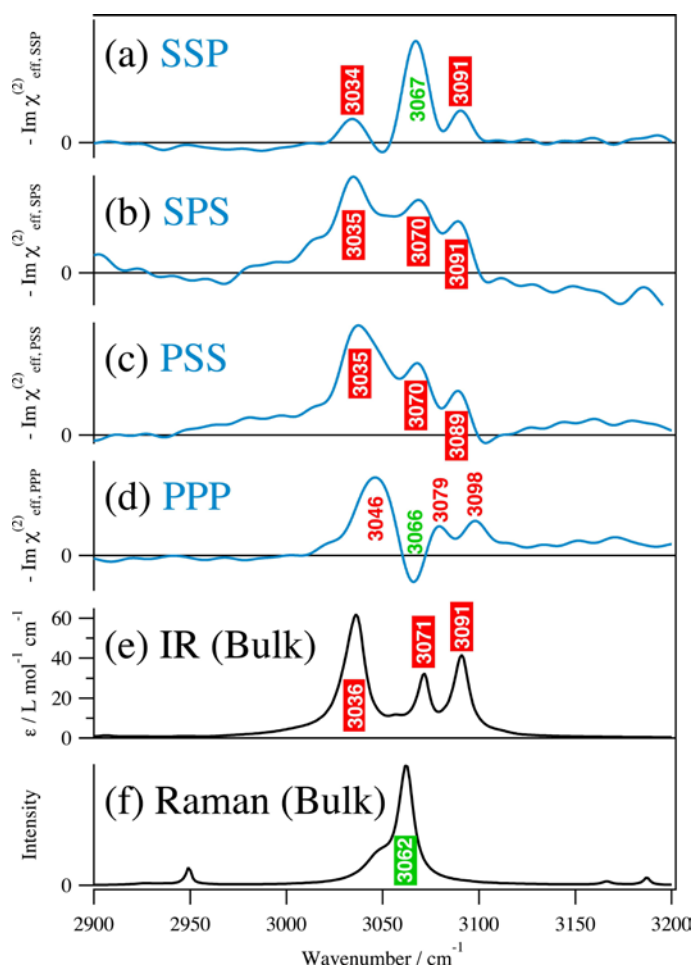


図1. 空気／ベンゼン界面のHD-VSFG スペクトル（青線）と、バルク液体ベンゼンの IR およびラマンスペクトル（黒線）。ピーク波数の色は**界面ベンゼンの IR 活性モード**、**界面ベンゼンのラマン活性モード**、**バルク液体ベンゼンの IR 活性モード**、および**バルク液体ベンゼンのラマン活性モード**に対応する。

る、これらのバンドは液体・気体での対応するバンドのちょうど中間の波数を持つことが分かった。したがって、これらのバンドは空気／ベンゼン界面に存在するベンゼン分子の IR およびラマン活性モードに帰属される。以上の帰属に基づき、各々の偏光配置において実験的に観測された振動モードをまとめたのが表 1(a)である。

HD-VSFG による実験結果より、空気／ベンゼン界面における VSFG には界面の分子以外にバルクの分子も寄与していることが明らかとなった。電気双極子近似の範囲内では界面の分子のみが VSFG に寄与することができるため、バルクの分子の寄与があるということは電気双極子近似では無視されているより高次の寄与、例えば電気四極子の寄与があることを示唆している。実際、界面には屈折率の不連続な変化のために大きな電場勾配が存在しており、電気四極子が無視できない大きさの寄与をすることが十分に考えられる。そこで、電気四極子の寄与を含むような拡張された VSFG の機構[5]を考え、SSP、SPS、PSS、PPP のそれぞれの偏光配置においてどのような振動モードが活性になるかという選択律の導出を理論的に行った。表 1(b)にそのようにして得られた結果が示されている。

表1(a)の実験結果と表1(b)の電気四極子の寄与を考慮して理論的に導出された選択律を比較すると、両者はよく一致していることが分かる。例えば、PSSでは理論によるとバルク液体ベンゼンのIR活性モードのみが活性となっているが、実際に実験でもそのような振動モードのみが観測されている。また、界面ベンゼンのラマン活性モードはSSPとPPPでのみ活性であると理論的に予測されているが、これも実験結果と一致している。このように、電気四極子の寄与を考慮することで実験結果をきれいに矛盾なく説明できることから、空気／ベンゼン界面におけるVSFGは電気四極子の寄与によって引き起こされていると考えられる。

表 1. 各々の偏光配置において、(a)実験的に観測された振動モード、および(b)電気四極子の寄与がある場合に活性になると理論的に予測される振動モード

(a)	Interface		Bulk	
	IR	Raman	IR	Raman
SSP		○	●	
SPS			●	
PSS			●	
PPP	○	○		

(b)	Interface		Bulk	
	IR	Raman	IR	Raman
SSP	×	○	●	×
SPS	○	×	●	×
PSS	×	×	●	×
PPP	○	○	●	×

【参考文献】

- [1] E. L. Hommel, and H. C. Allen, *Analyst* **128** (6), 750 (2003).
- [2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130** (20), 204704 (2009).
- [3] S. N. Thakur, L. Goodman, and A. G. Ozkabak, *J. Chem. Phys.* **84** (12), 6642 (1986).
- [4] R. H. Page, Y. R. Shen, and Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **88** (9), 5362 (1988).
- [5] S. Yamaguchi, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **134** (18), 184705 (2011).

フェムト秒発光分光による銅(I)錯体の 光誘起構造変化における置換基依存性の研究

岩村宗高、竹内佐年、田原太平

理研・田原分子分光研究室

1 価の銅イオンに 2 つのフェナントロリン分子が配位したビスフェナントロリン銅(I)錯体は、可視域に金属から配位子への電荷移動 (MLCT) 遷移に帰属される強い吸収と

発光を示す。このような光化学的性質から、これらの錯体は光触媒や太陽電池の増感剤などの応用面で注目されている。一方、基礎的見地からは、これらの錯体の励起状態で起こると考えられている構造変化に興味を持たれている (図 1)。例えば代表的な分子である $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen = 2, 9-dimethyl-1,10-phenanthroline) の場合、基底状態では配位子間の立体障害の小さい正四面体型の配位構造 (2 つの配位子面が直交) をとる。これに対し、MLCT 状態では銅の酸化状態が 1 価から 2 価に変化するため、銅(II)錯体に多く見られる平面型配位構造に向かって構造変形が起こると考えられている。我々は以前、この銅(I)錯体の最低励起 MLCT 状態 (S_1 状態) のダイナミクスをフェムト秒発光分光により研究し、発光スペクトル形状の顕著な変化やその時定数の溶媒粘度依存性から、 S_1 状態において約 0.7 ps の時定数で構造変形が起こると結論した。

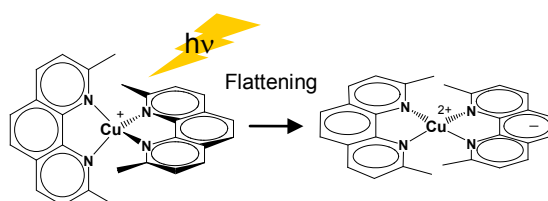


Figure 1. Photoinduced flattening distortion of $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$

ビスフェナントロリン銅(I)錯体の吸収、発光スペクトルは、フェナントロリン配位子の 2,9 位に導入された置換基によって大きく変化することが知られている。これは、基底状態あるいは励起状態の錯体の構造が、置換基によって異なるためであると考えられている。そこで我々は、構造変化に伴う発光ダイナミクスが置換基によってどのように変化するかという興味から、置換基をフェニル ($[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$)、メチル ($[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$)、水素 ($[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$) と系統的に変化させた銅(I)錯体に対するフェムト秒～ピコ秒発光分光を行なった。

実験ではフェムト秒蛍光アップコンバージョン法とピコ秒ストリークカメラによる測定を行い、フェムト秒～ピコ秒領域の時間分解発光データを得た。3 つの錯体のすべてで、500 nm 周辺に時定数 150 fs 以下で減衰する強い発光帯が観測された(発光帯①)。これに続き、600 nm~700 nm 領域に数百 fs~1 ps の寿命を持ち、発光帯①に比べて弱い発光が観測された(発光帯②)。さらに $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ では、発光帯②の減衰に対応して新しい発光帯が等発光点を示しながら長波長側に立ち上がり、寿命 10 ps 程度で減衰することが観測された(発光帯③)。これらの時間分解発光データの定量的なフィッティング解析を行い、成分ごとの時間分解発光スペクトルおよび発光の振動子強度を求めた (図 2)。この結果にもとづき、発光帯①、②および③を構造変化前の S_2 発光、 S_1 発光、構造変化後の S_1 発光に帰属した。すなわち、②から③への発光スベ

クトルの変化が励起一重項における構造変化に対応すると考えた。

置換基の違いによる変化に注目すると、発光帯②の寿命(構造変化の時定数)は、 $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ で 200 fs、 $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ で 660 fs、 $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ で 920 fs と、2,9 位の置換基が大きくなるほど長くなる傾向が見られた。これは、配位子間の立体障害が大きくなるに従って、構造変化の速度が遅くなることを示唆している。観測された構造変化速度の置換基依存性について、置換基自身の回転と錯体の構造変化を表す核座標からなる 2 次元ポテンシャルエネルギー曲面を用いて考察し、置換基自身の回転により立体障害が小さくなる配置をとるときに構造変化が進むという機構を提案した。

[1] Iwamura, M.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5248.

[2] Iwamura, M.; Watanabe, H.; Ishii, K.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7728.

[3] Iwamura, M.; Takeuchi, S.; Tahara, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 4143.

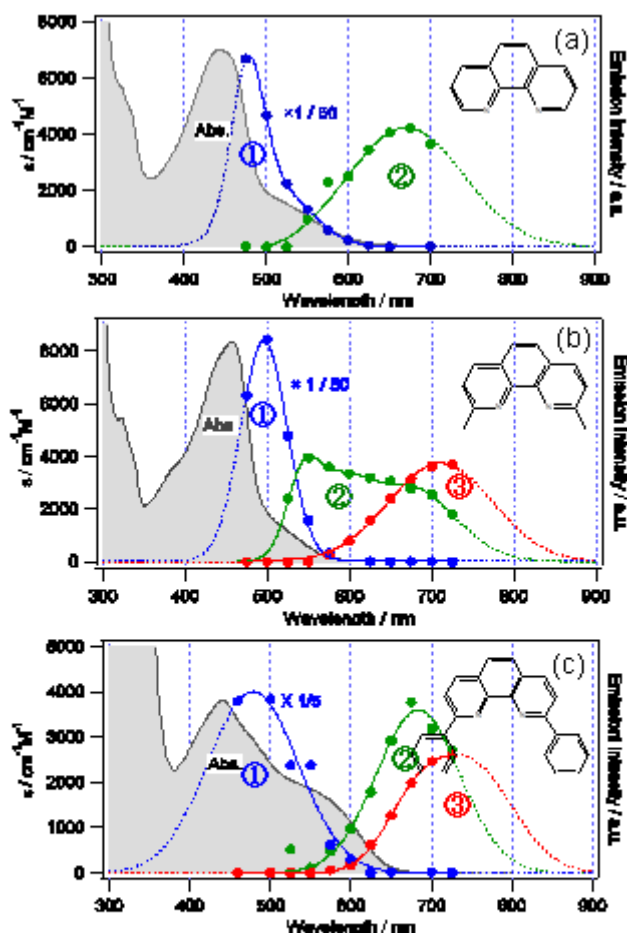


Figure 2. Fluorescence spectra of the transients observed in the up-conversion experiments of $[\text{Cu}(\text{phen})_2]^+$ (a), $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (b) and $[\text{Cu}(\text{dpphen})_2]^+$ (c) in CH_2Cl_2 . The absorption spectra are also shown for comparison. Curves on the plots represent the fits to the fluorescence spectra using single or multi peak Gaussian line shape functions.

フェムト秒時間分解分光によるセンサーロドプシンI の励起状態ダイナミクスの観測

Zhengrong Wei、竹内佐年、田原太平

理研・田原分子分光研究室

センサーロドプシン I (SRI) は古細菌の光照射に対する遊泳パターンの変化 (走光性) をつかさどる光受容タンパク質の一種として知られる。このタンパク質では、内部に埋め込まれた発色団分子レチナールが光を吸収して *trans* - *cis* 異性化を起こし、それをトリガーとしていくつかの中間体を経由する光サイクルを開始し、機能発現へとつながっている。特に *Salinibacter ruber* に由来する SRI タンパク質 (*SrSRI*) は従来の *HsSRI* に比べて様々な実験条件に対する高い安定性を示す[1]。このため、分光実験による分子機構の研究が進み、これまでに塩化物イオンが発色団の β -ionone 環の近傍に保持されていることが報告されている[2]。さらに、光サイクルの中でもナノ秒以降の時間領域に観測される K や M 中間体に関しては寿命や詳細な構造情報が得られつつある。それに対し、発色団が光を吸収した直後の励起状態は光サイクルの駆動源であるが、そのダイナミクスや中間体を生じる機構には未だ不明な点が多く残されている。そこで我々はフェムト秒吸収および蛍光分光を用いて *SrSRI* タンパク質の初期ダイナミクスの観測を行い、励起状態から (基底状態) 中間体が生じる経路について考察した[3]。

塩化物イオンを含む *SrSRI* を 560 nm で光励起した場合のフェムト秒過渡吸収スペクトルを図 1 に示す。このデータから分かるように、光励起の直後には元の基底状態分子の退色 (590 nm) と最低励起一重項 (S_1) 状態からの誘導放出 (690 nm) が負の信号として観測される。また、 S_1 状態の吸収が 470 nm 付近に正の信号として観測される。このスペクトル形状は時間とともに変化する。1 ps 後には J 中間体の吸収バンドが 650 nm 付近に立ち上がってくる。さらにこのバンドは 10 ps にかけて短波長シフトし、620 nm のバンドへと変わる。これは J 中間体から K_{618} 中間体が生成されることを示している。波長 470 nm および 650 nm で観測された信号の時間変化をフィッティング解析した結果、いずれも 4 つの特徴的な時定数成分 (54 fs, 640 fs/1.8 ps, 2.5 ps, ∞) でよく再現されることが分かった。この結果より、まず光励起で生じたフランク・コン

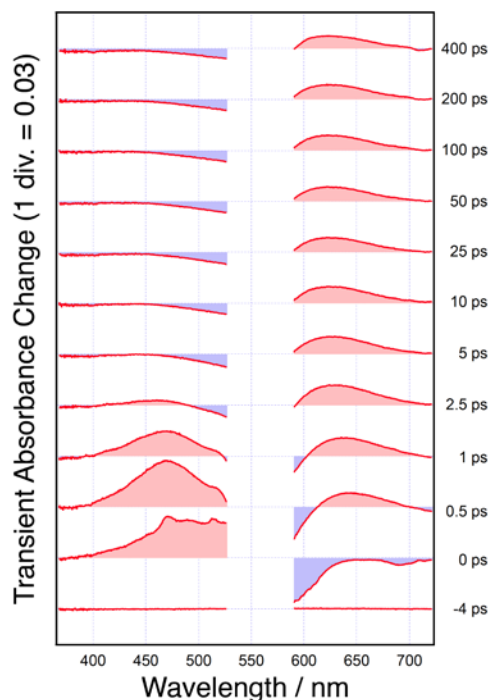
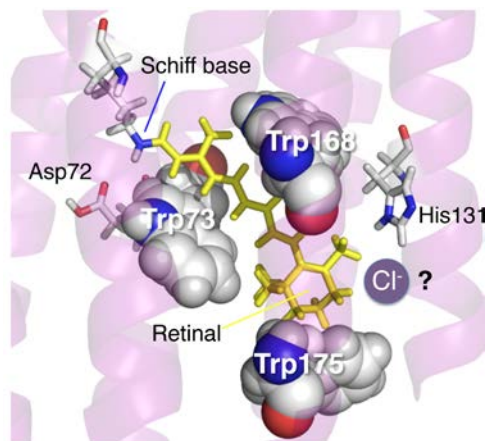


Figure 1. Femtosecond time-resolved absorption spectra of *SrSRI* with Cl^- measured with 560-nm excitation.

ドン状態分子が 54 fs で反応性 (S_1^r) および非反応性 (S_1^{nr}) の励起分子に分岐し、次いで、反応性分子は 640 fs で J 中間体へ、さらに 2.5 ps で K 中間体へと変わると結論した。一方、非反応性の分子は 1.8 ps で元の基底状態分子へと内部転換すると考えた (図 2)。

この緩和スキームの妥当性を実験的に確認するために、励起状態のみに由来する蛍光信号をフェムト秒の時間分解能で測定し、励起状態のダイナミクスをより直接的に観測した。カーゲート法を用いて測定したフェムト秒時間分解蛍光スペクトルを 630–770 nm の波長領域で積算し、その強度を遅延時間に対してプロットした結果を図 3 に示す。信号雑音比は限られているが、このデータから蛍光信号が 2 成分で減衰することは明らかであり、実験結果は 0.5 ps および 3 ps の時定数成分で再現された。この 2 つの時定数は S_1^r および S_1^{nr} の寿命とそれぞれ同程度であり、蛍光信号と図 2 の緩和スキームはよく対応するといえる。さらに重要な点は、J 中間体の生成時間 (640 fs) よりも長い時定数の蛍光成分 (3 ps) が観測されることである。このことは、J 中間体を生じる反応性の S_1 状態 (S_1^r) だけでなく、蛍光を発するが中間体の生成には寄与しない非反応性の S_1 状態 (S_1^{nr}) も同時に生じていること、すなわち、フランク・コンドン状態から S_1^r と S_1^{nr} への分岐が励起状態で起こっていることを実験的に示している。

以上の *SrSRI* タンパク質についてのフェムト秒吸収・蛍光分光により、光励起直後に反応性および非反応性の S_1 状態への分岐、さらに S_1^r 状態から J および K 中間体の生成に至るダイナミクスを明らかにすることができた。

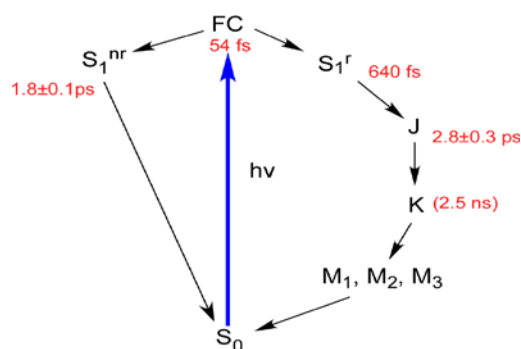


Figure 2. The proposed relaxation scheme of *SrSRI* with Cl^- .

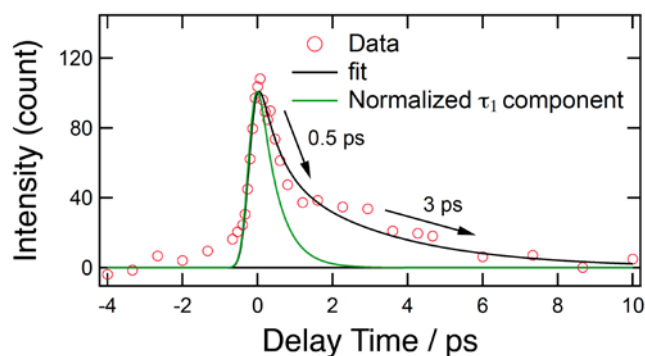


Figure 3. Temporal behavior of the Kerr-gated fluorescence intensity of *SrSRI* obtained by spectral integration from 630 to 770 nm.

- [1] Kitajima-Ihara, T.; Furutani, Y.; Suzuki, D.; Ihara, K.; Kandori, H.; Homma, M.; Sudo, Y., *J. Biol. Chem.* **2008**, 283, 23533.
- [2] Suzuki, D.; Furutani, Y.; Inoue, K.; Kikukawa, T.; Sakai, M.; Fujii, M.; Kandori, H.; Homma, M.; Sudo, Y., *J. Mol. Biol.* **2009**, 392, 48.
- [3] Sudo, Y.; Mizuno, M.; Wei, Z.; Takeuchi, S.; Tahara, T.; Mizutani, Y., *J. Phys. Chem. B*, **2014**, 118, 1510.

フェムト秒過渡吸収測定にもとづくBLUFタンパク質の活性化機構の検討

藤澤知績¹, 竹内佐年¹, 増田真二², 田原太平¹

理研・田原分子分光¹, 東工大・バイオ研究基盤支援総合セ²

BLUF(Blue Light sensing Using FAD)タンパク質はバクテリアに広く分布した青色光センサーであり、バクテリアが光を感知して光合成効率やバイオフィーム形成を調整する際の最初の役割を担う。BLUFタンパク質はフラビン色素のFAD(flavin adenine dinucleotide)色素を内包している。FADが光を吸収すると、FADの光反応がタンパク質構造変化を誘起して(タンパク質活性化)、タンパク質は光感知のシグナルを伝達する。シグナル伝達が可能になった活性化状態では、光感知前の暗状態に比べてFADの吸収スペクトルに10nm程度のレッドシフトが観測されるのが特徴である。

BLUFタンパク質の活性化状態にみられる吸収スペクトルのレッドシフトは、活性化状態の生成がFAD自体の化学変化ではなく、FAD周りの水素結合の変化によって起こることを意味する。しかし、実際にどのような水素結合の変化が起こっているのかが明らかではない。X線結晶構造回折で水素の位置を決定することが難しいからである。また、タンパク質活性化のプロセスには2種類の報告されており、BLUFタンパク質の活性化機構の解明には異なる活性化プロセスの原因を理解する必要があると同時に、FADまわりの水素結合に鋭敏な観測量に基づいた研究が必要になる。本研究ではBLUFタンパク質の活性化機構の解明を目的として、新たにBLUFタンパク質PapB(紅色細菌*Rhodopseudomonas palustris*由来)の活性化プロセスをフェムト秒過渡吸収法で調べた。

図1は450nmでPapBを励起した後の過渡吸収スペクトルである(時間分解能:0.1ps)。測定において、試料濃度は約0.3mM(Trisバッファー、pH 8.0)に調整し、長寿命の活性化状態の蓄積を避けるため十分に速い速度で試料をフローした。

光励起直後に現れるスペクトル(赤)は第一励起状態(S_1 状態)に由来し、長波長領域(600-750nm)の励起状態吸収に加えて、暗状態のブリーチ(~450nm)と S_1 状態からの誘導放出(~550nm)による負のバンドが観測される。 S_1 状態の減衰に伴って、600nm付近に反応中間体の生成による吸収バンド(青)が現れた後、最終的に長寿命の分散型のスペクトル(緑)が残る。このスペクトル形状は吸収スペクトルのレッドシフトによるものであり、活性化状態に帰属できる。

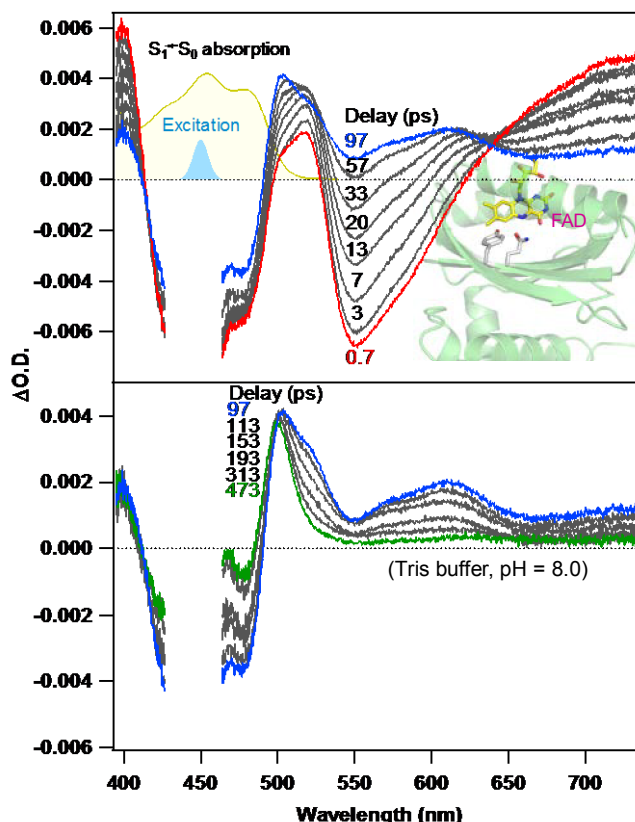


Figure 1. Transient absorption spectra of PapB

図 2 は特異値分解を利用して行った遅延時間 73ps でのスペクトル分割の例である。図 2 と同様に、どの遅延時間においても過渡吸収スペクトルは S_1 状態、反応中間体、および活性化状態の 3 つのスペクトルで構成することができ、得られたスペクトル形状から反応中間体は FADH ラジカル($FADH\cdot$)に同定された。このことは、PapB の光活性化において発色団 FAD にプロトン共役電子移動が起こることを意味する。

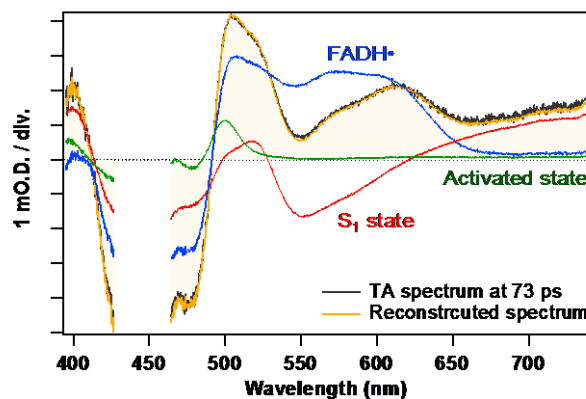


Figure 2. Decomposition of transient absorption spectrum

スペクトル分割から得られた S_1 状態、 $FADH\cdot$ および活性化状態の時間プロファイル(軽水および重水中)を図 3A に示す。これまで BLUF タンパク質の光活性化過程には、 $FADH\cdot$ を経由する活性化($FADH\cdot \rightarrow$ 活性化)と S_1 状態から直接に活性化($S_1 \rightarrow$ 活性化)する 2 種類のプロセスが報告されており、前者はプロトン移動、後者には電子移動が重要となると考えられてきた[1,2]。PapB の活性化状態の生成速度には顕著な重水素置換効果が現れており、これは PapB の光活性化にプロトン移動が関与することを示している。

PapB の S_1 状態は 2 段階で減衰するため、PapB の反応プロセスの解析には $FADH\cdot \rightarrow$ 活性化に基づいた 2 状態モデル(図 3B)を用いた。 $FADH\cdot$ を生成して活性化する状態($a\%$)と $FADH\cdot$ を生成せずに暗状態に戻る状態($b\%$)を考慮した 2 状態反応モデルは、PapB の光反応プロセスをよく再現できる(図 3A)。 $FADH\cdot$ の生成が PapB の活性化には重要であり、タンパク質構造が揺らぐ中で $FADH\cdot$ の生成が可能な水素結合状態が実現できたタンパク質が活性化されると考えられる。

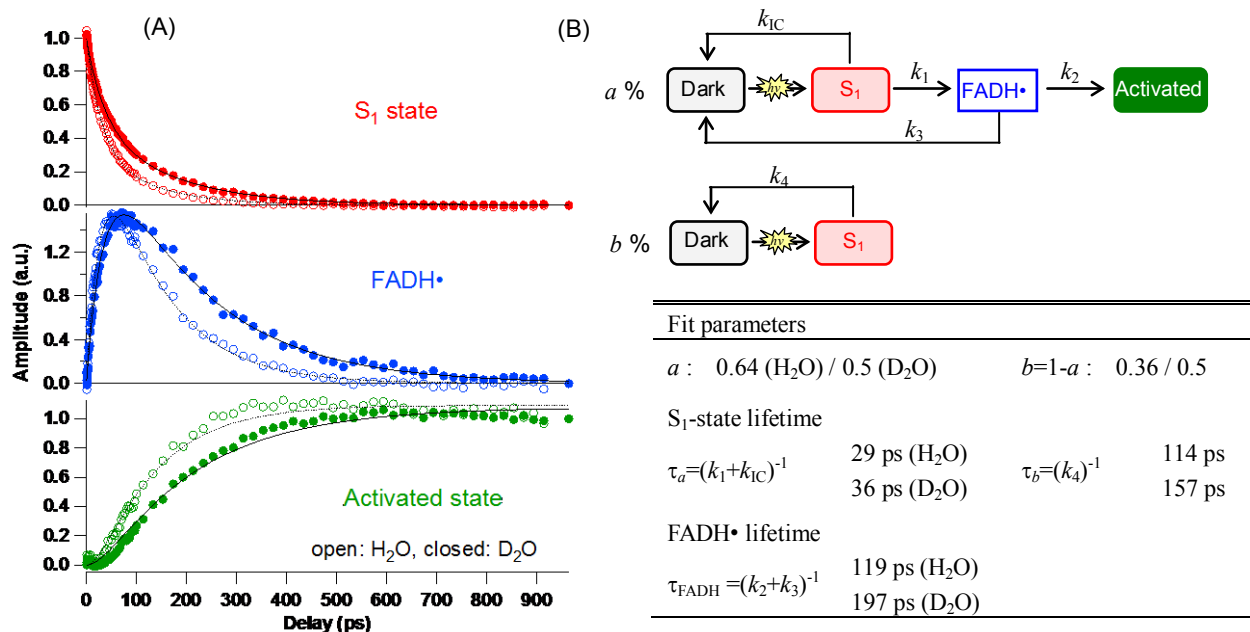


Figure 3. Kinetic analysis of PapB. (A): Temporal profiles ($\circ$ in H₂O, $\bullet$ in D₂O) of S_1 state, $FADH\cdot$ and activated state with the fitting curves based on the reaction model (B). Fit parameters are listed on the table.

- [1] M. Gauden et al. *Biochemistry*, **2005**, *44*, 3653; V. Dragnea et al. *Biochemistry* **2005**, *44*, 15978.
 [2] M. Gauden et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 10895.

三配位構造を有した銅一価チオレート錯体の合成とその光特性

大澤 正久, 田原 太平

理研・田原分子分光

金属イオンと有機配位子が結びついたハイブリッド化合物である金属錯体は、有機化合物や金属イオンのみでは持ち得ない新たな光機能を有する。またその多くは固体状態で“安定”であるため、発光材料としても有望であり、例えばイリジウム(III)錯体は有機 EL のリン光型材料として実用化されている。我々は希少金属のためコストがかさむ高価なイリジウム(III)錯体をより安価な金属に置き換えるため、遅延蛍光性銅(I)錯体の開発を行ってきた[1]。イリジウム錯体はその重原子効果を最大限利用することで EL デバイスの中で再結合によって生成する 25% の一重項励起子を三重項励起状態に集めることが可能となり(図 1、左)、その内部量子収率はほぼ 100% に達する。一方、遅延蛍光型銅(I)錯体では励起一重項状態と三重項状態のエネルギー差が極めて小さいため、室温付近では三重項状態に集まった励起子を一重項状態に熱励起することができ、これが遅延蛍光を発生することになる。この場合も原理的にはイリジウムと同等の 100% の内部量子収率が期待できる(図 1、右)。

遅延蛍光性銅(I)錯体の分子設計指針は、これまで多くの場合、いわゆる“金属から配位子への電子移動 (MLCT)”に基づいていた。今回チオレート配位子を用いることで、“配位子→配位子遷移 (LLCT)”を発光オリジンとする高効率遅延蛍光を示す銅一価錯体(図 2 中の錯体 **1** と **2**)の合成に成功し、その発光特性を検討した[2]。

この錯体の特徴は、三配位構造を有していることにある。単結晶 X 線構造解析から、銅(I)と、2 つのリン及び硫黄原子とのなす角の和は 359.6° であることが判明し、その平面性は支持された。この平面構造により銅一価錯体(d^{10} 金属)特有の励起状態を失活させ発光特性を低下させるヤーン・テラー効果を防ぐことが可能となり、高い発光効率が見込まれる。

図 3 に錯体 **1** と **2** の固体状態での発光スペクトル(室温と 77 K)を示す。どちらの錯体からも室温で

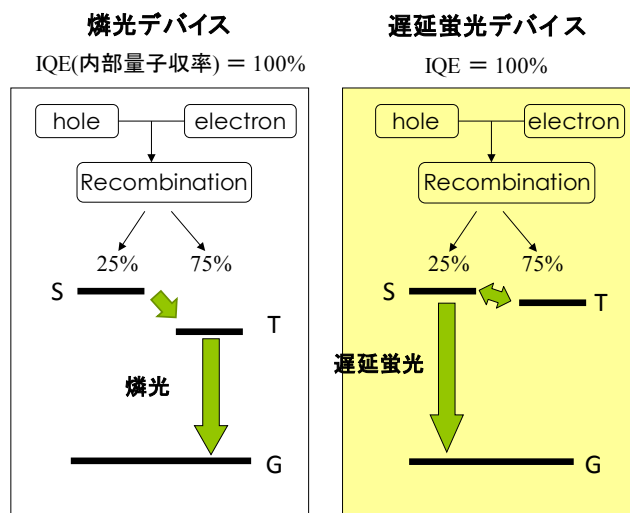


図 1. リン光型及び遅延蛍光型デバイス。

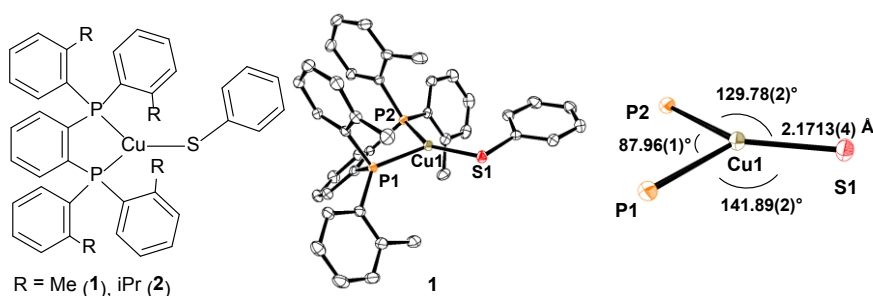


図 2. 銅(I)チオレート錯体の構造。

強い青緑色の発光が観測された。発光極大はそれぞれ 488, 500 nm であった。また室温での絶対量子収率は双方ともほぼ 1 であることが判明し、錯体 1 と 2 の高い発光効率が示された。77 K において、1) 発光極大が長波長化すること、2) 絶対量子収率は室温と同様にほぼ 1 であること、以上の結果は室温での発光が遅延蛍光であることを示唆している。さらに錯体 1 と 2 の発光寿命の温度依存性の測定結果から、それぞれの励起一重項状態と三重項状態のエネルギー差は 690、630 cm^{-1} と見積もられ、遅延蛍光性を確認することができた。また励起状態の計算(TD DFT)より、その HOMO は主としてベンゼンチオレート部位に分布すること、LUMO は配位子の架橋フェニレン部位に分布していることが示され、目論み通り LLCT を発光オリジンとしていることを明らかにすることができた。

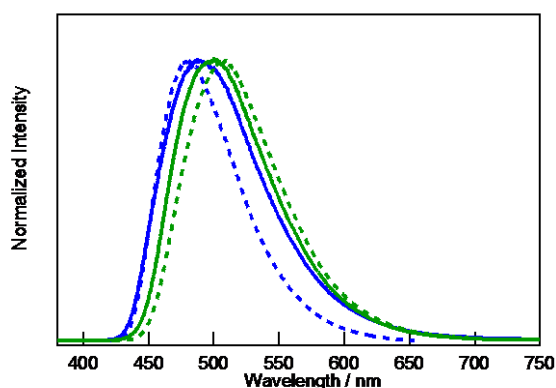


図 3. 錯体 1 と 2 の発光スペクトル。錯体 1 は青、錯体 2 は緑。実線は室温、破線は 77 K。

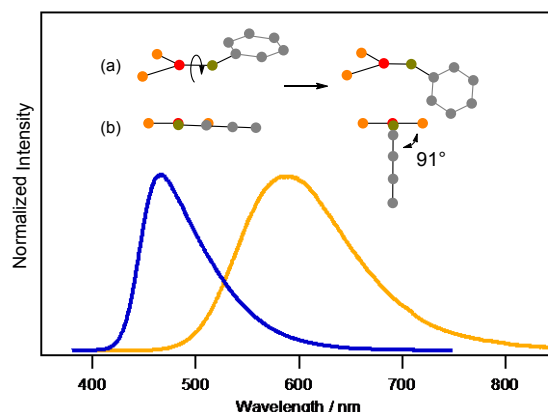


図 4. 錯体 1 の発光スペクトル(2-メチルテトラヒドロフラン中)。オレンジは室温、青は 77 K。(a)と(b)は励起状態での励起状態での構造変化(コア部分のみ)。

図 4 に溶液中の錯体 1 の発光スペクトルを示す。77 K (ガラス状態) では固体状態と同様、強い青緑色発光を示した。その絶対量子収率はほぼ 1 であり、また発光寿命も固体状態とよく一致することから励起状態の構造は X 線構造解析によって決定した三配位構造 (図 1) と考えられる。一方、室温まで温度を上げるとその発光色は青緑からオレンジ色へと変化した。発光極大が約 130 nm 長波長化したこと、発光量子収率が 0.25 と大幅に低下したこと、また発光寿命が 3 桁短くなったことから励起状態で構造変化が起きたことが長波化の原因と考えられる。励起状態の計算からは、ベンゼンチオレート配位子の硫黄—銅(I)原子を中心としたアリール基の 90°回転による構造変化が示唆された (図 4 a,b)。この構造から計算される励起一重項、三重項状態のエネルギーはそれぞれ、565、585 nm であり長波化を説明することができる。銅(I)側により大きな置換基(イソプロピル基)を導入した錯体 2 は 1 に比べそれほど大きな長波化を示さなかったこと (54 nm の長波化)は、中心金属周りの置換基による立体障害によりアリール基の回転が阻害されたためと合理的に考えることができる。またベンゼンチオレート配位子を持たない銅(I)三配位ハライド錯体では、発光の長波長化は観測されないことも“アリール基の回転に基づく発光色変化”を支持している。

【参考文献】

- [1] Hashimoto, M.; Igawa, S.; Yashima, M.; Kawata, I.; Hoshino, M.; Osawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10318. [2] Osawa, M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1801.

レプリカ交換分子動力学計算を用いた 糖鎖質量スペクトルの予測

李秀栄¹, 渡部茂久², 二島渉¹, 杉田有治¹

理研・杉田理論分子科学研究室¹, 中央大学・理工²

細胞表面には、種類や長さ、分岐構造の異なる多様な糖鎖が存在しており、様々な生命現象や疾患との関係が重要視されている。例えば、インフルエンザウィルスは細胞表面糖鎖の末端シアル酸を認識して浸食を行うことが知られている。疾患に特異的な糖鎖を正確に特定することが出来れば、新たなバイオマーカーの開発にも繋がる。しかし、糖鎖は高い構造柔軟性をもつ上、核酸やタンパク質と異なり多様な分岐構造をとっており、それらを正確に識別するのは極めて困難である。我々は、タンパク質の立体構造予測などで用いられてきたレプリカ交換分子動力学 (REMD) 法[1]を用いた糖鎖の立体構造予測に取り組んできた。この手法では、温度の異なる複数のレプリカ (系のコピー) の分子動力学計算を並列・独立に実行し、ある頻度で隣接する温度を交換することで、定温の分子動力学計算では実現できない広い構造空間の探索を可能とする。これまでこの方法を用いて、溶液中の糖鎖構造の柔軟性を分子シミュレーションで検証し、NMR実験と良く一致する結果を得た。[2, 3]

本研究では、分子の衝突断面積の違いを利用したイオンモビリティ質量分析 (Ion mobility mass spectrometry (IMMS)) に着目した。質量分析は、糖鎖構造解析でも広く用いられている。IMMS法は、従来の質量分析では不可能であった糖鎖異性体の分離を可能にするため、質量スペクトルを用いた糖鎖同定精度の飛躍的な向上が期待される。しかし、実験で観測されるドリフト時間から衝突断面積を求めるのは容易でなく、分離された異性体の同定は依然として困難である。そこで我々は、REMD計算を用いた糖鎖衝突断面積の予測法を新たに考案し、実験値が得られている複数のN型糖鎖異性体ペアに応用した。

質量分析に用いるサンプルはイオン化 ($[M + nH]^+$ ($n=1, 2$)) されている上、分析感度を高める目的で蛍光性をもつピリジルアミノ基 (PA) が導入されている。既存の力場をそのまま用いることが出来ないため、プロトン化した糖とピリジルアミノ (PA) 化した糖鎖誘導体の力場を新たに開発した。プロトンの付加位置は、モデル化合物の量子化学計算によりプロトン親和性を推定しN-アセチルグルコサミン (GlcNAc) のカルボニル酸素とした。力場パラメタは、既存のCHARMM力場を基に、量子化学計算の結果を再現する様に決定した。新たに作成した力場を用いて、最も基本的なN型複合型糖鎖に対して、ガラクトシル化及びプロトン化位置の異なる系8種類の糖鎖のREMD計算を行った。REMD計算は、温度範囲を300K~1058Kとして16レプリカを用いた。各レプリカ当り50ns (全800ns) の計算を行った。衝突断面積の計算にはMOBCALを用いた。[5]

図1に、8種類の糖鎖に対してREMD計算に基づき計算した衝突断面積を示す。1-6鎖の末端がガラクトース、7-8鎖の末端がマンノースである。図1左側に示す糖鎖構造は、G1(6)とG1(3)の2つの異性体ペアを示している。G1(6)は、末端ガラクトースがα1,6結合で付加されている構造であり、G1(3)は、末端ガラクトースがα1,3結合で付加されている構造である。図1右側のIMMS実験データは、イオン強度 (%) を縦軸、ドリフト時間 (ms) を横軸としたグラフであり、G1(3)とG1(6)の2つのピークが明確に分離されていることが確認できる。

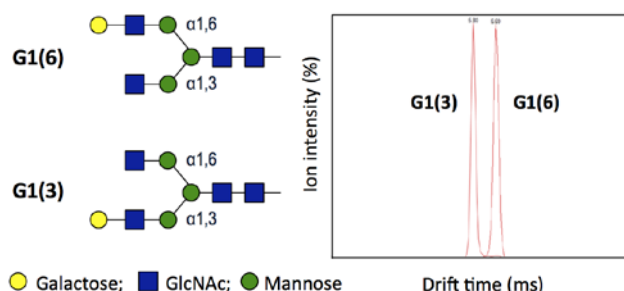


図1. IMMSを用いた糖鎖構造異性体ペアの分離。

図1に、8種類の糖鎖に対してREMD計算に基づき計算した衝突断面積を示す。1-6鎖の末端がガ

ラクトシル化された糖鎖 (G1(6), G2) はシャープなピークを与えるのに対して、そうでない糖鎖は広い分布を与える。前者の断面積は後者に比べて大きくなっており、実験結果と良く一致する結果が得られた。[4] 図2に、各糖鎖構造のクラスター解析から得られた代表構造を示す。G1(6)及びG2糖鎖では、1-6鎖が根元のキトビオース部分と強い水素結合を形成し、その結果、分子全体として「ロッド」様の構造をとっている。それ以外の糖鎖 (G0, G1(3)) では、キトビオース部分との強い水素結合相互作用は見られず、構造性が低く全体として「球状」の構造をとっている。柔軟性の高い1,6グリコシド結合鎖の長さが異性体分離の鍵となっていることがわかった。IMMSとREMD計算を組み合わせたアプローチは、異性体構造の明瞭な分離とともに、糖鎖の気相構造に対する新たな解析法をして期待される。

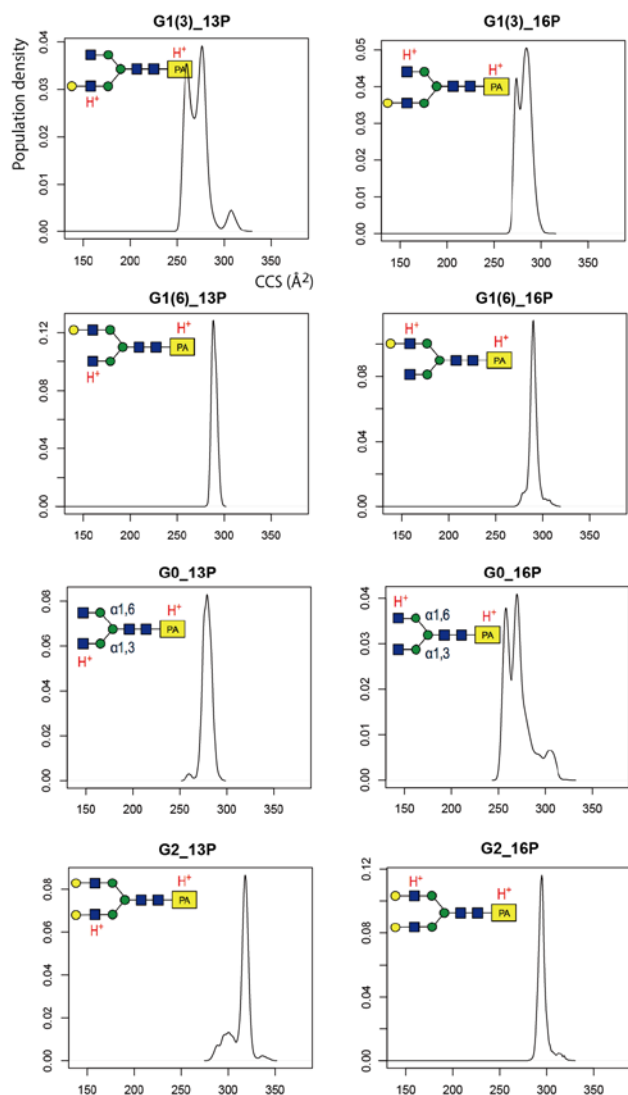


図2. REMD 計算から得られた衝突断面積分布。

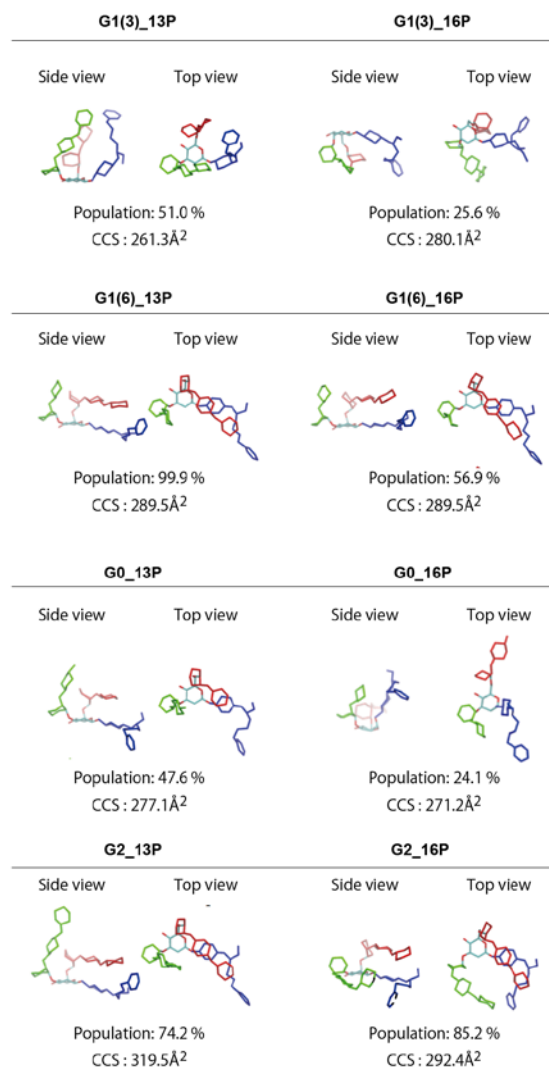


図3. クラスター解析から得られた各糖鎖の代表構造と存在確率。

【参考文献】

- [1] Sugita, Y and Okamoto, Y. *Chem. Phys.Lett.* **1999**, 314, 141. [2] Re, S. et al. *Biophys J. (Letter)* **2012**, 101, L44. [3] Nishima, W. et al. *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 8504. [4] Yamaguchi, Y. et al. *Rapid Commun. Mass Spectrom* **2012**, 26, 2877. [5] Mesleh, M. et al. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 968

分子動力学計算によるリン脂質膜界面の水分子配向解析

李秀榮, 二島渉, 杉田有治

理研・杉田理論分子科学研究室

脂質膜の構造や脂質界面の性質は、生体膜の様々な機能と密接に関係する。例えば、界面の水和環境は膜タンパク質のイオン透過や選択性に大きな影響を与えると考えられる。近年、界面分光の技術的な進歩に伴い、不均一かつ流動性の高い脂質膜界面に対して、界面選択的な情報を捉えることが可能になってきた。田原らは、ヘテロダイン振動和周波発生分光法を用いて、これまで捉えることの出来なかった脂質界面水の絶対配向を決定することに成功した。[1] 本研究では、全原子分子動力学計算を用いて、実験データとの比較検証のもとで、リン脂質界面の局所的な水和構造を分子レベルで明らかにした。

本研究では、両イオン性リン脂質 (POPC) 200分子からなる脂質二重膜 (単層あたり100個) について、常温常圧 (310K, 1atm) で100nsのMD計算を行った。脂質分子にはCHARMM36力場を、水分子にはTIP3Pモデルを用いた。MD計算はNAMDプログラムパッケージを用いて行った。

図1に、MD計算から求めたPOPC二重膜の脂質表面積 (Area per lipid) と電子密度プロファイルを示す。二重膜構造に関して、計算された脂質表面積の平均値 ($62.2 \text{ \AA}^2$) や膜厚 ($\sim 30 \text{ \AA}$) は、いずれも既に報告されている実験値や計算値と良く一致している。[2] 電子密度プロファイルは、膜中心から $\pm 20 \text{ \AA}$ 付近に最も電子数の多いリン酸のピークが見られる (図中の黒線)。リン酸のピークが見られる領域で、水分子密度はバルク層から膜中心へ向けて急激に減衰する (図中の青線)。脂質のリン酸、コリン、グリセロール部分の密度が水分子密度と重なっていることから、水分子は脂質ヘッド領域まで浸透していることがわかる。

水分子密度の減衰が始まる $z = \pm 30 \text{ \AA}$ より膜中心側にある水分子を界面水と考え、その配向を詳細に検討した。図2

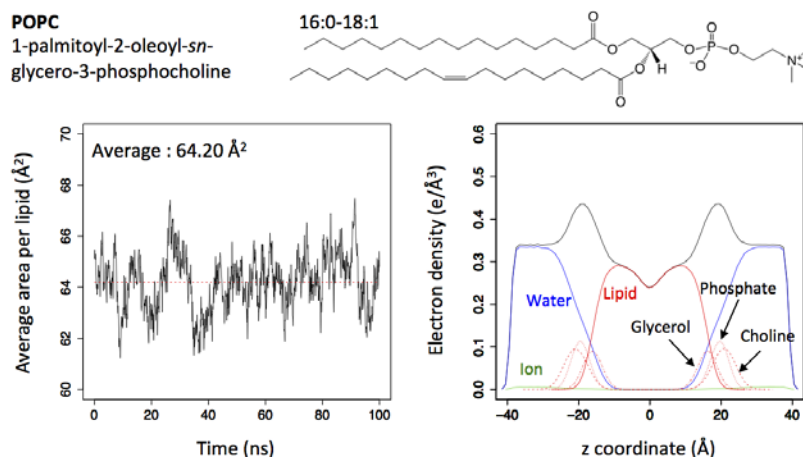


図1. MD 計算から得られた POPC 膜の脂質表面積と密度プロファイル。

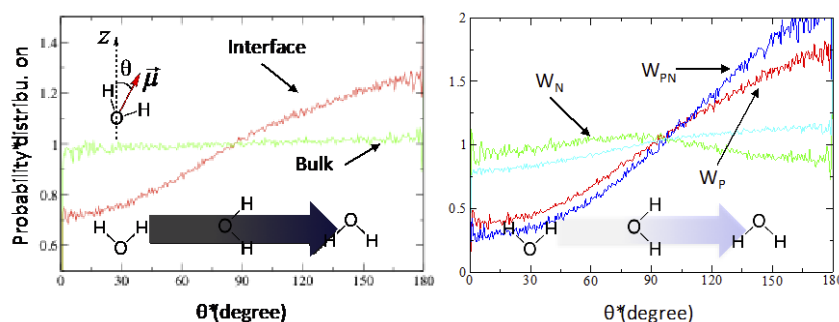


図2. MD 計算から得られた POPC 膜界面の水分子の配向構造。

メントと脂質膜の垂直軸（z軸）との間の角度分布を示す。水分子の配向に規則性がない（ランダムに配向している）場合に1の値をとるよう規格化した。バルク水と界面水に対して各々角度分布を計算した結果、界面領域では水分子の配向に偏りがあり、水分子は水素原子を界

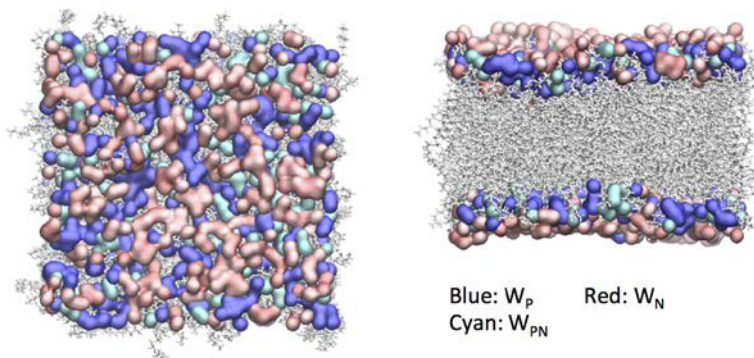


図3. MD計算のスナップショット。リン酸付近、コリン付近、両者の間にある水分子を、それぞれ青、シアン、赤色で表している。

面側へ向けて配向する傾向にあることがわかった（図2(a)）。界面水をさらにリン酸付近（ W_p ）、コリン付近（ W_n ）、及

び両者と間に存在する水分子（ W_{pn} ）に分類し同様の解析を行った結果、特異的な配向を示す水分子は主にリン酸付近に存在し、その傾向はリン酸周辺（ W_p ）で最も強く、リン酸とコリンの間（ W_{pn} ）でも配向に偏りがあることがわかった（図2(b)）。一方で、コリン付近の水分子（ W_n ）は、若干ではあるが、逆の配向（水素原子をバルク層側へ向けて配向）を示す。図3に、MD計算のスナップショットを示す。両イオン性POPC膜の界面で、3種の異なる配向特性をもつ水分子がパッチ状の水和層を形成していることが示唆される。この結果は、実験結果とも良く一致しており、今後、界面の水和環境が脂質の種類によってどのような変化を示すのか検討してゆく。

【参考文献】

[1] Mondal, J. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7842. [2] Janosi, L. et al. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 3267.

最適化座標に基づく分子振動状態理論

八木清¹, 大滝大樹¹, Bo Thomsen², Ove Christiansen²

理研・杉田理論分子科学¹, Aarhus 大・化学科²

【背景】振動状態計算を効率的に実行する上で、分子を記述する座標系の選択は極めて重要である。分子振動を表現する座標系は基準座標が標準的であるが、その他に結合長、結合角、二面角などで構成される内部座標が古くから知られている。内部座標は空間的に局所化しており、直感的に分かりやすいのみならず、例えば、XH伸縮振動 (X = C, N, Oなど) の高励起状態を表現する上で基準座標より優れていることが知られている。Henry[1]による「基準座標では、ベンゼンの全対称CH伸縮振動モードは全てのCH結合が同時に伸長するが、ベンゼンにエネルギーを与えた時、全ての水素が同時に解離する反応は観察されない。必ず水素が1つずつ解離するという事実は高エネルギーの振動状態は局所CH結合で表されることの証拠である。」という議論は説得力がある。しかし、内部座標は曲率を持つため、運動エネルギー項のヤコビアン¹の導出が難しいことや、座標の取り方が一意的でない、などの欠点があったため、一般分子系への展開はできなかった。90年代以降は流れが変わり、座標系は基準座標のまま、非調和性を高度な量子論で取り込む方法論開発が進められた。この努力は一定の成果を生み、現在では多くの量子化学計算プログラムにおいて10-20原子分子に対する非調和振動状態計算がルーチンワークとなっている。

しかし、分子サイズがより大きく、複雑になると、基準座標は一見して奇異に思えるほどの空間的拡がりを持つようになる。例えば、基準座標では、水クラスターのOH伸縮振動が何個もの水分子にまたがり、さらに、その度合が量子化学計算の計算レベルなどの細かい設定によって敏感に変化する。これは、基準座標がヘシアン行列の対角化によって求められ、振動数の近いモードが多く存在するとき、固有ベクトルが数学的に不安定となるためである。このような座標の不安定性が非調和計算へ伝搬すると、様々な不都合を生む。従って、数学的に安定で、物理的意味のある新しい振動座標が望まれていた。

【oc-VSCF法の開発】近年、著者の一人(八木)は振動SCF (vibrational self-consistent field: VSCF) エネルギーを最小化することで振動座標を最適化する新しい方法, optimized coordinates VSCF (oc-VSCF) 法[2]を提案した。通常のVSCF法では、1モード関数 ($\phi_n^{(i)}$) を基底関数 ($\chi_m^{(i)}$) で展開し、

$$\phi_n^{(i)}(Q_i) = \sum_m c_{nm}^{(i)} \chi_m^{(i)}(Q_i), \quad (1)$$

展開係数を変分的に決定するが、oc-VSCFでは、さらに初期座標 ($\tilde{Q}$) からの変換行列、

$$Q_i = \sum_j U_{ji} \tilde{Q}_j, \quad (2)$$

を変分パラメータに加え、VSCFエネルギーを最小化する。oc-VSCFは、ポテンシャルのテイラー展開の次数 (n) が入力パラメータの一つであるが、n=2で最適化座標は基準座標となり、非調和性を考慮したn>2で決めた最適化座標は基準座標の自然な拡張である。

oc-VSCF法を水分子と水2量体に適用した結果、最適化座標では、OH伸縮振動モードは各OH結

合に局所化し、変角振動は各水分子に局所化した。一方、エチレン、ブタジエンへ適用した結果、CH伸縮やC=C伸縮振動モードは局所化するものの、それ以外の振動モードは基準座標によく似た非局在化した振動モードとなった。XH伸縮振動モードの局所化はHenryらの主張[1]と一致する結果だが、直観に頼ることなく、与えられたポテンシャルから数学的手続きを経て、同じ結果へ至ったことに大きな意味がある。例えば、XH伸縮振動以外の低波数モードがどの程度局所化するかを直感的に知ることは困難であるが、oc-VSCFは適切に局所化された振動モードを自動的に与えられる。

上記のように、[2]では最適化座標のコンセプトを示し、これに続き、最適化のアルゴリズムの高速化[3]および並列化[4]に取り組み、oc-VSCF計算の効率的な実行が可能となった。

【oc-VQDPT法の開発】最適化座標に基づく振動擬縮退摂動法(oc-VQDPT)を開発し、trans-1,3-butadieneへ応用した[3]。図1に参照である高精度計算(VCI計算)からの誤差を示す。基準座標(nc)と最適化座標(oc)の結果を比較すると、低波数モード(モード番号18以下)の挙動は変わらないが、CH伸縮振動に対応する高波数モード(モード番号19-24)は振る舞いが大きく異なる。基準座標では、精度が悪いだけでなく、ポテンシャルの多体展開(nMR: n=2, 3, 4)に対する収束も悪い。一方、最適化座標では、ポテンシャルの多体展開がすみやかに収束し、精度も良い。VQDPT計算における最適化座標の有用性が示された。

【oc-VCC法の開発】無限に離れた相互作用のない2つの分子があるとき、物理的な要請として、全体のエネルギーはそれぞれの分子のエネルギーの和にならない。振動結合クラスター法(vibrational coupled cluster: VCC)はこの条件を満たしうるが、その必要条件として、振動座標がそれぞれの分子に局在化しなければならない。最適化座標は、この必要条件を満たすため、最適化座標とVCC法を組み合わせた

oc-VCC法が有用であることを理論的に示した。水6量体に対する応用計算(図2)から、oc-VCCは従来の基準座標に基づくVCC(nc-VCC)を桁違いに高精度化することが分かった。

【参考文献】

1. B. Henry, Acc. Chem. Res. **10**, 207 (1977).
2. K. Yagi, M. Keçeli, and S. Hirata, J. Chem. Phys. **137**, 204118 (2012).
3. K. Yagi and H. Otaki, J. Chem. Phys. **140**, 084113 (2014).
4. B. Thomsen, K. Yagi, and O. Christiansen, J. Chem. Phys. in press.

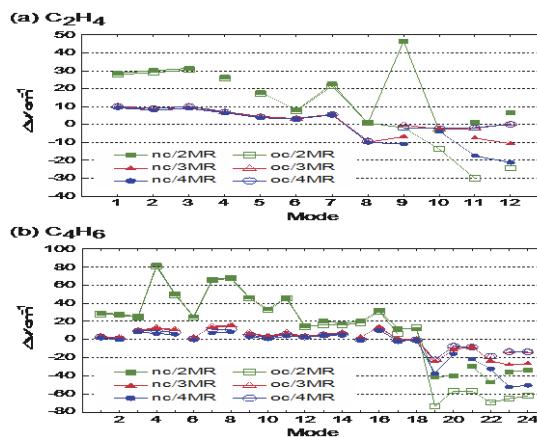


図1. VQDPT 2 計算による Trans-1,3-butadiene の基本振動数の誤差。Filled symbol は基準座標(nc), open symbol は最適化座標(oc)に基づく計算。 n MR の n は、ポテンシャルの多体展開で入れる次数。誤差は高精度な VCI 計算の結果から取っている。

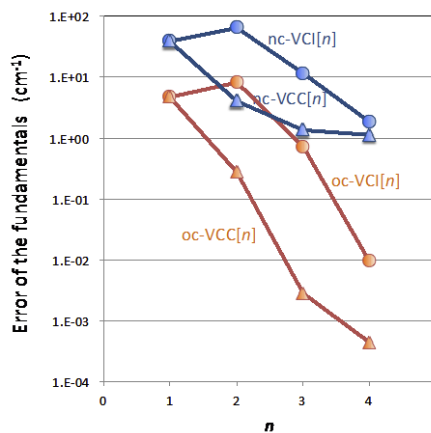


図2. 水6量体の基本振動数に対する、最適化座標(oc)及び基準座標(nc)に基づくVCC, VCI計算の精度の比較。 n は励起するモードの数。

ラマン分光実験と理論計算によるスフィンゴミエリン脂質膜の クラスター解析

八木清¹, Pai-Chi Li¹, 杉田有治¹, 城田幸一郎², 小林俊秀²

理研・杉田理論分子科学¹, 理研・小林脂質生物学²

【背景】生体膜には、機能を持った膜タンパク質や糖鎖などが集積した分子群が細胞内外の物質輸送に重要な役割を果たしており、脂質膜に浮かぶ筏という意味で「ラフト」と呼ばれている。しかし、ラフト構造は極めて動的であり、生体膜中にどのように存在しているのか、その描像を明らかにする計測手法は限られており、従って、その存在も含め、未だ多くの論争が続いている[1]。本研究は、振動分光実験と理論計算を組み合わせることで、動的に複雑な構造を持つ分子系の解析技術を確立し、柔らかな構造を持つ分子系の動的構造を明らかにすることを大きな目的としている。

スフィンゴミエリン (SM) はラフトを構成する主要な脂質分子の一つであり、図1のようにheadとtail groupをつなぐ中間部位に、スフィンゴシン由来のアミド骨格とOH基を持つ。これらの極性基が水素結合

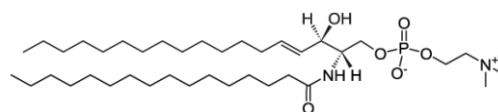


図 1. SM の化学式

し、SMのクラスターを生成すると考えられているが、クラスターのサイズや寿命など、詳細は明らかでない。最近、城田と小林は、SMでリポソームを作成し、ラマン分光法により振動スペクトルを取得した。その結果、SMのC=O伸縮振動に帰属される強いピークが 1640 cm^{-1} 付近に観測された。この振動バンドがSMのどのような状態を反映しているのか、詳細を明らかにするため、分子動力学法 (MD) と量子化学計算によりSM二重膜のラマンバンドを計算した。

【SM二重膜に対するMD計算】Jämbeckらにより開発されたSM用の古典力場[2]を用いてSM二重膜に対するMD計算を実施した。ユニットセルに128個のSM分子と5012個の水分子を含む系を用意し、323K/1atmの条件のもと温度・圧力一定のMD計算を100 ns実行した。MD計算はGromacsを用いた。

MD計算により得られたトラジェクトリーから水素結合解析を実施し、SMクラスターのサイズ分布を求めた。SMの全ての水素結合ドナー・アクセプターサイトを考慮したクラスターの分布(図2の緑)は、単量体が最も多いものの、瞬間的な構造も含めるとSMが10個以上凝集したクラスターの存在が見える。SMクラスターのサイズは平均的に4.2個であった。

一方、着目するC=O伸縮振動のバンド位置とラマン強度は、図3に示すようなアミド基が連結したタイプのクラスターのサイズに鋭敏である。このタイプに限定した水素結合解析から求めたクラスター分布を図2の赤で示す。この場合、単量体と2量体が圧倒的に多いが、3、4量

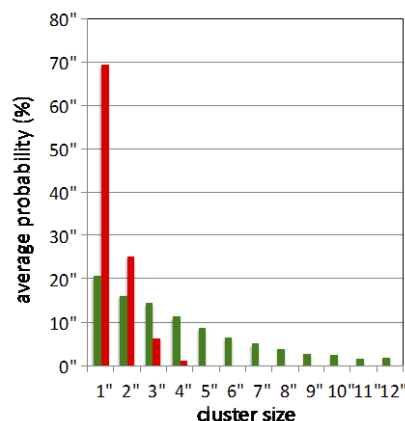


図 2. SM クラスターの分布. 緑: 全水素結合パターンを考慮したクラスター, 赤: アミド基の水素結合のみを考慮したクラスター。

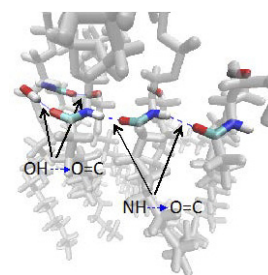


図 3. アミド基の水素結合によって連なった 3 量体。

体もわずかに見られる。

【SMクラスターに対する量子化学計算】SMのモデル分子として図4 insetに示す構造を切り取り、そのアミド基が水素結合により連なったクラスターを作成し、量子化学計算により構造最適化とラマンスペクトルの計算を行った。ただし、アミド基の末端は水分子でキャップしている。計算レベルにはB3LYP/6-31++G(d,p)、プログラムはGaussian09を用いた。

その結果、図4に示すように、クラスターのサイズとともに、C=O伸縮振動はラマンシフトが低波数側へシフトし、また同時に強度が強くなることが分かった。これはアミド基が連なることで、強い分極を起こし、水素結合の協同的な効果が現れるためである。

図2のアミド基が連結したクラスターの分布と図4に示す各クラスターのラマンシフトと強度を用いて、全体のラマンスペクトルを構成した。図5に計算で得られたスペクトルを実験値と比較する。SMクラスターの存在確率を考慮しない場合、計算スペクトルには低波数側に3,4量体に対応する大きなピークが現れ、実験値を再現しない。一方、クラスターの存在確率を考慮すると、3,4量体に対応するピークが相対的にスケールダウンされ、実験のスペクトルを良好に再現できた。

【まとめと今後の課題】本年度は、SM二重膜に対するMD計算と量子化学計算を実施した。計算結果は実験スペクトルを良好に再現し、観測された振動バンドの帰属を助けられるクオリティにあることが確認できた。

一方、まだ課題も残っている。一つ目は、量子化学計算で扱うクラスターの種類を増やすことである。現状は、アミノ基を直列につなぎ、両端が水分子で止めたタイプしか考慮していないが、実際には水分子がないものや、SMのOH基がついているもの、など他にも多くのタイプがある。より多くのタイプのクラスターを考慮し、スペクトルの形状の依存性を調べる。また、現状はC=O伸縮バンドが一致するように調和振動数をスケールしているが、水素結合の強さによって非調和性の影響が変わるため、全体を一様にスケールするのは妥当でない。今後、非調和性を顕わに考慮した計算に取り組む。

【参考文献】

1. 鈴木健一, 楠見明弘, 生物物理 **53**, 295 (2013).
2. Jämbeck and Lyubartsev, J. Chem. Theory Comput. **9**, 774 (2013).

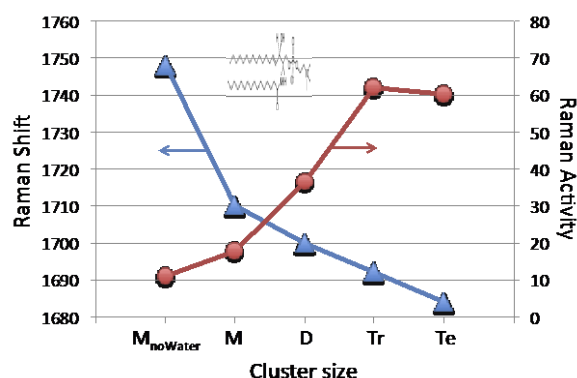


図4. SMモデル分子 (inset) クラスターのC=O伸縮振動のラマンシフト (左) およびラマン強度 (右)。

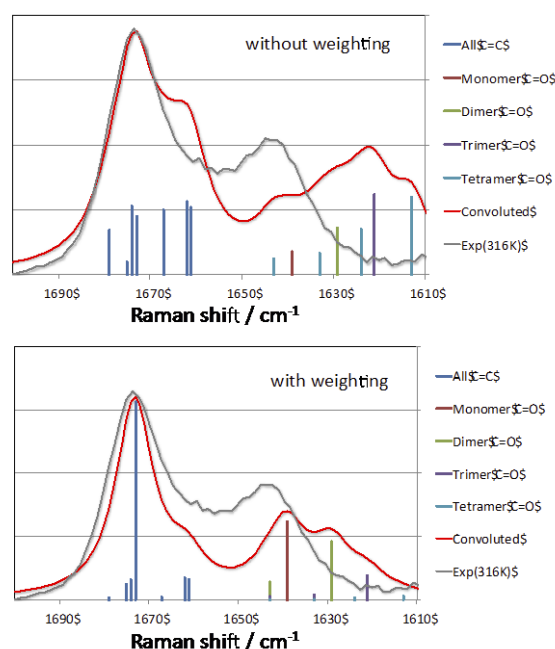


図5. SM二重膜に対する、実験および計算で得られたラマンスペクトル。MDで得られたSMクラスターの存在確率で重みをかけない場合(上)とかけた場合(下)。非調和効果を補正するため、C=O伸縮のピークが一致するように計算スペクトルを平行シフトした。

The van der Waals adsorption of a single π -conjugated molecule on Au(111)

Jaehoon Jung, Ju-Hyung Kim, and Yousoo Kim

Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN, Japan

Understanding the interfacial interaction between π -conjugated hydrocarbon (π -CHC) molecules and metal surfaces is of great importance not only in the field of fundamental surface science but also other application areas such as organic electronics [1]. Indeed, π -CHC molecules and Au as an electrode are receiving much attention as promising materials due to high charge-carrier mobility and a low hole-injection barrier, respectively. Extensive efforts, therefore, have been devoted to study the interfacial interaction with various π -CHC molecules on the noble Au(111) surface. Nevertheless, the detailed interfacial electronic structures and precise adsorption geometries for the vdW adsorption process of a π -CHC molecule onto the noble metal surface at the atomic scale have not yet been clarified, because a variation in weak adsorption energy corresponding to various molecular orientations has been considered too small to determine specific adsorption configuration due to a shallow van der Waals (vdW) potential minimum.

Here we provide a first direct observation of adsorption geometry of a well-designed π -CHC molecule, i.e., dehydrobenzo[12]annulene (DBA) [2], on Au(111) using an atomically-resolved STM study combined with vdW density functional (vdW-DF) methodology. Based on the precisely determined adsorption geometry, the vdW-DF calculation results imply that even a very small contribution of the orbital interaction at the organic-metal interface can constrain adsorption structure even for the weak vdW adsorption [3].

A detailed analysis of the surface-molecule interaction in the weak adsorption system requires precise identification of adsorption geometry. Figure 1 show high-resolution STM images of the isolated single DBA molecule on the Au(111) surface, which clearly demonstrates that the center of the DBA molecule resides in a hollow site in a planar fashion similar to other π -CHC molecules. The adsorption geometry of DBA/Au(111) was accurately confirmed by spatially varying the tunneling conditions in the vicinity of the adsorbate at atomic resolution. The inset of Fig. 1 shows mirror-symmetry axes in the molecular plane displaced from the $\langle 112 \rangle$ surface axes, which results in reduced symmetry of the DBA/Au(111) system from C_{3v} to C_3 . Because all DBA molecules have identical adsorption geometry and exhibit two molecular orientations in enantiomorphous forms with respect to the Au(111) surface, the two molecular orientations created by the single adsorption event on the surface display single-molecule chirality, i.e., single-molecule alignment breaks the reflection symmetry axes of the surface.

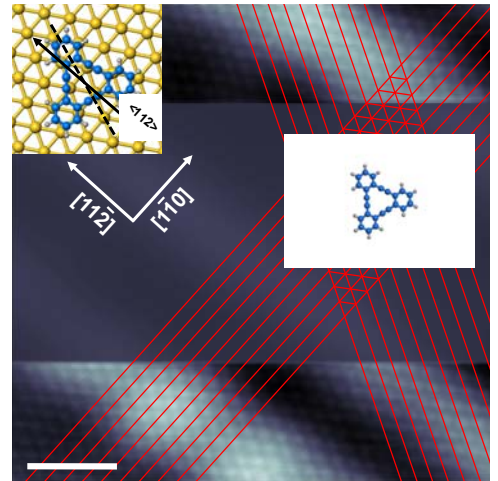


Fig. 1. STM image of isolated DBA molecule on Au(111) obtained by spatially varying the tunneling conditions (top and bottom: $V_s = -2$ mV, $I_t = 9.0$ nA, Scale bar (S) = 1.5 nm; middle: $V_s = -500$ mV, $I_t = 0.4$ nA).

Based on the experimental results, the periodic vdW-DF calculations were performed with the optB86b-vdW functional implemented in the Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) code. The adsorption energy (E_a) variance in response to horizontal rotation of the DBA molecule was calculated. Figure 2(a) shows the calculated adsorption energies corresponding to various molecular orientations rotated by 5° increments with respect to a rotational symmetry axis of the DBA molecule on Au(111), indicating two non-equivalent local minima. The experimentally observed adsorption structure (designated “ α ” and “ α^* ”; α^* is the chiral structure of α) with C_3 symmetry is most favorable with the highest E_a of 2.74 eV, which is followed by a second local minimum (designated “ β ”, obtained by optimization) with C_{3v} symmetry and an E_a of 2.70 eV. Each projected DOS (PDOS) of the two

local minima (α and β) was investigated to clarify a correlation between the adsorption geometry and the interfacial electronic structure of DBA/Au(111) as shown in Fig. 2(b). The first (~ 0.9 eV) and second (~ 1.5 eV) peaks originating from the DBA molecule in the PDOS diagrams correspond to the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the doubly degenerated HOMO–1 states of DBA, respectively. We found that the difference in adsorption strengths of the two local minima can originate from the degree of overlap between the π -state of DBA and the $5d_{z^2}$ state of the Au(111) surface, which leads to the π -state broadening according to the Newns-Anderson scheme. As indicated in Fig. 2(b), both HOMO and HOMO–1 states of DBA in α geometry are more overlapped with the $5d_{z^2}$ state of Au(111), compared to β geometry, which strongly suggests that such weak electronic coupling between a π -CHC molecule and the Au(111) surface contributes to constraining the adsorption structure, even for the weak vdW adsorption.

In summary, our observations of the weak vdW adsorption system clearly indicate that a π -CHC molecule can have a specific adsorption configuration, even on the noble Au surface. Based on the precisely determined adsorption geometry of DBA/Au(111), the vdW-DF calculations reveal that such interfacial orbital interaction originates from the weak electronic coupling between the molecular π -state and the electronic states of the Au surface, which can play a decisive role in constraining adsorption geometry even in the archetypal vdW adsorption system.

[Reference]

1. S. R. Forrest, *Chem. Rev.* **97**, 1793 (1997); H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
2. H. A. Staab and F. Graf, *Tetrahedron Lett.*, 751 (1966).
3. J. H. Kim, J. Jung, K. Tahara, Y. Tobe, Y. Kim and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **140**, 74709 (2014).

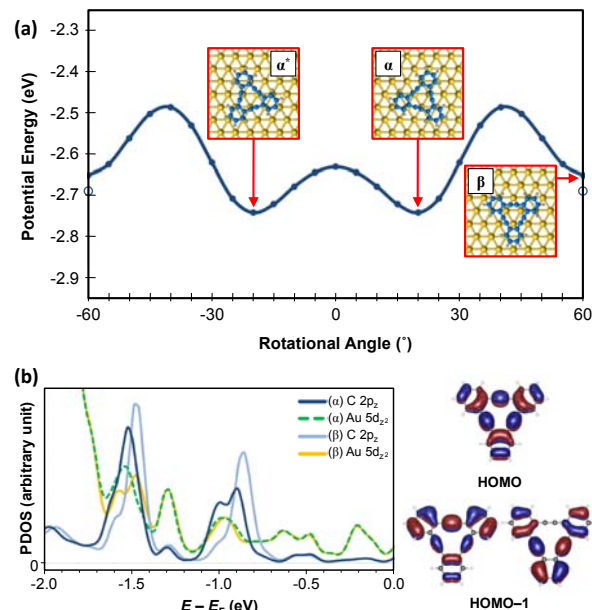


Fig. 2. (a) Potential energies due to the horizontal rotation of DBA on Au(111). (b) PDOS diagrams for the occupied π -states of both α and β local minima.

Mode-selective electron-phonon coupling in laser photoemission on Cu(110)

Emi Minamitani¹, Ryuichi Arafune², Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

²International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Sciences

With improvements in energy resolution of photoemission spectroscopy, which is one of the most reliable tools for determining electronic band structures, several signals originating from the electron-phonon interactions have appeared in the spectrum apart from the vibrational progression structure in gas-phase experiments. Two well-known examples are the 'kink' structure around the Fermi wavenumber in the electronic band dispersion of metallic and superconducting systems determined with angle resolved photoemission experiments [1] and the linewidth broadening of the noble metal surface states as a function of temperature [2]. Both of them have been described by the electron self-energy attributable to the electron-phonon coupling around the Fermi level (E_F).

Recently, a completely different manifestation of electron-phonon coupling, inelastically scattered photoelectron by phonons, was observed in low-energy photoemission spectra. Fig. 1(a) shows laser photoemission spectroscopy (LPES) results of Cu(110) [3], which we investigated in detail. In addition to the Fermi-Dirac distribution curve originating from the elastic process, a single step structure appeared at 14.7 meV below E_F , which implies that the detected photoelectrons lose their energy through coupling with particular phonon modes. In our experiment, the photoelectrons were

emitted from the $\bar{\Gamma}$ point in the surface Brillouin zone (SBZ), because photoemission spectra were measured in the normal-emission geometry. Therefore, the inelastic photoemission process is expected to be an indirect excitation process in which electrons of wavevector q couple with phonons of the same wavevector and scatter to the $\bar{\Gamma}$ point, as shown schematically in Fig. 1(b). We investigate this indirect excitation process using ab-initio calculations which includes electron-phonon coupling calculations based on the density functional perturbation theory (DFPT).

The electron-phonon coupling is the governing parameter in the inelastic scattering process. Fig. 2(a) shows the electron-phonon coupling at the vacuum level (E_V) with 14.7 meV phonon energy on 16 irreducible points of a $6 \times 6 \times 1$ grid in SBZ. One would see that the electron-phonon coupling has minor value at every k -point except for the $\bar{Y}$ point. The electron-phonon coupling spectrum as a function of the phonon energy should have a main peak around 14.7 meV because the step appears at this energy in the LPES result. As shown in Fig. 2(b), the spectrum at the $\bar{Y}$ point contains a peak around 14.7 meV. Thus, we have judged that the inelastic signal in the

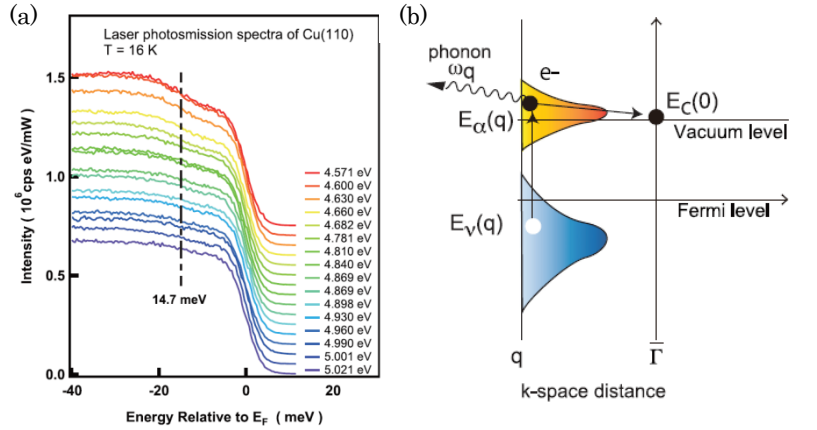


Fig. 1 (a) LPES of the clean Cu(110) surface excited by the laser photon from 4.571 to 5.021 eV. The sample temperature is 16 K. (b) Schematic diagram of the indirect excitation in LPES.

LPES result of Cu(110) originates from the indirect excitation process from the $\bar{Y}$ to the $\bar{\Gamma}$ point.

An inspection of the phonon modes around 15 meV at the $\bar{Y}$ point shows that the phonon modes polarized along the $[\bar{1}10]$ direction exhibit high density of states in the second and deeper layers, in spite of the low density of states in the topmost layer. Among them, we observe that four modes polarized along the $[\bar{1}10]$ direction with phonon energies of 13.45, 13.67, 14.63, and 14.83 meV have large electron-phonon matrix elements and are the source of the main peak at the $\bar{Y}$ point in Fig. 2(b). We found that these four modes are subsurface phonons [4].

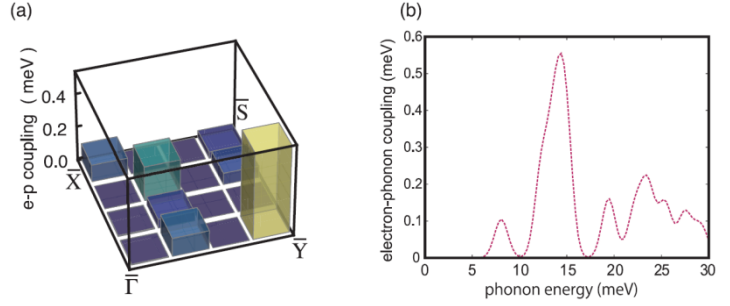


Fig. 2 (a) Calculated electron-phonon coupling matrix element with a phonon energy of 14.7 meV, which induces photoelectron scattering from the k -point with wavevector q to the $\bar{\Gamma}$ point. (b) Electron-phonon coupling spectrum at the $\bar{Y}$ point as a function of the phonon energy.

Subsurface phonons have recently been detected through Helium atom scattering (HAS) experiments. We note here that the mechanism of the subsurface phonon excitation in HAS differs from that in LPES experiments, which is elucidated in the following. Subsurface phonon excitation in HAS is due to the strong charge oscillation at surfaces caused by the subsurface phonon mode [5], which is totally different from the LPES experiments. In fact, the shear horizontal phonon modes that correspond to that polarized along the $[\bar{1}10]$ direction in this study do not contribute significantly in HAS, although they appeared in the LPES results. High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) experiments could be used to probe the subsurface phonon, because the electron in the inelastic impact regime may be scattered by the atom core oscillation in the first few layers. However, the 14.7 meV loss has not been observed in the HREELS spectra. It would be extremely interesting to extract the essences of the theory that predicts the inelastic photoemission by taking the difference between HREELS and LPES into consideration. Although the exact origin of the difference between HREELS and LPES is not completely clear, we have succeeded in demonstrating that the laser photoelectron excites the subsurface phonon; the current results also indicate that the LPES experiments provide a novel means for the characterization of subsurface phonons.

[Reference]

1. M. Hengsberger, D. Purdie, P. Segovia, M. Garnier, and Y. Baer, Phys. Rev. Lett. **83**, 592 (1999).
2. P. Hofmann, C. Sndergaard, S. Agergaard, S. V. Hoffmann, J. E. Gayone, G. Zampieri, S. Lizzit, and A. Baraldi, Phys. Rev. B **66**, 245422 (2002).
3. R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, and M. Kawai, Phys. Rev. B **80**, 073407 (2009).
4. E. Minamitani, R. Arafune, M. Q. Yamamoto, N. Takagi, M. Kawai, Y. Kim, Phys. Rev. B **88**, 224301 (2013).
5. V. Chis, B. Hellsing, G. Benedek, M. Bernasconi, E. V. Chulkov, and J. P. Toennies, Phys. Rev. Lett. **101**, 206102 (2008).

A single-molecule shuttling between two adsorption sites under intermolecular interaction : CO chemisorbed on Pt(111)

Hyun Jin Yang^{1,2}, Taketoshi Minato¹, Maki Kawai² and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

²Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo

CO adsorbed on a metal surface has been extensively studied not only for the fundamental model system but also practical importance such as catalysis. To understand this system, the important characteristics are the adsorption energy and the adsorption site. Particularly interesting system is CO on Pt(111) which involves a strong adsorption energy ~ 1.5 eV¹, and multiple adsorption site according to the surface coverage. The adsorption energy difference (ΔE_{ads}) between two available site, ontop and bridge site, has been determined to be 60 meV at low coverage limit². At increased coverage, ΔE_{ads} decreases to be zero, allowing complete $c(4 \times 2)$ domain with one to one adsorption ratio between ontop and bridge site. Theoretical basis about the initial ontop site occupation and gradual bridge-site occupation has been understood with the frame of potential energy surface(PES), in terms of ΔE_{ads} , diffusion barrier and the shape of PES between two sites.² The coverage-dependent change of potential energy surface has been described by intermolecular interaction with the overlayer structures (Figure 1a).

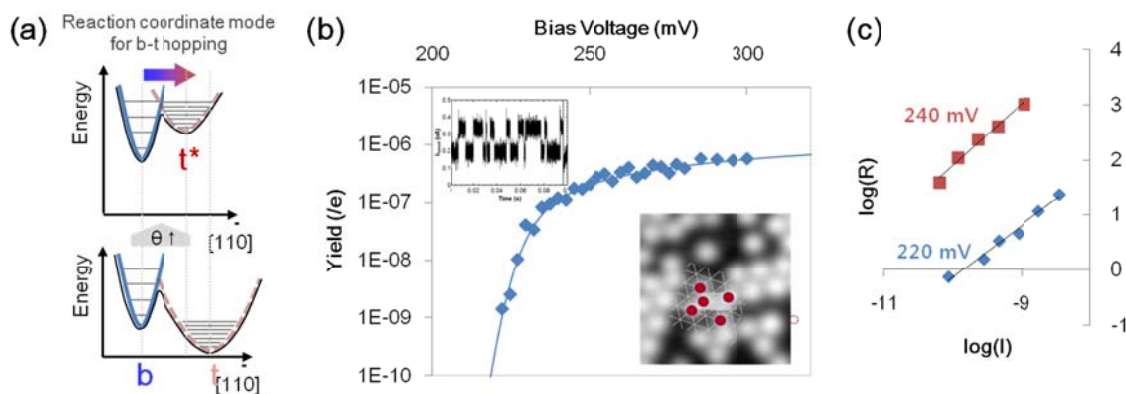


Figure 1 (a) Coverage-dependent PES at low coverage limit (bottom) and $c(4 \times 2)$ domain(0.5 ML)(top).²

(b) Action spectrum of B-T* shuttling, measured on the bridge CO, with a threshold energy at 230 mV.

(c) Current dependency of B-T* shuttling which indicates one-electron process both at 240 mV and 220 mV .

In previous study we described the detailed overlayer structures according to the surface coverage from isolated molecules to $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $c(4 \times 2)$ domains.³ Our study revealed that (a) bridge-site occupation accompanies a specific geometry $c(\sqrt{3} \times 2)\text{rect}$ that is a unit cell structure of $c(4 \times 2)$ domain, and (b) the bridge CO and ontop CO consisting $c(\sqrt{3} \times 2)\text{rect}$ have interaction each other to modify the charge density of ontop CO at the frame. In addition to this interaction, the dynamic behavior of bridge CO at the center of $c(\sqrt{3} \times 2)\text{rect}$ unit, namely bridge-to-ontop shuttling,

has uncovered quantitatively through STM-action spectroscopy(Figure 1(b), in contrast to immobile ontop CO.

As shown in Figure 1(b) inset, a bias pulse applied to the bridge CO at the center of $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect unit shows two-level I-t curve, that high current mode as T* state and low-current mode as B (bridge CO) as the topography in Figure 1(b) inset (right-bottom) indicates. The yield of B-T* shuttling events are elucidated as in Figure 1(b), with the threshold energy of 230 mV. This threshold energy corresponds to the C-O internal stretch mode of bridge CO($\nu(\text{C-O})_{\text{B}}$). The log-log plot of lateral hopping rate (Figure 1(c)) indicates this shuttling motion is one-electron process.

	CO _T	CO _B
$\hbar\delta\omega$	-0.3 meV ²	-5.0 meV ²
$\hbar\Omega$	260 meV	230 meV
$\hbar\omega$	7 meV ⁴	38 meV ²
ϵ_{B}	170 meV ²	100 meV ²
P	10⁻³²	10⁻⁶

Table 1 Parameters to estimate branching ratio (P), the ratio of electrons used in hopping process

The mechanism for lateral hopping has been indirect excitation, which the inelastically tunneling electron triggers the lateral hopping motion by exciting high-frequency mode ($\hbar\Omega$, $\nu(\text{C-O})_{\text{B}}$), and the energy transfer between IS mode and low-frequency mode ($\hbar\omega$) which is the reaction coordinate mode.⁵ Estimation of number ratio which can be used to this indirect excitation mechanism is given in Table 1, clearly indicating much higher branching ratio for bridge CO than ontop CO. This is consistent to the experimental result that only bridge CO shows lateral hopping with nearby ontop site.

This B-T* shuttling can be triggered also by the injecting the electron onto the ontop CO at the frame of $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect unit as shown Figure 2. The ontop CO at the $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect unit undergo the height modification by B-T* hopping due to bridge-ontop interaction as described in previous report. The action spectrum (Figure 2) indicates the same threshold energy of 230 meV which implies the tunneling electron injected to the ontop excites the IS mode of bridge CO. This result implies that the hybridization of electronic states in $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect geometry, which allow the direct energy injection to bridge CO through ontop CO.

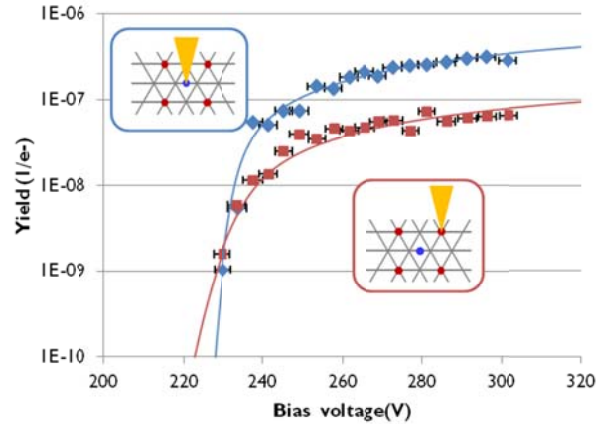


Figure 2 Action spectrum measured on the bridge CO of $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect unit (blue diamond), and measured on the ontop CO at the frame of $c(\sqrt{3}\times 2)$ rect unit (red square).

[Reference]

- ¹ G. Ertl, M. Neumann, and K.M. Streit, Surf. Sci. **64**, 393 (1977).
- ² E. Schweizer, B.N.J. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge, and A.M. Bradshaw, Surf. Sci. **213**, 49 (1989).
- ³ H.J. Yang, T. Minato, M. Kawai, and Y. Kim, J. Phys. Chem. C **117**, 16429 (2013).
- ⁴ J.P. Toennies, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 1055 (1984).
- ⁵ B.N.J. Persson and H. Ueba, Surf. Sci. **502-503**, 18 (2002).

Atomic-scale analysis of photon yield suppression induced by acceptors and a surface state on *p*-type GaAs(110) using scanning tunneling luminescence

Hiroshi Imada,¹ Tomoko K. Shimizu,^{1,†} Naoki Yamamoto,² and Yousoo Kim¹

¹Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

²Department of Condensed Matter Physics, Tokyo Institute of Technology

[†]Current address: National Institute for Materials Science

Energy dissipation processes of electrons such as recombination, capture and scattering play significant roles in energy conversion, transport and redistribution in various matters. Especially energy dissipation at surfaces is an important technological issue because it largely influences the operation efficiency of photovoltaics and photocatalysts. Although understanding of such surface processes is required, microscopic and detailed information about energy dissipation occurring at surfaces has been notably limited.

We studied energy dissipation at a Zn-doped *p*-type GaAs(110) surface with atomic-resolution using scanning tunneling luminescence (STL) spectroscopy.

Experiments were performed with a low-temperature STM (Omicron) operating at 4.7 K under ultrahigh vacuum (UHV). The STM stage was modified to be equipped with two optical, which is schematically illustrated in Fig. 1a.

Figure 1b shows STL spectra measured at various sample voltages and a PL spectrum as a reference. Luminescence in STL was observed only at positive sample bias voltages within a range of $|V_s| \leq 2$ V, and the spectrum shape does not depend on the bias voltage. The shape of the STL spectra is almost identical to that of PL. Because the luminescence in PL occurs mainly inside the bulk, it is concluded that the light emission in STL also occurs inside the bulk. The light emission arises from the recombination of electrons at the conduction band (CB) minimum with holes in the acceptor band (AB) just above the Fermi level (see Fig. 2d).

An atomically-resolved STM image, dI/dV map and STL photon map measured at a sample voltage of 1.8 V are shown in Fig. 2a, b and c. The atomic rows in the STM and dI/dV images apparently run in the [001] direction and the stripe-like pattern running

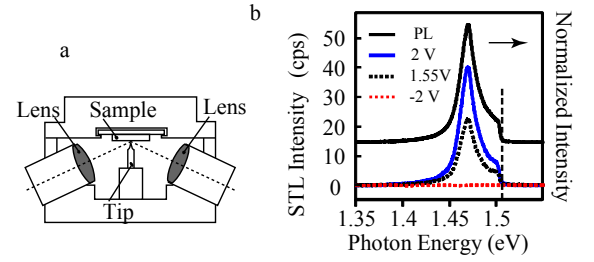


FIG. 1. a Schematic illustration of the STM head, which is equipped with two optical lenses. b STL spectra at various voltages and a PL spectrum.

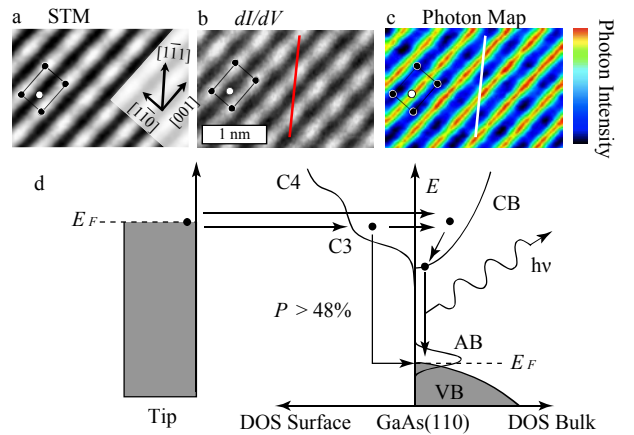


FIG. 2. a An atomically-resolved STM image, b a dI/dV map and c an STL photon map of GaAs(110) ($V_s = 1.8$ V). A unit cell at identical positions is shown (black: Ga, white: As). d Schematic energy diagram illustrating the proposed process. E_F : Fermi energy

in the [001] direction is considered as evidence of a substantial contribution from the C3 to the tunneling [1]. STL photon maps show similar stripe-like patterns running in the [001] direction. However, opposite to the STM image and the dI/dV map, which shows bright spots at Ga sites, dark spots were observed at Ga sites in the photon map. The reduction in the emission intensity proves the existence of non-radiative recombination at the surface. The photon map (Fig. 2c) also shows that selective hot-electron injection into the C3 state localized at Ga atoms weakens the photon intensity, which reveals that electrons lose their energy in the C3 state with a detectable probability.

We also investigated energy dissipation around substitutional dopant atoms (Zn_{Ga}) that lie in the near-surface region. The apparent height of the dopants also varies according to the z-location; the nearer the

dopant to the surface, the higher it is imaged. Figure 3b is an STL photon map measured in the same area as the STM image Fig. 3a, revealing that photon intensity above a dopant has a strong correlation with the apparent height in the STM image and hence with the layers in depth where the dopant locates as shown in Fig. 3c; photon intensity decreases as the apparent height increases or the dopant locates closer to the surface.

The luminescence suppression observed here is explained by a mechanism based on the local electronic state around the dopants, which has not been focused in the previous studies [2, 3]. As indicated by arrows in Fig. 3d, a considerable amount of LDOS was observed within the intrinsic energy gap (0-1.51 V) at the dopants, which increases as the dopants locate closer to the surface. Because electrons tunneling through these in-gap states cannot induce luminescence, we attribute the suppression of photon emission to the increased proportion of electrons captured by the dopants via tunneling through the in-gap states.

In conclusion, we clarified the roles of the C3 surface state and the Zn dopant atoms in energy dissipation at the GaAs(110) surface using STL spectroscopy. The C3 surface state and the Zn dopant atoms both were demonstrated to promote energy dissipation at the surface. Energy dissipation around the Zn dopants was attributed to electron capture by tunneling through the in-gap state, which strongly depends on the depth from the surface where the dopant atoms locate.

[Reference]

1. P. Ebert *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2997 (1996).
2. M. Hoshino, and N. Yamamoto, *MRS Symposium Proceeding* **738**, 149 (2002).
3. D. Fujita, K. Onishi, and N. Niori, *Nanotechnology* **15**, S355 (2004).

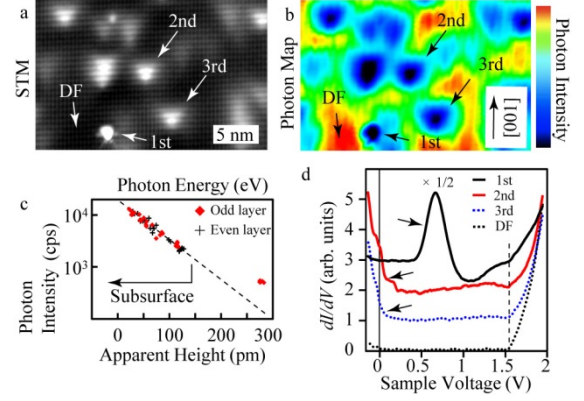


FIG. 3. a A wide area STM image and b an STL photon map of GaAs(110). ($V_s = 1.6$ V, $I_t = 250$ pA). c Correlation between the apparent height in the STM image and the photon intensity measured above the dopants. d dI/dV spectra measured above the dopants in the topmost three layers and in a dopant-free (DF) area.

Lattice-Contraction-Induced Moiré Patterns in Direction-Controlled Epitaxial Graphene on Cu(111)

Hyunseob Lim, Jaehoon Jung, Hyun Jin Yang and Yousoo Kim

Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

We demonstrated the direction-selective growth of epitaxial graphene (EG) on Cu(111) for the first time. Our results imply that the synthesis of EGs with a unidirectional orientation on Cu surface is also feasible, although Cu has been well-known as a weakly interacting metal with graphene. We also developed a novel method to analyze various Moiré patterns induced by lattice contraction in EGs even with a unidirectional orientation.

Chemical vapor deposition on a Cu surface is one of the feasible methods for industrial applications, because large-area monolayer graphene film can be achieved. However, grain boundaries- and wrinkle-formation in the graphene film are known to reduce the electrical performance of graphene. One of the ideal methods to achieve the uniform graphene films with high quality is controlling orientations of each grain in graphene as an identical direction. Nevertheless, the direction-controlled growth has never been realized on Cu surface because of the weak interaction between Cu and EG. Indeed, previous STM studies only showed EGs with various $R\theta$ on Cu(111). [Gao et al., Nano Lett. 2010, 10, 3512-3516.]

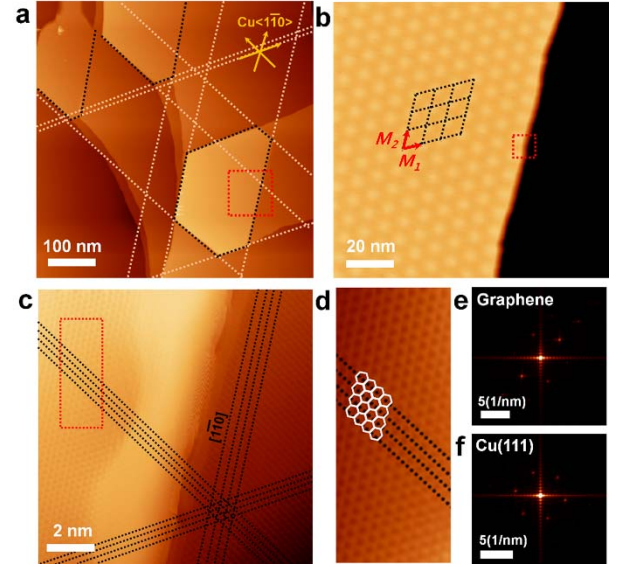
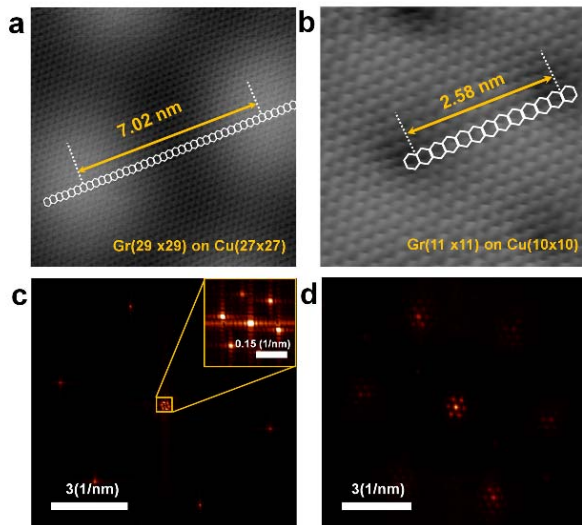


Figure 1. (a) Large area STM image of EGs. (b) STM image of Moiré pattern corresponding to red-dotted rectangle in Figure 1a. (c) STM image corresponding to red-dotted rectangle in Figure 1b. (d) Atomically-resolved STM image of the red-dotted rectangle in Figure 1c. The atomic arrangement of carbons atoms is depicted with white lines. (e and f) 2D FT images of (e) EG and (f) Cu(111), respectively.



This study describes the unidirectionally grown EGs by means of atomically-resolved STM imaging and the analysis of Moiré patterns. Both STM images showing EG and Cu lattices together and the atomic-resolution analysis of Moiré patterns revealed that the *zigzag* direction of EG edge is identical to the $[1\bar{1}0]$ direction

Figure 2. (a and b) Atomic-resolution STM images of Moiré patterns with (a) 7.02 nm and (b) 2.58 nm of L_M . In those STM images, (a) 29 and (b) 11 of benzene rings are counted between the closest two Moiré spots. (c and d) 2D FT images from STM images in Figure 2a and 2b, respectively. Inset image in Figure 2c corresponding to the small yellow rectangle at the center of Figure 2c.

of Cu(111) (0 degrees of rotational angle ($R\theta=0^\circ$)) (**Figure 1(c and d)**). Both Fourier-transformed (FT) images obtained from EG and Cu(111) regions (Figure 1e and f, respectively) also show hexagonal spot patterns with the same directions in a reciprocal space. Our observations, therefore, clearly reveal that the *zigzag* direction of EG is well-matched with the symmetric $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ axes of the Cu(111) surface ($R\theta = R0^\circ$) (**Figure 1(e and f)**). In addition, we observed various Moiré patterns even with an identical rotational angle (all EGs in our experiments are direction-controlled) (**Figure 2**), which cannot be explained by the conventional method with rotational angle dependence. For understanding this observation, we considered the influence of “lattice contraction in EG”, and suggested a novel analysis method utilizing a correlation plot between the degree of EG lattice contraction and the length of the corresponding Moiré patterns. For the EGs on Cu(111) with $R0^\circ$, Moiré superstructures can be represented as $Gr(n \times n)/Cu(n' \times n')$, indicating that the primitive unit cells of the Moiré superstructures are composed of $n \times n$ and $n' \times n'$ unit cells of EG and the Cu(111) surface, respectively. Then, L_M and $\Delta a_{Gr}/a_{Gr}$ values can be calculated (L_M^{Cal} , $\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr}$) for all possible Moiré superstructures generated by the given n and n' . Thus, L_M^{Cal} and $\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr}$ for each $Gr(n \times n)/Cu(n' \times n')$ can be obtained by using Equation (3) and (4).

$$\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr} = 1 - (n - k) a_{Cu}/n a_{Gr} \quad (k = n - n', n \neq ki, i: \text{integer}) \quad (3)$$

$$L_M^{Cal} = n a_{Gr} (1 - \Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr})$$

Figure 3 shows a correlation plot of L_M^{Cal} versus $\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr}$ (or Δa_{Gr}^{Cal}) for $k = 1, 2$ and 3 , in the region of $\Delta a_{Gr}/a_{Gr}$ from 0 to 6% (See Supporting Information for the detailed evaluation methods). The influence of lattice contraction on Moiré patterns with identical $R0^\circ$ was also investigated to explain various types of Moiré patterns observed in our EGs by using a correlation plot between L_M^{Cal} and $\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr}$. This approach is not only reliable for our observations, but also useful in determining the precise atomic scale structure of EG on the other surfaces.

These atomic scale studies would accelerate fundamental studies for a better understanding of the interactions between graphene and a metal surface, as well as the practical development of a synthetic method for higher quality graphene films on Cu surfaces.

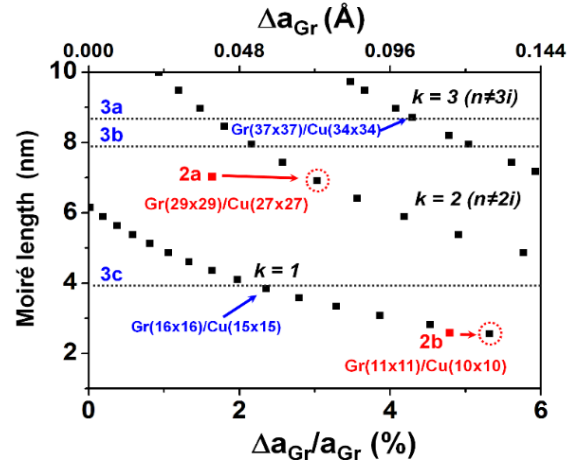


Figure 3. A correlation plot of all plausible L_M versus $\Delta a_{Gr}/a_{Gr}$ values depending on the n and k values, when $\rho = 0$ ($R0^\circ$). L_M^{Exp} and $\Delta a_{Gr}^{Exp}/a_{Gr}$ values for 2a and 2b are marked with red-filled rectangles, and L_M^{Exp} values for 3a, 3b and 3c are plotted by black dotted lines. Several L_M^{Cal} and $\Delta a_{Gr}^{Cal}/a_{Gr}$ values of ($Gr(n \times n)/Cu(n' \times n')$) corresponding to experimentally-observed Moiré patterns are indicated by blue arrows for convenient understanding.

[References]

H. Lim, J. Jung, H.J. Yang, Y. Kim: *Adv. Mater. Interfaces*, (2014) in press.

Thermal imaging of spin waves and heat conveyer effect

Toshu An¹, Yousoo Kim¹

Surface and Interface Science Laboratory, RIKEN

1. Introduction

The recent developments in the field of ‘spin caloritronics’ concerning new phenomena related to coupling of spins with heat current in materials are attracting much attention [1]. Magnetization dynamics such as magnetic domain-wall motion and ‘spin waves’: collective excitations of coupled spin systems in magnetic lattices, draws attention to realize this coupling of heat and spins [2,3]. We studied, first, that spin waves; standing spin waves, can be imaged by measuring temperature rise on the magnetic samples in excitation of spin waves [4]. In general, spatial distributions of propagated spin waves are not uniform and waves are pinned at the sample edge, forming standing spin waves; thus the imaging of these spatial distributions is valuable for providing direct information in real space. This method provides information of dissipative damping of magnet and is applicable to other spin energy-damping systems, such as traveling spin waves, and magnon wave packets, thus realizing the nondestructive imaging of spin damping. Second, we show that nonreciprocal spin waves in the range of microwave frequencies can convey energy unidirectionally and emit heat at a sample end several millimeters away [5]. This unidirectional heat conveyer effect, based on non-reciprocal propagation of surface spin waves, is applicable to the fabrication of a heat-flow controller.

2. Thermal imaging of spin waves

The thermal imaging of the standing spin waves of backward volume magnetostatic wave (BVMSW) modes excited in a polycrystalline $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sample ($8 \times 8 \times 1 \text{ mm}^3$) was demonstrated using an infrared (IR) camera (Fig. 1) [5]. Just after excitation of standing spin waves a wavy temperature distribution appears before the temperature distribution on the sample is smoothed by heat conduction.

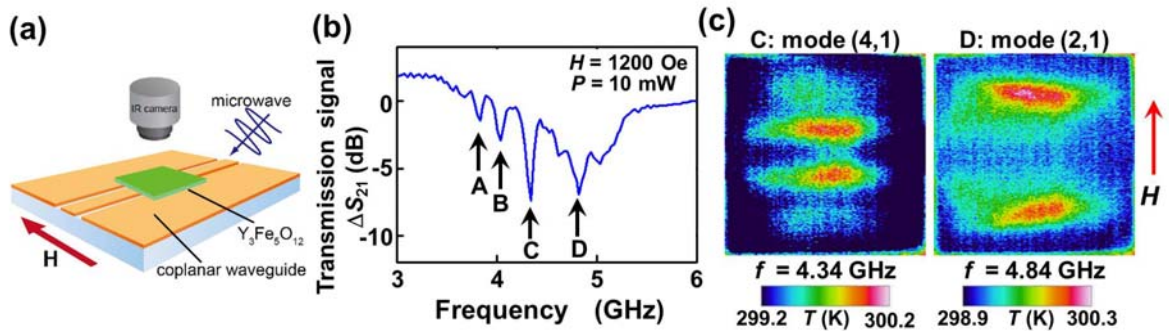


Fig. 1 Thermal imaging of standing spin waves. (a) Sample temperature is monitored by infrared (IR) camera in excitation of spin waves. (b) Absorption spectrum of standing spin-wave modes (BVMSW) excited in a $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sample. (c) Thermally imaged standing spin waves showing 4 (C) and 2 (D) anti nodes.

3. Unidirectional spin-wave heat conveyer

Surface spin waves were excited dominantly at the bottom surface by using inhomogeneous microwave source in a polycrystalline (3.6 GHz, $H = 630$ Oe) $Y_3Fe_5O_{12}$ sample (diameter: 4mm, thickness: 0.4 mm), and heat generation was observed at sample end by an IR camera (Fig. 2) [4]. This heat generation is due to nonreciprocity of surface spin wave which propagates unidirectionally and cannot reflect back at the sample end. By changing polarity of static magnetic field; propagation of surface wave is reversed, heat emission from the other sample end is observed.

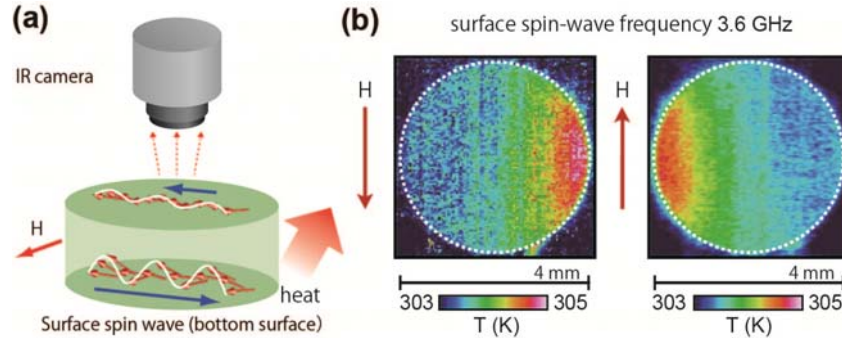


Fig.2 Unidirectional spin-wave heat conveyer (a) Heat is generated at sample end where the surface spin wave at the bottom surface (dominantly excited) propagates. (b) Heat emission observed by IR camera depending on static magnetic field polarity.

4. Summary

In this study, the thermal imaging was performed using an IR camera exciting spin waves in a polycrystalline $Y_3Fe_5O_{12}$ sample. First, standing spin wave of BVMSW modes was imaged proving its ability to probe dissipative damping in magnet. Second, unidirectional spin wave heat conveyer effect, which conveys spin-wave energy to remote place and converts into heat, was demonstrated.

[References]

1. G. E. W. Bauer, E. Saitoh, and B. J. van Wees: *Nature Materials*, **11**, 391 (2012).
2. Y. Kajiwara, K. Uchida, D. Kikuchi, T. An, Y. Fujikawa, and E. Saitoh: *Applied Physics Letters*, **103**, 052404 (2013).
3. M. B. Jungfleisch, T. An, K. Ando, Y. Kajiwara, K. Uchida, V. I. Vasyuchka, A. V. Chumak, A. A. Serga, E. Saitoh, and B. Hillebrands: *Applies Physics Letters*, **102**, 062417 (2013).
4. T. An, V. I. Vasyuchka, K. Uchida, A. V. Chumak, K. Yamaguchi, K. Harii, J. Ohe, M. B. Jungfleisch, Y. Kajiwara, H. Adachi, B. Hillebrands, S. Maekawa, and E. Saitoh: *Nature Materials*, **12**, 549-553 (2013).
5. T. An, K. Yamaguchi, K. Uchida, and E. Saitoh: *Applied Physics Letters*, **103**, 052410 (2013).

水素化グラフェンにおける電子相関誘起Dirac準粒子

関和弘¹, 白川成功¹, Qinfang Zhang², Tao Li³, 柚木清司¹

理研・柚木計算物性物理¹, Yancheng Institute of Technology², Renmin University of China³

グラフェン（2次元カーボンシート）の電子状態は、フェルミエネルギー近傍のバンド分散が線形になっていること、つまり、質量ゼロのDiracフェルミオンで記述される点が最大の特徴である。近年、グラフェン上に様々な原子を吸着させた場合の研究が盛んに行われている。我々は、その中でも特に、グラフェン中の半数の炭素原子に水素を吸着させたグラフオン（図1参照）に注目しその電子・磁気状態を理論的に調べた。

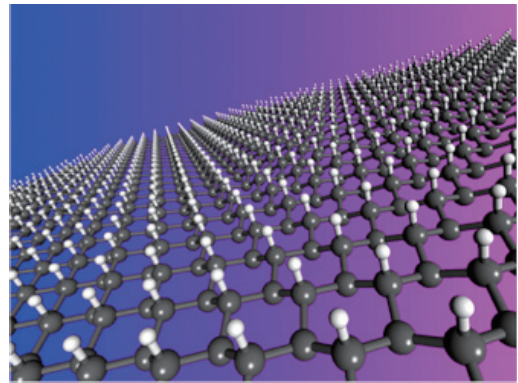


図1. グラフェン中の半数の炭素原子に水素を吸着させたグラフオン（黒球：炭素、白球：水素）（<http://m.eet.com/media/1088510/> より）

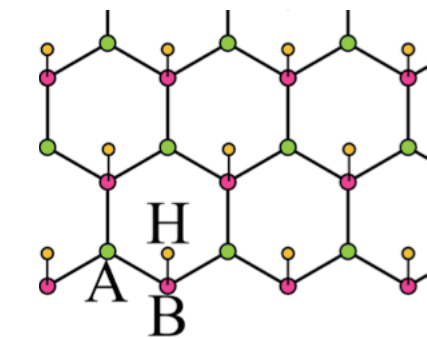


図2. 周期的アンダーソン模型. 水素原子(H)は黄色, A-副格子上の炭素原子(A)は緑色, B-副格子上の炭素原子(B)は赤色.

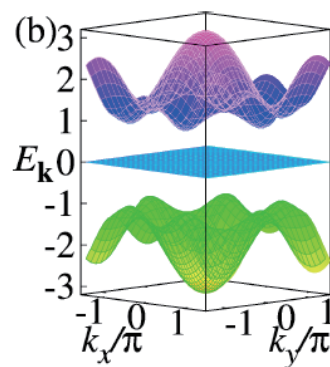


図3. 水素内相互作用 U がゼロの場合のエネルギーバンド構造. フェルミエネルギーはゼロエネルギーに対応.

ダーソン模型（図2参照）を考えた。つまり、電子間相互作用（ U ）は“不純物サイト”の水素内でのみ考慮し、その水素原子が伝導バンドを形成する炭素原子と結合しているモデルである。

最初に、水素内相互作用 U がゼロの場合のエネルギーバンド構造を図3に示す。この図から明らかなように、まずグラフェン特有のDiracバ

ンドがなくなっていることが分かる。その代わりにフェルミエネルギー直上にフラットなバンドが現れていることが分かる。このフラットバンドは、リープの定理より予想されるゼロエネルギー状態である。ここで考えたモデルは非常に簡単であるにもかかわらず、密度汎関数理論にもとづく第一原理電子状態計算より得られるエネルギーバンド構造とも定性的に非常に良く合っている。

次に、変分クラスター近似により得られた水素内電子相関 U を考慮した場合の有限温度相図を

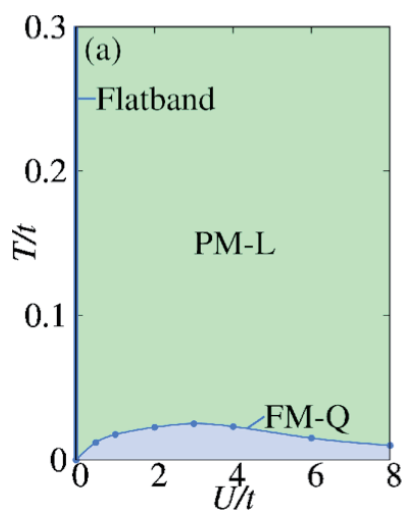


図 4. 有限温度相図 (温度 T 対相互作用 U). FM-Q は強磁性状態, PM-L は常磁性状態. Flatband は相互作用 U がゼロの場合の電子状態.

にする。

図4に示す。まず、基底状態は強磁性半導体であることが分かった。これは、相互作用がない場合にフェルミエネルギー直上に存在したフラットバンドが、相互作用により不安定になり強磁性状態へ転移したストナー型の強磁性状態である。

基底状態である強磁性状態は温度の上昇に対して不安定であり、温度の上昇とともに常磁性状態に転移する。温度の上昇とともに強磁性状態から常磁性状態に転移することは予想されることであったが、我々の研究で一番の驚きは、図5に示してあるように、常磁性状態でのエネルギーバンド構造 (正確には一粒子励起スペクトル) に Dirac エネルギー分散が現れることである。つまり、我々は、常磁性状態の低エネルギー励起は Dirac 準粒子構造を持っていることを発見した。

これまでの研究においても、固体中で Dirac エネルギー分散が現れることを指摘したものは多いが、そのほとんどが原子構造を変調することによるいわゆるバンドエンジニアによるものであった。我々の研究では、Dirac 準粒子が電子相関により現れることを示した最初の例であり、今までの研究と異

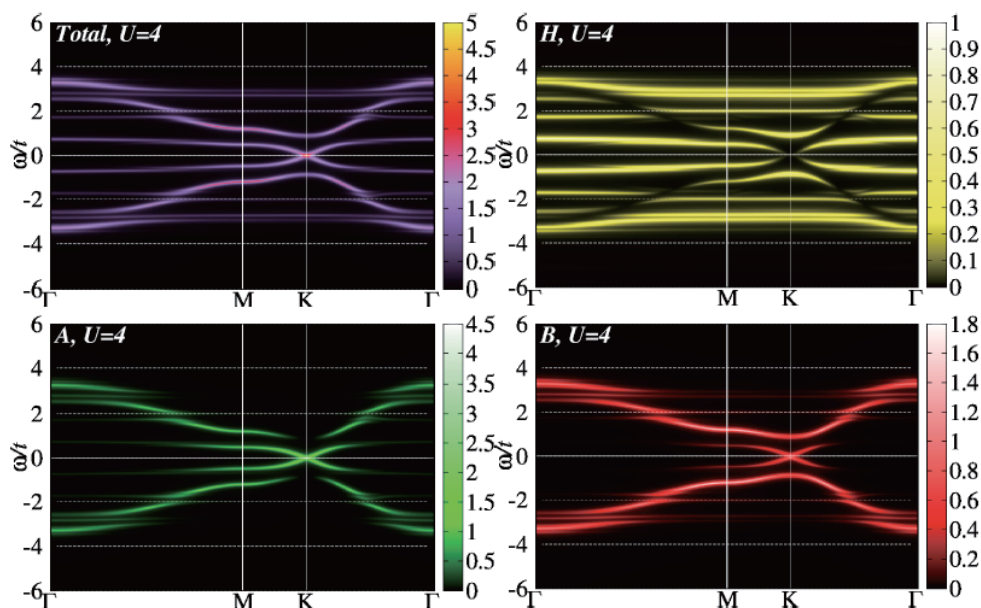


図 5. 相互作用 $U/t=4$ の場合の一粒子励起スペクトル (左上). 水素サイトに射影した一粒子励起スペクトル (右上), A-副格子上炭素サイトに射影した一粒子励起スペクトル (左下), B-副格子上炭素サイトに射影した一粒子励起スペクトル (右下).

【参考文献】

- [1] 関和弘・白川知功・Qinfang Zhang・Tao Li・柚木清司, 日本物理学会 69 回年次大会, 2014, 27a-CL10. [2] K. Seki, T. Shirakawa, Q. Zhang, T. Li, S. Yunoki, **2014** (to be published).

分子システム制御チーム

(チームリーダー：加藤 礼三)

高圧下における分子性導体(DI-DCNQI)₂Cuの電子状態

崔 亨波, 圓谷 貴夫, 加藤 礼三

理研・加藤分子物性研究室

π -d 電子系分子性導体(DI-DCNQI)₂Cu は、ヨウ素原子を介した鎖間相互作用により、他の DCNQI-Cu 塩とは異なる性格を有する。常圧では金属であるが、加圧によって金属-絶縁体転移が起こる。さらに加圧すると、22 kbar 付近に高圧金属相 (MII) が出現した後、基底状態は絶縁体→高圧金属相 (MIII) へと複雑に変化する。ただし、以前の圧力下電気抵抗の測定結果は、低圧側はクランプセル、高圧側はキュービクアンビルセルを用いて得たデータを継ぎ合わせたものであり、1つの加圧装置で全圧力領域を測定したものではない。また、第一原理計算は、絶縁相で2倍周期の超格子が出現する可能性を指摘していたが、実際には、他の DCNQI-Cu 塩と同様に3倍周期の超格子が観測されている。今回、ダイヤモンドアンビルセルを用いて常圧から9.9 GPa までの4端子電気抵抗測定を行い、また、第一原理バンド計算を行うことによって、この物質の高圧下における電子状態を再検討した。

高圧下での電気抵抗測定はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた直流4端子法で行った。直径 0.7 mm の DAC と SUS301 のガスケットを用いて、Daphne 7373 を圧力媒体として使用した。長さ約 0.12 mm のサンプルに 10 μ m の金線と金ペイントを用いて配線を行い、室温でルビー蛍光を測定することにより圧力を決定した。(DI-DCNQI)₂Cu は常圧では低温まで金属状態を保つ。室温電気抵抗は 1 GPa までは小さくなるが、それ以上の圧力ではほぼ一定の値をとる。1.15 GPa 以上の圧力では試料依存性があるものの、約 100 K 付近から抵抗が温度降下とともに上昇し始め、約 50 K 付近から温度を下げるにつれて抵抗が小さくなり金属状態に戻る (図 1)。このリエントラント現象は 1.5 GPa 以上では消失し、金属-絶縁体転移の転移温度は圧力上昇に伴って 80 K 付近から高温側にシフトし、2.26 GPa では 150K まで上昇する。さらに高い圧力では再びリエントラント的振る舞いが現れ、2.76 GPa では 60K 付近から金属状態にもどる。3 GPa 以上ではリエントラント現象は消失し、系は 9.5GPa まで全温度領域で金属状態を保った。

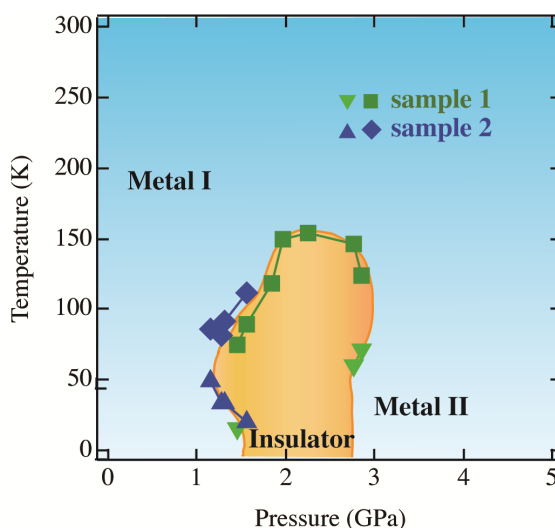
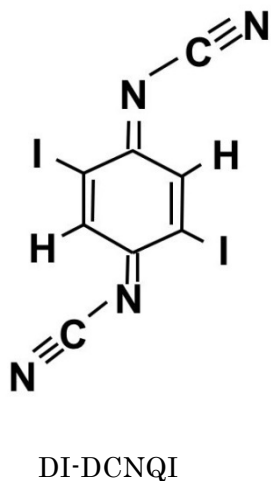


図 1 : (DI-DCNQI)₂Cu の温度-圧力相図

一方、第一原理計算手法を用いて、圧力下における π -d 混成系分子性導体(DI-DCNQI)₂Cu の電子状態を調べた。第一原理バンド計算には、全電子フルポテンシャル線形補強平面波法を用いた。今回、得られた常圧および圧力下でのバンド構造は、以前に報告されているウルトラソフト擬ポテンシャル法による結果と、大変よい一致を示した。今回は、次元性やネスティングベクトルを議論するために、フェルミ面を新たに求めた。先行研究の結果と合わせて議論した結果、この系の電子状態について、以下のことがわかった。(図2に常圧と圧力下におけるバンド構造とフェルミ面を示す。)

- 1) 常圧では、DCNQI の LUMO バンドの幅が(DMe-DCNQI)₂Cu よりも狭く、 π -d 混成が弱い。しかし加圧によって顕著に増大する。[図2(a)]
 - 2) 孤立 DI-DCNQI 分子の HOMO-LUMO のエネルギー差は 0.8 eV であり、DMe-DCNQI の 1.2eV よりも狭い。DI-DCNQI の HOMO にはヨウ素の p 軌道の寄与が大きい。
 - 3) 常圧において一次元的 π バンドのフェルミ波数は $\pi/3c$ から大きくずれていることから、3倍周期の CDW 不安定性は弱いと考えられる。このずれは、15 kbar ではほとんど変化しない。一方、Cu d_{xy} バンドがフェルミ準位近傍に近づき d_{xy}-LUMO 混成が増強される。[図2(b), (e)]
 - 4) 37.61kbar で再び金属化した状態では、HOMO バンド、Cu-d バンドともに大きく広がり、三次元的フェルミ面は消失し、フェルミ波数の $\pi/3c$ からのずれがより大きくなる。[図2(c), (f)] この圧力下において、HOMO バンドに属するヨウ素の p 軌道と Cu-d 軌道との混成バンドがフェルミ面に一次元バンドを作ることが新たにわかった。[図2(f)]
- (DI-DCNQI = 2,5-Diiodo-N,N'-dicyanobenzoquinonediimine,
DMe-DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanobenzoquinonediimine)

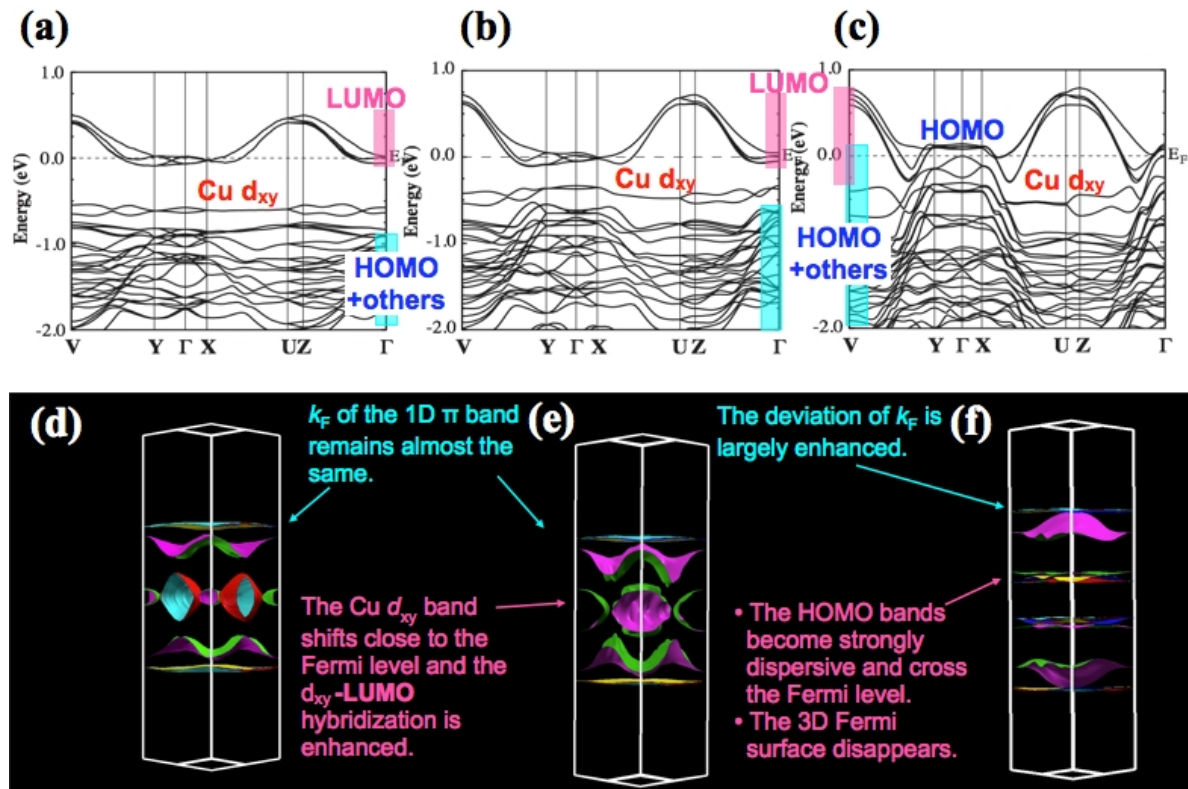


図2 : (DI-DCNQI)₂Cu のバンド構造 (a) 常圧、(b) 15.3kbar、(c) 37.61 kbar、
(DI-DCNQI)₂Cu のフェルミ面 (d)常圧、(e) 15.3kbar、(f) 37.61 kbar。

有機モットFETにおける基板化学修飾効果

佐藤慶明¹, 川相義高¹, 須田理行^{1,2}, 山本浩史^{1,2}, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 分子研・協奏分子システム²

分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Cl (κ -Cl)は、低温では強い電子相関によりMott絶縁体となる擬2次元強相関物質である。本物質は、「圧力印加」によって分子性導体としては高温の12 Kで超伝導状態に転移することで知られるとともに、「電荷ドーピング」によって超伝導・Mott絶縁体転移を起こす銅酸化物高温超伝導体との関連性が盛んに議論されているが、その実験的な検証が困難であった。これまでの研究で我々は、 κ -Clやその姉妹物質である κ -Brの薄片単結晶を用いたFET (Mott-FET)を作製し、電界効果を利用したキャリア注入を行うことで、分子性導体では従来困難だった「電荷ドーピング」によるフィリング制御型Mott相転移を誘起することが可能であることを示しており、圧力効果・電荷ドーピングを同時に制御したうえでのMott転移臨界挙動の界面を目指している。一方でFETデバイスにおいては原理上、電荷注入を受けるのがゲート絶縁膜界面の極近傍に限られることから、キャリアの局在・非局在転移には電子相関のみならず、基板由来のポテンシャル揺らぎのような外的な乱れが強く影響を及ぼす可能性がある。

我々はこうした界面由来の外的な乱れの効果を解明するため、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer; SAM)によって表面修飾を施したSiO₂基板を用い(図(a))、SAMの有無によるMott-FET電子輸送物性比較を行った。SAMはアルキル基(C₈H₁₇-)末端またはパーフルオロアルキル基(C₆F₁₃C₂H₅-)末端を有する有機シラン分子により形成した。また、FET界面による影響を明確に議論するためには、チャンネルとなる κ -Clが高い結晶性および十分な平滑性を持つことが必須であり、膜厚も十分に薄く抑えられることが望ましい。我々は、結晶成長条件を制御することで、分子性単結晶としては最薄レベルとなるおよそ30 nm厚の κ -Cl単結晶を単離・デバイス化することに成功した。非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) により表面高さ構造測定を行い、作製した κ -Cl単結晶FETの中でも、特に平滑な結晶表面を持つものを選んだ上で、電気伝導度測定によるデバイス評価を行った。表面の粗さは、X線回折により見積もられたBEDT-TTF伝導層1層の厚さ1.5 nmを大きく下回っており、単分子レベルで平滑な表面が1 μm^2 以上の広い面積にわたって得られている事がわかった。

図(c),(d)にSAM上、SiO₂上それぞれで観測された電気伝導度を示す。n型のFET特性を示しており、負のゲート電圧 $V_g < 0$ がMott絶縁体(off状態)に対応している。 κ -Clチャンネルの良好な結晶性を反映して、いずれの領域でも高いデバイス性能を示したが、特にSAM上でこの傾向が著しく、高on/offスイッチング比(6桁以上)と高デバイス移動度(約200 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の電界効果移動度)の双方が達成されていることが分かった。またSAM上での電気伝導度 σ の温度依存性をみると、絶縁体($d\sigma/dT > 0$)から金属($d\sigma/dT < 0$)に変化していることが分かる。この挙動は、(i)金属領域・絶縁体領域の境界(転移点)の伝導度は $\sigma \sim 1.6e^2/h$ (e : 電荷素量、 h : プランク定数)であり、理論から予測される金属の最小伝導度(Mott-Ioffe-Regel 限界)ともおよそ一致していること、(ii)ホール係数から見積もられたキャリア数密度は、転移点近傍で一定値 $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (BEDT-TTF 伝導層 1 層に含まれるダイマーの75 %分のホール数に相当)をと

ることとから判断すると、Mott 絶縁体への電荷ドーピングによって、波動関数が空間的に広がりキャリアが非局在化していくという、Mott–Anderson 転移に本質的な現象が捉えられたものと考えられる。以上のように、SAM 修飾基板上では、非修飾 SiO_2 基板上に比べキャリアの非局在化が起こりやすい傾向があることがわかるが、これは絶縁体領域におけるキャリア輸送の活性化エネルギーの差異としても確認することができた。このことは、SAM が界面のスペーサーとして働くことで、 SiO_2 絶縁層に含まれる不純物等が形成するポテンシャルの乱れの効果が抑制されたためと考えることで矛盾なく説明できる(図(b))。

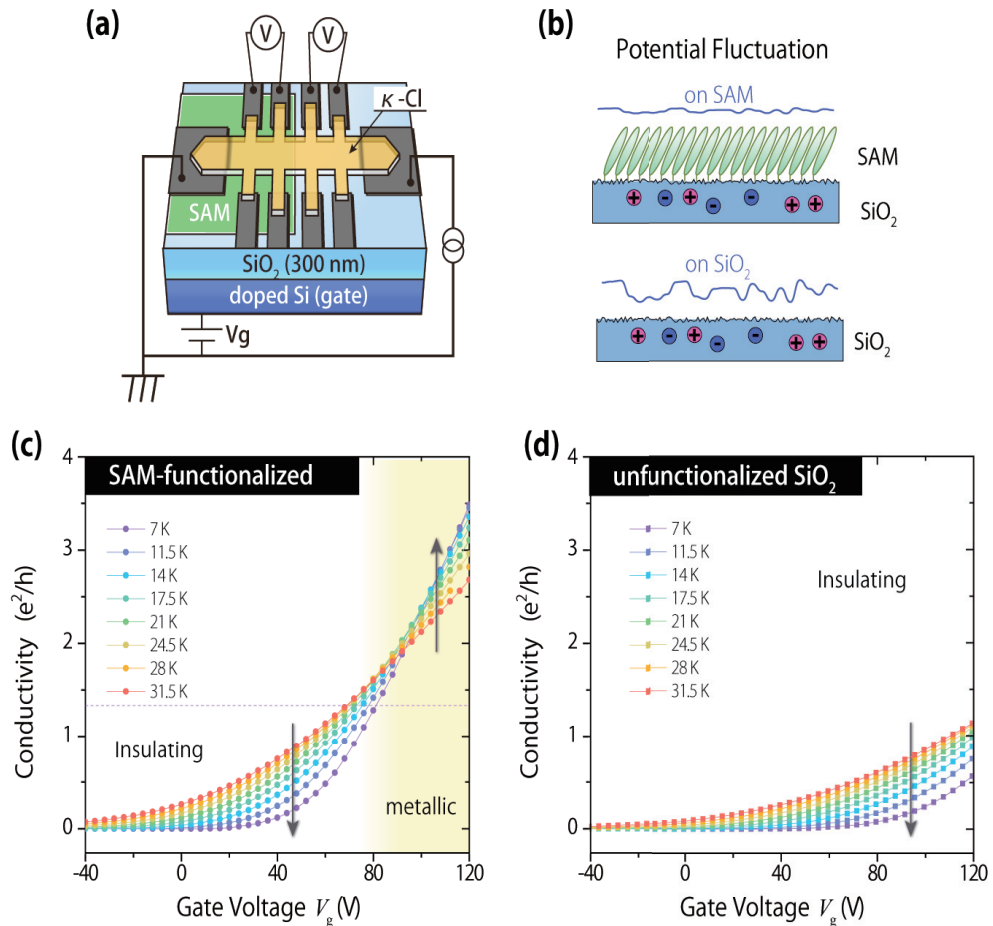


図. (a)SAM 化学修飾パターンを有するデバイスの模式図 (b)基板表面 SAM 修飾によるポテンシャル乱れの変調効果 (c,d) SAM 修飾基板上(c)、および非修飾 SiO_2 基板上(d)における $\kappa\text{-Cl}$ Mott-FET のキャリア輸送特性

水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂に対する 第一原理計算による理論的研究

圓谷貴夫^{1, 2}, 妹尾仁嗣³, 宮崎剛², 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 物材機構・理論計算ユニット量子物性G², 理研・古崎物性理論³

分子性導体は π 電子が主役となり、超伝導を含む電氣的性質、強誘電性、磁氣的秩序、電荷秩序といった多様な物性を示す。最近合成された水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂は、常圧ではダイマー型モット (Mott) 絶縁体と考えられ、極低温までスピンの秩序化しないことから、量子スピン液体状態を示す可能性が実験的に示唆されている。[1] この物質を構成する分子ユニットを図1aに示す。カテコール(Cat)とEDT-TTF (ethylenedithiote-tetrathiafulvalene)が融合した分子が伝導層を形成している。異なる伝導層に属する2つのH(Cat-EDT-TTF)間で1つの水素(H)を共有する特異な構造を有する (図1b)。そのHは、最近接の2つの酸素(O)と水素結合している。近接の分子ユニットに属するH(Cat-EDT-TTF)間でダイマーを組み、2次元(bc)面内では、ダイマーが井桁 (κ) 型に配列している (図2b)。この物質は他の多くの分子性導体と異なり、伝導層間に絶縁層が存在しない。そのため、伝導層間の3次元の飛び移り積分が無視できないほど大きいと考えられる。また測定された電気抵抗の温度依存性は1.6 GPaまで非金属的なふるまいを示すことが実験で確認されている。[2] 一方、TTFの硫黄(S)原子の2つをセレン(Se)に置換した同形物質であるH₃(Cat-EDT-ST)₂は、加圧すると2.2 GPaで金属化する。しかし、電子状態に3次元性がどの程度あるのか、スピン間のフラストレーションがどのような異方的三角格子によって記述されるのか、また共有しているHの波動関数はどの程度、広がっているのかは未だ明らかになっていない。

本研究では、これらの課題に対し、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算手法を主たるアプローチとして、常圧における κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の電子状態を検討した。第一原理計算は、非経験的に多種多様な物質の基底状態における結晶構造と物性を、汎用性と定量性をもって議論可能とする電子状態計算手法である。これまで分子性導体の理論計算は拡張Hückel法に基づく強束縛計算やモデル計算による研究が多く行われてきた。近年、モデルに依存せず、系の基底状態を決定する第一原理計算が、分子性導体の中でも、とりわけ複数の分子軌道がフェルミ面近傍のバンドに寄与する多軌道系で、その威力を発揮している。[3] 本研究では一般化密度勾配近似(GGA)の範囲内で、全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW) 法に基づく第一原理計算手法を用いた。さらに、電子構造に見られる異方性を定量的に評価するために、第一原理計算で得られたフェルミエネルギー付近のバンド構造への数値フィッティングから有効モデルを構築し、有効飛び移り積分を導出した。さらに全エネルギー計算により、分子ユニット内で共有された水素の断熱ポテンシャル面を描き、Hの局在性を調べた。

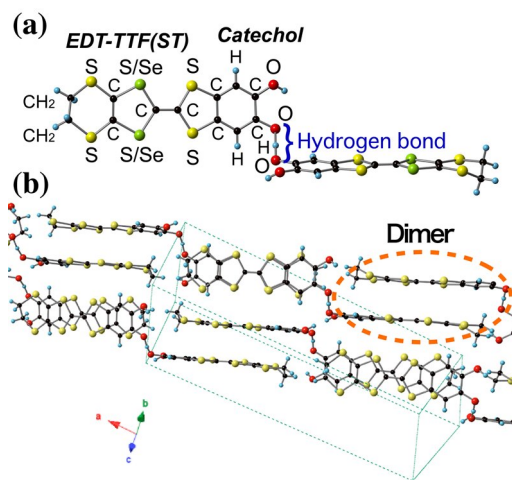


図1. (a) H₃(Cat-EDT-TTF)₂の分子ユニット (b) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の結晶構造

図2 aに κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の常圧におけるバンド構造を示す。典型的なダイマー型モット (Mott) 絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Xによく似た2次元的なバンド構造を示すことが明らかとなった。第一原理バンド構造から、ダイマー間の有効飛び移り積分を求め、2次元面内と面間の飛び移り積分を定量的に見積もった。2次元面内の三角格子の異方性を調べた結果、 $b+c$ 方向の飛び移り積分(b_2)が他の方向(p)よりも大きいことがわかった。得られた飛び移り積分の比 (b_2/p) は 1.23である。この系の描像として、1次元スピン鎖が2つの鎖間相互作用によってフラストレートしている系の可能性を提案した。また、1次元方向にスピン結合が強い場合にスピン液体状態の発現にとって重要であることがモデル計算により、示唆されている。[3]また、伝導層間の3次元的な飛び移り積分は面内のものと比較して無視できず、典型的な電荷移動型2次元分子性導体と比べて大きい。

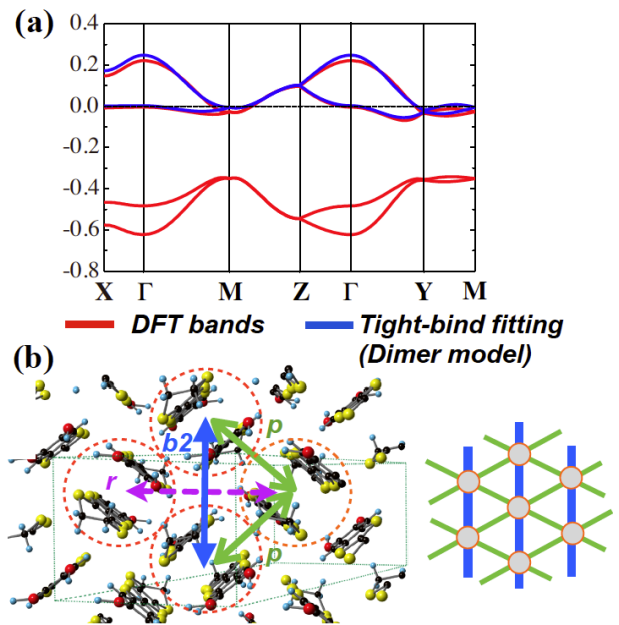


図2. (a) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, (b) bc 面内からみた結晶構造。矢印はダイマー間の有効飛び移り積分。

分子内や分子間にある水素結合における水素の振る舞いは、有機強誘電体やDNA、生体反応など多くの分子システムにおいて、極めて重要な役割をしている。 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂において、測定されたO—O間距離は2.45 Åと比較的短く、Hは通常の共有結合した場合のO—H結合長(1.0 Å)よりも長い。第一原理計算により原子座標を最適化した結果、実験で確認されている空間群(C2/c)を用いた場合には、O—H—O結合は対称であり、O—O間距離は2.43Å、O—H結合長は1.22Åと実験値よりも短い。一方、H₃(Cat-EDT-TTF)₂ユニット内で2つのH(Cat-EDT-TTF)を非等価にしたP-1構造を仮定して最適化を行ったところ、O—O間距離は2.45 Å、O—H長は1.17と1.23 Åが安定化された。これら2つの構造間のエネルギー差は大変小さく、競合している。この系のようにO—O間距離が2.50 Å以下と短い場合、Hが感じるポテンシャルの2つの極小値間の距離は0.2 Å程度と極端に短くなり、O—O間距離が短くなるとあるところで1つの極小値しかもたなくなる。そのため、断熱ポテンシャルが二つの極小値をもっている、Hの原子核の量子効果により、Hの存在確立はO—O間の中心位置に最大振幅をもつ。これは、低バリア水素結合(Low-barrier hydrogen bond)と呼ばれ、生体分子や水素結合系有機強誘電体の機能発現に深く関わっている。[5] また、ポテンシャル面が平らなことから、Hは0.4 Å程度の空間的な広がりを持って動いていると考えられる。

【参考文献】

- [1] 磯野貴之ら, 日本物理学会 秋季大会, 20pEB-10 (2012). [2] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Kobayashi, K.; Murakami, Y.; H. Mori *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Tsumuraya, T.; Seo, H.; Tsuchiizu, M.; Kato, R.; Miyazaki, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, 82, 033709. [4] Yunoki, S.; Sorella, S. *Phys. Rev.B*, **2006**, 74, 014408, and references therein. [5] Frey, P.A.; Whitt, S. A.; and Tobin, J. B. *Science* **1994**, 264, 1927. Cleland, W. W and Kreevoy, M. M. *Science*, **1994**, 364, 1887.

放射光静電ポテンシャル解析法による吸着水素分子の機能解明

小曾根崇¹，西堀英治²，高田昌樹¹

理研・高田構造科学研究室¹，理研 RSC-リガク連携センター²

再生可能エネルギーの貯蔵形態として、水素分子が提案されている。しかし、水素分子の高密度貯蔵、安定な吸蔵放出が可能な吸着材料は、未だ実用化されていない。高性能な吸着材料の開発には、水素分子と吸着材料が構成する分子システムの理解が不可欠である。

水素貯蔵材料の一つとして、多孔性配位高分子(PCPs)の研究が進められている。有機・無機複合材料であるPCPsは結晶構造設計性に優れているため、複雑な形状の細孔空間を作り出すことが出来る。しかしながら、水素分子の物理吸着に真に適した細孔空間の設計指針は確立していない。

優れた水素吸着能を発現する細孔構造に関する知見を得るために、放射光X線を利用したマキシмумエントロピー法(MEM)による電子密度分布解析[1]により、水素分子の吸着状態の観察を試みた。更に、細孔空間内部の静電相互作用を可視化することにより、吸着した水素分子が、細孔空間から、どのような影響を受けているのかを調べた。

構造制御の可能なホフマン型PCPsを対象として、中でも、対称性の高い細孔空間を有する $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pyrazine, M = Ni, Pd, Pt) [2](図1)について着目し、研究を行った。

始めに、水素分子の等温吸着測定を行い、錯体 $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (1)への吸蔵量を調べた。次に、吸着した水素分子の状態を知るために、吸着状態でのラマンスペクトル測定を行った。更に、吸着状態及び、脱着状態での放射光粉末X線回折測定を行い、回折データのリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 F_{obs} を用いてMEM解析[1]することで、結晶格子内の電子密度分布図が得られるので、それを基に空間内の静電ポテンシャル解析[1]を行った。

錯体1の等温吸着曲線を図2に示す。80 KPaにおける、1細孔あたりの吸着量は77 Kで約2.5分子(1.49 wt %)、20 Kで約3.5分子(2.07 wt %)であり、降温による吸着量の増加を確認した。加えて、ラマンスペクトル測定において、オルト(o)水素に由来したピーク(C)が消滅し、パラ(p)水素に由来した新しいピーク(D)が出現することが見出された。これは降温に伴って、通常よりも短い時定数でオルト(o)水素からパラ(p)水素へ核スピン転換が起きていることを意味している。o-p 転換を促進する材料は、効率的な水素貯蔵において重要であり、この物質は細孔吸着機能だけではなく、o-p 転換触媒の機能も持っていることが明らかとなった。細孔空間のどのような変化が o-p 転換を促進するのか、そのメカニズムについて大変興味を持たれる。そこで、まず、放

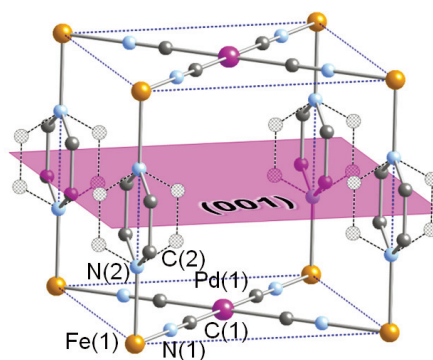


図1 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (1) の結晶構造

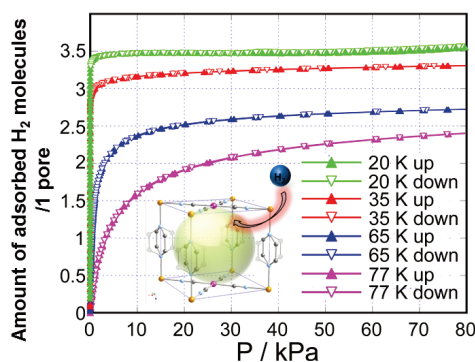


図2 錯体1の等温吸着測定

射光 X 線による精密構造解析により、高温相と低温相での、吸着水素分子の構造状態の違いを調べた。

吸着状態と脱着状態にある錯体 **1** の結晶構造の温度変化を比較すると、吸着状態にある錯体 **1** の *a* 軸のみが大きな負の熱膨張を示し特異であることが分かる(図 3)。この降温に伴う異方的な拡張の原因を明らかにするために、MEM 電子密度分布情報から、細孔空間内の水素分子位置を特定した。その結果、20 K と 77 K では、水素分子の吸着位置が大きく異なることが判明した。

この吸着位置の変化が、なぜ *o-p* 転換を促進するのかを明らかにするために、MEM 電子密度情報を用いた静電ポテンシャル解析により、細孔空間内の電場強度を評価した。その結果、高温側での吸着位置では電場強度は 0、低温側での吸着位置では電場強度は 7.62×10^{10} V/m となった。最近発表された、電場誘起による *o-p* 転換現象の理論[3]では、 10^{10-11} V/m もの強電場下では、水素分子内のシュタルク効果によって、転換速度は時定数で $\sim 10^2$ s 程度になることが示されている。

降温に伴う吸着量の増大と、吸着構造の変化については前年度に報告したが、今回は新たに、降温に伴って、*o-p* 転換が短い時定数で起きていることを明らかにした。放射光 X 線による構造解析研究から、細孔空間内の電場強度の違いが、*o-p* 転換速度の違いに符合していることを見出した。今回、静電ポテンシャル解析手法によって、細孔空間の静電相互作用を可視化することで、水素分子と吸着材料が構成する分子システムが発現する機能を、微視的に理解することに成功した。

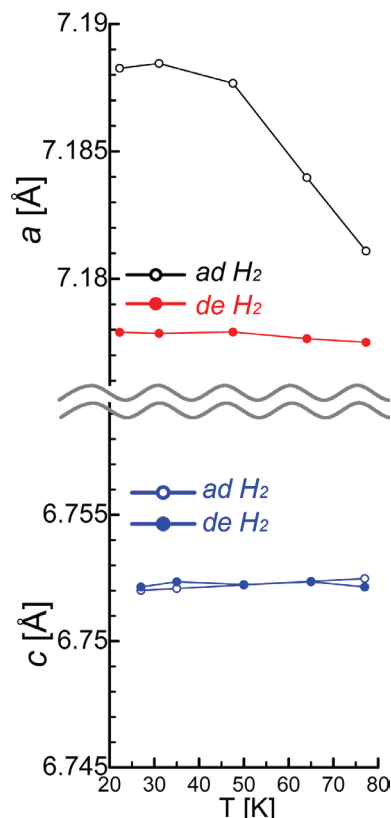


図 3 吸着状態及び脱着状態における錯体 **1** の格子定数

【参考文献】

- [1] a) Takata, M.; Nishibori, E.; Sakata, M. *Z. Kristallogr.* (2001), **216**, 71. b) Tanaka, H.; Takata, M.; Nishibori, E.; Kato, K.; Iishi, T.; Sakata, M. *J. Appl. Crystallogr.* (2002), **35**, 282. c) Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* (2006) **74**, 172105.
- [2] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, (2009), **48**, 4767.
- [3] Sugimoto, T.; Fukutani, K. *Nature Physics*, (2011) **7**, 307.

Visualization of Molecular Electronic Polarization in Bi₂SiO₅

Younghun Kim, Juegeun Kim and Masaki Takata

Structural Materials Science Laboratory, RIKEN

The emergence of ferroelectric property of Bi₂SiO₅ (BSO) has been investigated by visualizing electronic polarization within a fragment unit, which is collaterally defined from the electrostatic potential (EP) analysis based on electron charge density (ECD) using maximum entropy method (MEM) [1-3].

BSO has a layered structure composed of the SiO₃ and the Bi₂O₂ layers, which are stacked each other along the *a*-axis. An appearance of electric polarization accompanys the structural phase transition from the orthorhombic (*Cmcm*) to the monoclinic structure (*Cc*) with cooling (**Figure 1**). From synchrotron radiation (SR) X-ray powder diffraction data, nuclear positions and ECD distribution are determined by using the MEM/Rietveld method. The fragment is defined as the region surrounded by the trace of local minimum of EP, which is obtained as the sum of electron- and nucleus-charge components, $U_{\text{ele}}(\mathbf{r})$ and $U_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$. The electric polarization based on the ECD/EP analysis is given by the following equation,

$$\vec{P} = \frac{e}{V} \left[\sum_i A_i \{ (X_i - x_o) \hat{x} + (Y_i - y_o) \hat{y} + (Z_i - z_o) \hat{z} \} - \left\{ \int (x_i - x_o) \rho_i(x_i) dx_i \hat{x} + \int (y_i - y_o) \rho_i(y_i) dy_i \hat{y} + \int (z_i - z_o) \rho_i(z_i) dz_i \hat{z} \right\} \right] \quad (1)$$

where V and e are the volume of the unit cell and the elementary charge. z_i and R_i are the atom number and the position of *i*th atom. $\rho(r_i)$ is the electron density located at *i*th pixel. r_i and r_o are the position of *i*th pixel and the center of mass. This method for the estimation of polarization was termed MaxEnt/fragment EP method.

Figures 2 show ECDs at the ferroelectric phase (300 K) and the paraelectric phase (773 K). At ferroelectric phase, the Bi atoms form a stronger covalent bond with one of the four-equivalent first-neighbored O atoms in the paraelectric phase. The Bi(b)-O(b) and Bi(a)-O(c) pairs form electric dipole moments, and the two neighboring electric dipoles align against each other in the Bi₂O₂ layer (**Figure 2(a)**). On the other hand, the Si atoms in the ferroelectric phase form a stronger covalent bond (**Figure 2(b)**) with three of the four-equivalent first-neighbored O atoms in the paraelectric phase, giving rise to the formation of the SiO₃ fragment in the SiO₃ layer. The electric polarization of the SiO₃ fragment aligns in the ferroelectric configuration. It is found that the large dipole moment of BSO originates from the SiO₃ layer instead of the

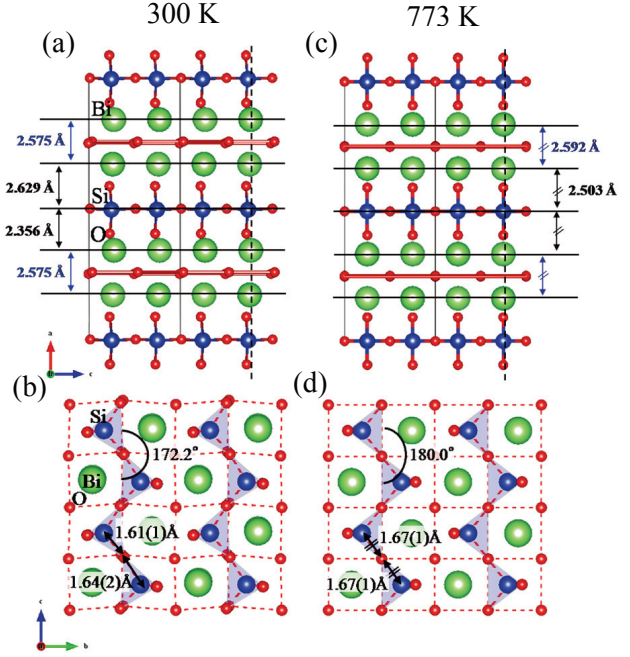


Figure 1. Crystal structure of BSO at 300 K (a,b) and 773 K (c,d). (a) and (c) were the projected view of Bi₂SiO₅ onto a-c plane. (b) and (d) were the projected view onto b-c plane.

Bi₂O₂ layer.

With MaxEnt/fragment EP method, the polarization of Bi₂SiO₅ is reasonably decomposed into local polarizations (**Table 1**). The SiO₃ layer shows a large polarization of 27.34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The projected values of the polarization along *a*- and *c*-axis, P_a and P_c , in the SiO₃ layer are 1.44 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 27.30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. It should be noted that the P_b is zero due to the inversion symmetry along *b*-axis. The Bi₂O₂ layer has small but a distinct polarization value: the projections of polarization in the Bi₂O₂ layers are -1.78 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for P_a and -3.82 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for P_c . Total P_a and P_c of BSO are estimated to be 0.34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 23.48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. The value of P_a in the preset study is roughly consistent with that predicted by the theoretical calculation (0.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) and that determined by *PE* measurements (0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). The P_c predicted by the theoretical study is 14.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The present work demonstrates that the MaxEnt/fragment EP method using the precise X-ray powder diffraction data enables us to determine the local polarization in the crystal as well as the bulk polarization values. The newly developed method will facilitate further development of lead free ferroelectric materials by visualizing local polarizations, which are good clue to understanding an origin and a mechanism of ferroelectricity.

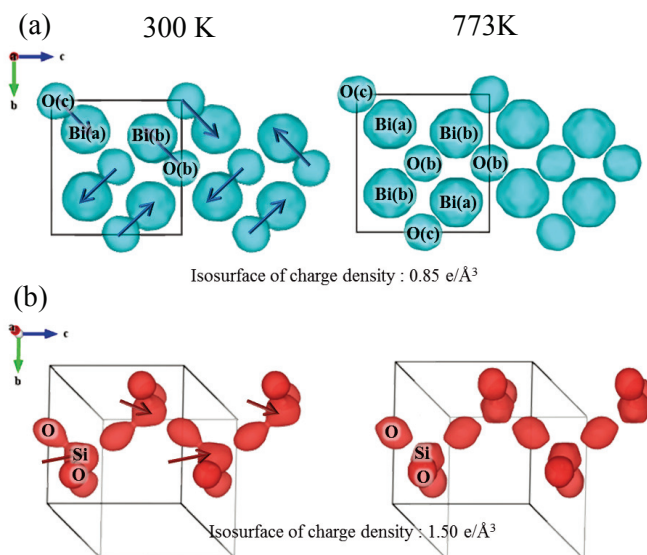


Figure 2. Dipole moment of Bi-O and SiO₃ fragment. (a) Shape of BiO₄ pyramid with the 0.85 e/Å³ isosurface. (b) Shape of SiO₃ tetrahedral fragment with the 1.5 e/Å³ isosurface. Arrows in (a) and (b) show the electric dipole moment expected from the structural distortion.

Table 1. The polarization in the layer and a unit cell of ferroelectric BSO.

Unit : $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

		$ P $	P_a	P_b	P_c
MaxEnt/fragment EP method	Bi₂O₂	4.21(7)	-1.78(12)	0	-3.82(2)
	SiO₃	27.34(2)	1.44(12)	0	27.30(1)
	Bi₂SiO₅	23.48(3)	0.34(24)	0	23.48(3)
<i>PE</i> hysteresis	Bi ₂ SiO ₅	-	0.8	-	-
First-principle calculation[4]	Bi ₂ SiO ₅	14.5	0.1	0	14.5

References

- [1] Sakata, M., Mori, R., Kumazawa, S. & Takata, M. Electron-Density Distribution from X-ray Powder Data by Use of Profile Fits and the Maximum-Entropy Method. *J. Appl. Cryst.* **23**, 526-534 (1990).
- [2] Collins, D. M. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature* **298**, 49-51 (1982).
- [3] Tanaka, H., Kuroiwa, Y. & Takata, M. Electrostatic potential of ferroelectric PbTiO₃: Visualized electron polarization of Pb ion. *Phys. Rev. B* **74**, 172105 (2006).
- [4] Taniguchi, H. *et al.* Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1-6 (2013).

分子システム生体チーム

(チームリーダー：城 宜嗣)

生体内の一酸化窒素動態： NOの産生、授受、消去システムの構造機能解析

當舎 武彦¹, 杉本 宏¹, 久野 玉男¹, 寺坂 瑛里奈^{1,2}, 佐藤 希^{1,3},
David Young^{1,4}, Andrea Duo^{1,4}, 石井 頌子^{1,2}, 城 宜嗣^{1,2}

理研・城生体金属科学¹, 兵庫県立大・生命理学², 京大院・農³, U. Liverpool⁴

1. 緒言

一酸化窒素 NO はラジカル分子であり、その高い反応性の為に、細胞に取っては非常に毒性の高い気体分子である。しかし、生体内には、NO を積極的に産生するシステムが存在する。一つは、ヒトを含む哺乳動物において一酸化窒素合成酵素がアルギニンを基質とする酸素添加反応によって産生している。産生された NO は、その受容体である可溶性グアニル酸シクラーゼに結合することにより、血管拡張、殺菌、神経伝達などの生理作用を発揮している。他の一つは、嫌気性微生物の呼吸 (O_2 を使わない呼吸) の一種である脱窒 denitrification の中間体として産生されている。脱窒においては、4 種類の金属酵素により硝酸塩 NO_3^- や亜硝酸塩 NO_2^- が窒素分子 N_2 まで還元される ($NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$)。この過程で、NO は亜硝酸還元酵素 Nitrite Reductase: Nir による NO_2^- 還元によって産生され ($NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$)、一酸化窒素還元酵素 Nitric Oxide Reductase: NOR により速やかに亜酸化窒素 N_2O へ変換されている ($2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O$)。

我々は、膜結合性タンパク質である NOR の結晶構造を明らかにし、NOR が好気呼吸酵素 (チトクロム酸化酵素) と共通の祖先を有する事を明確に示した。すなわち、呼吸酵素がその分子進化において、NO 還元から酸素 O_2 還元へと機能変換されたと考える事ができる。両呼吸酵素の分子構造と酵素反応機構を詳細に比較できれば、進化に学んだ「小分子活性化触媒の設計」が可能となる。以上の考えの基で、NOR の構造を基盤にして触媒反応機構の確立をめざして研究を進めてきた¹⁻⁵。

一方、微生物の脱窒において、Nir が産生した NO は細胞内を拡散することなく、NOR によって無毒化されている点は興味深い。実際、NOR を欠損した脱窒微生物は生育が悪いことが知られている。脱窒微生物内には、NO の産生と消去を連続的に行っている触媒反応システムが存在すると考えて解析を行った。

2. 結果と考察

1. NOR の反応機構の確立

従来の酸化型の結晶構造に加えて、還元型、還元一酸化炭素結合型、還元アルドキシム結合型の構造解析に成功した。その結果、NOR の酵素反応中心であるヘム-非ヘム鉄の複核中心の構造には、二分子の NO 同士を非常に近い状態で鉄に配位させる特徴がある事が明らかとなった。その結果、還元鉄から NO への電子移動の結果生成する 2 つの NO アニオン (NO^-) が近接効果により不均化反応により N_2O が生ずる反応機構を支持する結果が得られた。



現在、大腸菌を宿主とする NOR の発現系を作成しており、それが出来次第に各種変異体を調製し、上記反応機構を検証する予定である。

2. Nir-NOR 超分子複合体の解析

脱窒において、NO 産生酵素 Nir によって産生される NO は、細胞毒性が強い為に、産生後、細胞内を拡散することなく、速やかに NO 消去酵素 NOR によって消去されなければならない。実際、精製した Nir と NOR を用いて、NO 産生と消去の活性測定を行った (Figure 1)。その結果、Nir は NO_2^- を還元して NO を産生するが、NOR が存在すると産生された NO は速やかに消去されている事を確認した。このような NO_2^- から N_2O への連続反応を可能とする為には、Nir と NOR が複合体を形成する事が一番効率的である。しかし、このような複合体の形成は、未だ何の証拠も無い。そこで、表面プラズモン共鳴法を用いた相互作用解析の結果、明らかに両酵素は相互作用しており、さらに Nir-NOR 複合体の X 線結晶構造解析にも成功した (Figure 2)。

温室効果ガスであり、オゾン層破壊物質である N_2O の地球規模での産生の約 70% に、脱窒微生物がかかわっている事を考えると、これらの成果は、その減少につながる。

3. 病原菌由来のキノール依存型 NOR の構造機能解析

病原菌がヒトに感染した際に、ヒトのマクロファージは細胞毒性の高い活性酸素や NO を放出することにより殺菌する。それに対して、病原菌は NOR を用いて、NO を無毒化し生育をはかっている。病原菌由来の NOR の構造機能解析とその情報を基盤にした抗菌薬設計をめざして、髄膜炎菌 (*Neisseria meningitidis*) と日和見感染菌 (*Achromobacter xylosoxidans*) 由来 NOR の研究を開始した。これらの NOR の大腸菌を用いた発現系および、精製系を確立した。

【参考文献】

- (1) Hino, T. et al. *Science* **2010**, 330, 1666-1670 (2) Matsumoto, Y. et al. *Nat. Strl. Mol. Biol.* **2012**, 19, 238-245
(3) Sato, N.; et al. *Proteins* **2014**, in press (4) Terasaka, E. et al. Special Issue on *Respiratory Oxidases* in *Biochim. Biophys. Acta - Bioenergetics* **2014** in press

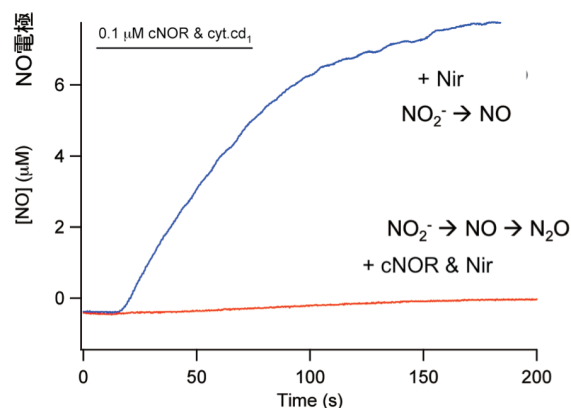


Figure 1. NO generation by Nir and NO decomposition by NOR

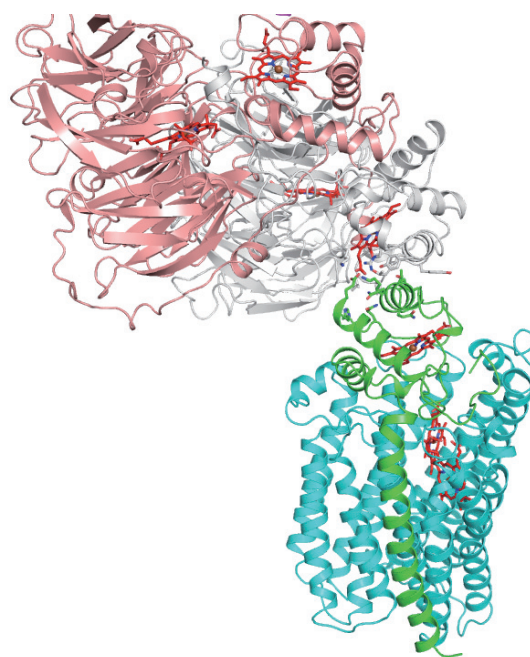


Figure 2. Structure of Nir-NOR Complex

生体内の鉄動態： 鉄の生体内輸送システムの構造機能解析

杉本 宏¹, 中村 寛夫¹, 土井 章弘¹, 富樫 ひろ美¹, 城 宜嗣¹

理研・城生体金属科学¹

1. 緒言

鉄イオンは、微生物から植物・動物まで、すべての生物にとって、その生存に必須の微量元素（ミナラル）である。多くの場合、鉄はタンパク質分子内にとりこまれて、電子移動反応・物質代謝・酸素運搬・エネルギー変換・情報変換などの重要な生理反応で必須の役割を担っている。ヒトの場合は、鉄は十二指腸において食物から取り込まれると同時に、体内の鉄を回収し再利用するシステムが働いている。このシステムには多くのタンパク質が関わっており、それらが厳密な制御のもとで、体内の鉄濃度を一定に保つ、すなわち「鉄の恒常性」を維持している。何らかの理由で、この制御が破壊されるとシステムが機能しなくなり、体内における鉄が欠乏や過剰となり、貧血やがんなどの深刻な疾病の原因となる。

病原性バクテリアにおいても、鉄イオンは必須の栄養源であり、宿主への感染後の増殖に利用されている。病原菌は、必要となる鉄分を宿主の体内に多く存在するヘモグロビンなどのタンパク質やヘム（鉄ポルフィリン錯体）から得ている。その際、ヘム濃度を感知するタンパク質、細胞内に取り込む輸送タンパク質（インポーター）、余分なヘムを排出する輸送タンパク質（エクスポーター）が機能している。以上のように、すべての生物には、鉄の吸収・運搬・感知・貯蔵・利用を行うために様々なタンパク質分子が連環した「分子システム」が機能しているのである。そのシステムの全貌を、関連するタンパク質の分子構造と分子機能を基盤に理解することが本研究の大目的である。

2. 結果と考察

1. ヒトの鉄吸収に関与する還元酵素の構造機能研究

ヒトで十二指腸 (duodenum)において食物からの鉄イオンが吸収される際には、腸管表面の細胞に入った鉄はまず、腸管上皮細胞膜上で Duodenal cytochrome *b* (Dcytb)という 6 回膜貫通型の還元酵素によって三価 (Fe^{3+})から二価 (Fe^{2+}) に還元された後に、輸送タンパク質 Divalent metal iron transporter-1 (DMT-1) によって細胞内に取り込まれる。Dcytb の分子構造から鉄獲得の分子メカニズムを解明すること目的とし、結晶構造解析を進めている。大腸菌の発現系を用いて Dcytb の野生型および部位特異的変異体を作製し、結晶化条件の検討を行った。現在、約 6 Å分解能の X 線回折像を与える結晶が得られている。機能解析についてはストップフロー法を用いて Dcytb に含まれるヘム鉄の還元および再酸化の反応速度の測定を行った。

2. 病原菌由来ヘム輸送タンパク質（インポーター）の構造機能研究

病原菌がヘムを細胞内に取り込む際には、ATP の加水分解を利用して膜タンパク質 ABC トラン

スポンサー複合体（インポーター）が機能している。日和見病原菌の一種である *Burkholderia cenocepacia* 由来のヘムトランスポーター BhuUV-T の構造解析については、約 3.5 Å 分解能の X 線回折データが得られ、分子置換法による位相決定に成功した（Figure 3）。構造精密化を進めた結果、ヘム非結合型の構造であり、膜貫通領域のヘリックスの配置（Figure 3 の緑、橙の部分）は細胞内側に大きな口を開けた状態をとっていることが解った。BhuT（Figure 3 の赤の部分）は可溶性のタンパク質であり、ヘムを運搬し、膜貫通サブユニット BhuUV（Figure 3 の緑、橙、青の部分）に受け渡す機能を果たしている。BhuT 単独での結晶構造解析により、ヘムと結合している 2 種類のホロ型構造に加えてヘムの結合していないアポ型構造を得た（Figure 4）。決定した複数の構造で観測された特徴の差異は、ヘムの結合に加えてトランスポーターへのヘムの受け渡しに関わる構造変化を反映していると推測される。変異体を用いた詳細な機能解析を行うと同時に、時分割分光測定ならびに分子動力学シミュレーションによって、ヘム取り込みの動的構造解析まで発展させる予定である。

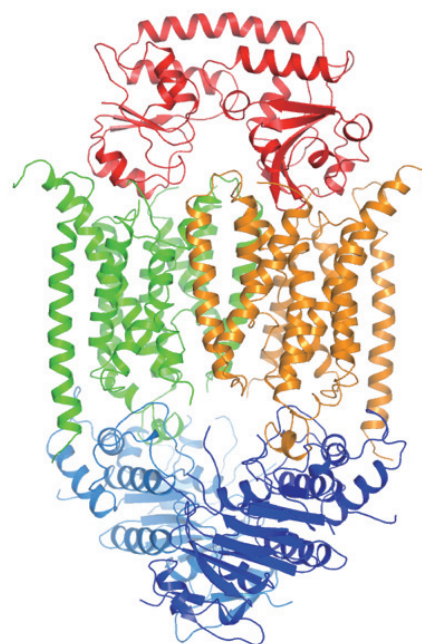


Figure 3. Crystal Structure of Heme Importer BhuUVT of Pathogenic Bacterium *Burkholderia cenocepacia* at 3.5 Å

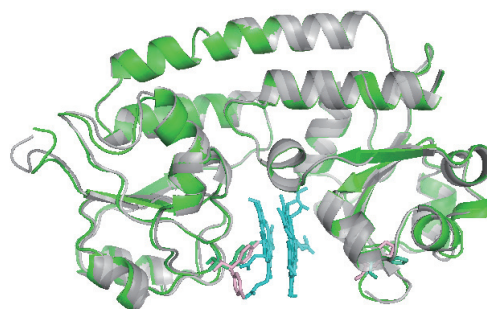


Figure 4. Crystal Structures of Heme-bound (green) and -unbound (grey) Forms of isolated BhuT

3. 病原菌由来ヘム輸送タンパク質（エクスポーター）の構造機能研究

病原菌は、感染先から増殖に必要なヘムを取り込む一方で、過剰なヘムが強い細胞毒性を示すことから、それを細胞外に排出する解毒系も備えている。従来の生理学、遺伝学的研究に加えて、新たにこの解毒系膜タンパク質（エクスポーター）分子の構造機能を明らかにし、病原菌によるヘム排出の分子機序の解明をめざしている。ジフテリア菌由来のエクスポーターHrtBA タンパク質を研究対象とし、細胞・分子生物学的手法を用いて、ヘム排出の機能解析をおこなった。さらに、可溶化、精製した HrtBA を用いて、このエクスポーターが ATP の加水分解エネルギーを利用して細胞膜からヘムを排出する ABC 型のポンプであることを示した。現在、結晶化を試みている。

時分割構造解析装置の開発と利用

久保 稔¹, 木村 哲就¹, 城 宜嗣¹

理研・城生体金属科学¹

1. 緒言

タンパク質機能を真に理解するためには、X線結晶構造解析等で得られる静的な構造だけでなく、実際にタンパク質が機能している際の動いている構造（動的構造）の情報が必須である。本研究では、タンパク質の動的構造情報を得ることを目的に、SACLAを用いた時間分解X線結晶構造解析法の開発、ならびにその情報と相補的に利用できる時間分解分子分光測定装置（特に赤外分光装置）の開発を行っている。

2. 結果と考察

1. SACLAを用いた時分割X線結晶構造解析の基盤開発

SACLAを用いた時分割X線結晶構造解析では、タンパク質の単結晶にポンプ光（可視光パルスもしくは紫外光パルス）を照射することによって光反応を誘起し、その Δt 秒後にSACLAからのフェムト秒X線パルスを照射して反応途中のタンパク質結晶からのX線回折像を取得する。さらに我々の実験では、フェムト秒X線パルスと同期したフェムト秒白色光（450~700 nm）を光源として、時分割可視吸収スペクトルを同時に取得する。可視吸収分光は、ポンプ光による反応効率の評価のほか、反応中間体の同定やそれらの存在比の解析に有用である。本年度は、X線回折と同軸・同時測定が可能な顕微可視吸収分光装置を開発した。この装置をSPRING-8 BL26B2に設置し、チトクロム酸化酵素とNORに適用した結果、これらの金属酵素がX線照射によって還元される過程が、可視吸収スペクトルの変化を通してリアルタイムで観測された（Figure 5）。またX線回折像も可視吸収スペクトルと同時に取得でき、本装置の有用性が確認された。また、

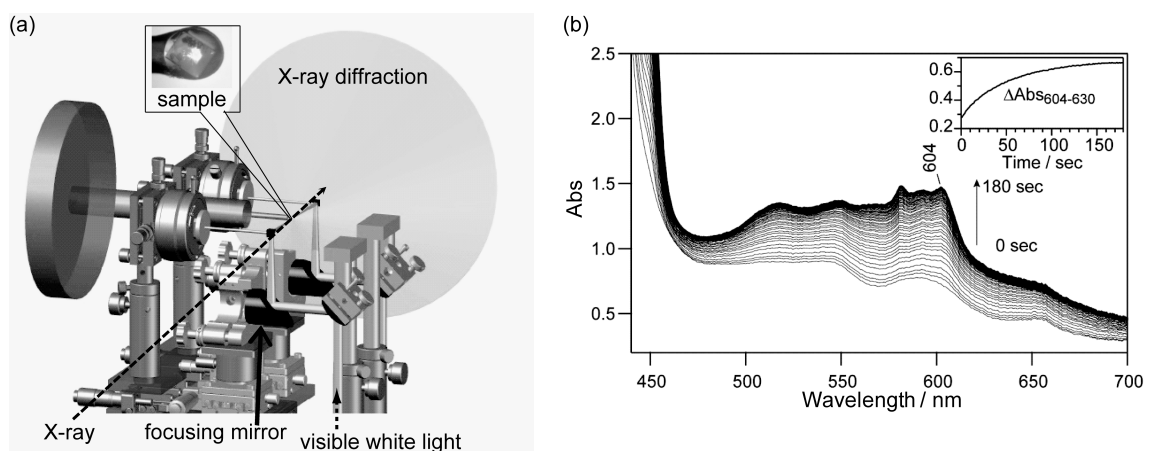


Figure 5. (a) Optical layout of X-ray diffraction and visible absorption measurement system. (b) Absorption spectral change of oxidized cytochrome c oxidase under X-ray irradiation.

SACLA での時分割 X 線結晶構造解析を進めるにあたり、予備実験を行える時分割顕微可視吸収分光装置を開発し、SPring-8 側室に設置した。時分割 X 線結晶構造解析の第一の目標は、チトクロム酸化酵素の配位子光解離後の動的構造観測である。現在、時分割可視吸収実験を通して、その実験条件（温度、ポンプ光の偏光や強度）を検討している。

2. 時分割 X 線結晶構造解析との相補利用を目指した時分割顕微赤外分光装置の開発

赤外分光法は、機能部位（官能基）の電子状態・プロトン化状態の解析が可能であり、且つ結晶試料にも溶液試料にも適用できる分光法である。そこで我々は、SACLA を用いた時分割 X 線結晶構造解析との相補利用を目指して、フェムト秒赤外レーザーを用いた時分割顕微赤外分光装置を開発し、SPring-8 側室に設置している。本年度は、結晶マウント用赤外フローセルを開発した。このセルの流路はテーパー型をしており、結晶の厚みと流路の厚みが一致したところで結晶が固定される。フローする溶液を選択することで、様々な測定条件（酸化還元状態や配位子の有無）を制御可能である。このセルの有用性は、配位子光解離後のチトクロム酸化酵素結晶の時分割可視吸収スペクトル測定を通して確認された。また、本年度にフェムト秒赤外レーザーとマルチチャンネル赤外検出器が導入され、赤外分光装置の開発に必要な機器が揃い、赤外光学系を構築中である。

3. 時分割可視・赤外分光法による NOR の短寿命中間体の解析

NOR の反応機構を明らかにするためには、NO 結合型中間体や hyponitrite 中間体の化学構造の解明が必須であるが、それらの中間体は短寿命（サブミリ秒～ミリ秒）であるために、これまで観測が困難であった。そこで本研究では、高い時間分解能を実現できるフロー・フラッシュ測定システムを開発し、時分割可視・赤外分光実験に適用することで、短寿命中間体の化学構造の決定を目指した。フロー・フラッシュ測定では、紫外光パルス照射によるケージド NO からの NO 放出（ $\sim 50 \mu\text{s}$ ）で反応を開始する。試料は 1 パルス測定毎にフローによって交換される。本年度はマイクロ流路フローセルを開発し、フロー・フラッシュ時分割可視吸収測定を可能にした。現在、可視分光により NO 還元反応の中間体の同定を試みている。

Post-transcriptional regulator Hfq binds catalase HP11:

Crystal structure of the complex

Koji Yonekura, Masahiro Watanabe, Yuko Kageyama, Kunio Hirata, Masaki Yamamoto and

Saori Maki-Yonekura

RIKEN SPring-8 Center

The post-transcriptional regulator Hfq plays a key role in the survival of bacteria under stress. A small non-coding RNA (sRNA) DsrA is required for translation of the stationary phase sigma factor RpoS, which is the central regulator of the general stress response [1]. Hfq facilitates efficient translation of *rpoS* mRNA, which encodes RpoS. Hfq helps in the function of other specific proteins involved in RNA processing, indicating its versatility in the cell. However, structural information regarding its interactions with partners is missing.

HP11 is one of two catalases in *E. coli* and its mRNA is transcribed by an RNA polymerase holoenzyme containing RpoS, which in turn is under positive control of small non-coding RNAs and of the RNA chaperone Hfq. This sigma factor is known to have a pronounced effect on the expression of HP11 [2].

We obtained crystals of Hfq and HP11 complexes from cell lysates following attempts to overexpress a foreign membrane protein [3]. The overexpression probably increased stress, and likely promoted expression of catalase HP11 from the *katE* gene through RpoS. We identified the crystal contents as Hfq and catalase HP11 by peptide mass finger printing (PMF) MALDI-TOF analysis. EM observation showed large complexes with ring-like structure (Fig. 1), which corresponded to Hfq and HP11 complexes in sample solution. This observation supports the view that complex formation takes place prior to crystallization [3].

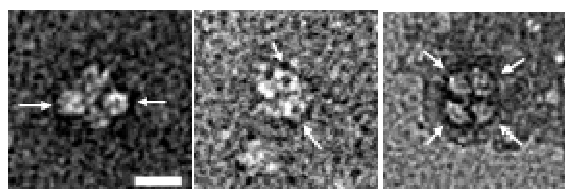


Fig. 1. Typical electron micrographs of complexes of endogenous Hfq and HP11 in *E. coli*, prepared with negative staining. Some ring-like structures with dimensions of 70 - 80 Å are indicated with arrows. The scale bar represents 100 Å.

We solved the crystal structure of the Hfq and catalase HP11 complex at 2.85 Å resolution by X-ray crystallography [3]. Diffraction data from the crystals were collected on a micro-focus beam line BL32XU of SPring-8 at a wavelength of 1 Å. X-ray diffraction from whole crystals showed high diffuse backgrounds and blurred diffraction spots. A focused beam with a dimension of $1.6 \times 10 \mu\text{m}$ gave excellent patterns.

The crystal structure reveals that a Hfq hexamer binds each subunit of a HP11 tetramer (Fig. 2). Each subunit of the Hfq hexamer exhibits a unique binding mode with HP11. The hexamer of Hfq interacts via its distal surface. The proximal and distal surfaces are known to specifically bind different sRNAs, and binding of HP11 could affect Hfq function. Hfq-HP11 complexation has no effect on catalase HP11 activity. The complexation would suggest a negative-feedback system that down-regulates mRNA

translation by a stress-response protein itself when many products of the gene accumulate in the cell.

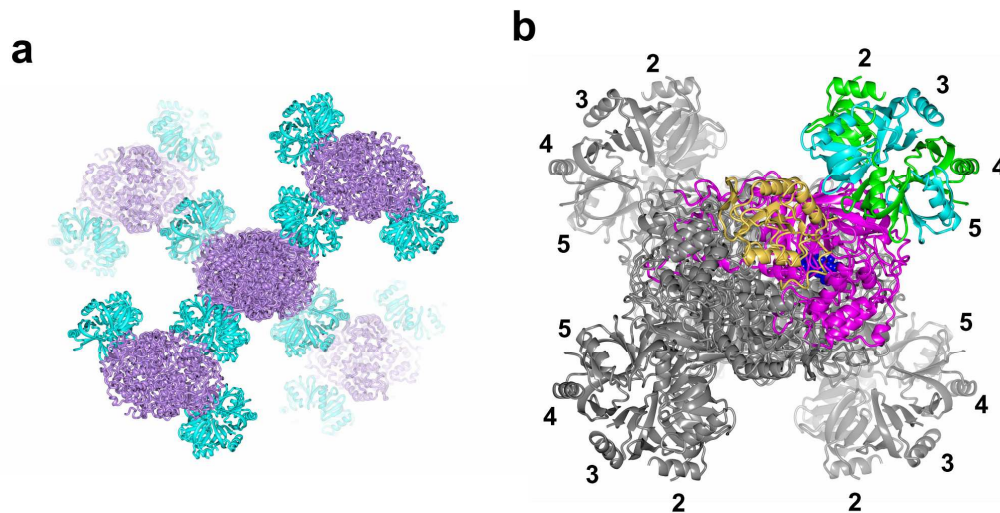


Fig. 2. Crystal structure of the Hfq and catalase HP11 complex. **(a)** The crystal packing of the complex composed of Hfq hexamers in cyan and HP11 tetramers in violet. All the four bound Hfq hexamers are displayed for the HP11 tetramer at the center, whereas only two hexamers are displayed for each surrounding HP11 tetramer for clarity. **(b)** Structure of one HP11 tetramer with four bound Hfq hexamers showing interaction through their distal surfaces. Subunits of one Hfq hexamer are displayed in cyan and green. Numbers 2 - 5 indicate the subunit number in the Hfq hexamer as in Fig. 14. One molecule of the HP11 tetramer is displayed in tan (the C-terminal lobe) and in magenta (the other parts). A space-filling model in blue represents heme. Other models are in grey.

[Reference]

1. A. Muffler, D. Fischer and R. Hengge-Aronis: "The RNA-binding protein HF-I, known as a host factor for phage Q β RNA replication, is essential for *rpoS* translation in *Escherichia coli*", *Genes Dev* (1996) **10**: 1143 - 1151.
2. M. R. Mulvey and P. C. Loewen: "Nucleotide sequence of *katF* of *Escherichia coli* suggests KatF protein is a novel a transcription factor", *Nucleic Acids Res.* (1989) **17**: 9979 - 9991.
3. K. Yonekura, M. Watanabe, Y. Kageyama, K. Hirata, M. Yamamoto and S. Maki-Yonekura: "Post-transcriptional regulator Hfq binds catalase HP11: crystal structure of the complex," *PLOS ONE* **8**, e78216 (2013).

Electron crystallography of thin 3D protein crystals

Koji Yonekura¹ and Chikashi Toyoshima²

¹Biostructural Mechanism Laboratory, RIKEN SPring-8 Center,

²Institute of Molecular and Cellular Biosciences, The University of Tokyo

Membrane proteins or macromolecular complexes often give tiny and thin crystals that are smaller than a few μm and thinner than $0.1\ \mu\text{m}$. Such samples are generally difficult to be prepared enough for many crystallization trials and to grow to crystals suitable for X-ray crystallography even with synchrotron radiation. Tiny and thin crystals, however, sometimes diffract electrons to more than $\sim 2\ \text{\AA}$ resolution, because the scattering power of light atoms for electrons is more than $\sim 100,000$ times higher than that for X-rays. X-rays are scattered by electrons around atoms, whereas electrons are scattered by Coulomb potential of atoms. Hence it is possible to observe experimental charge distributions of molecules, which will unravel the working mechanisms of biological nano-machines in more detail.

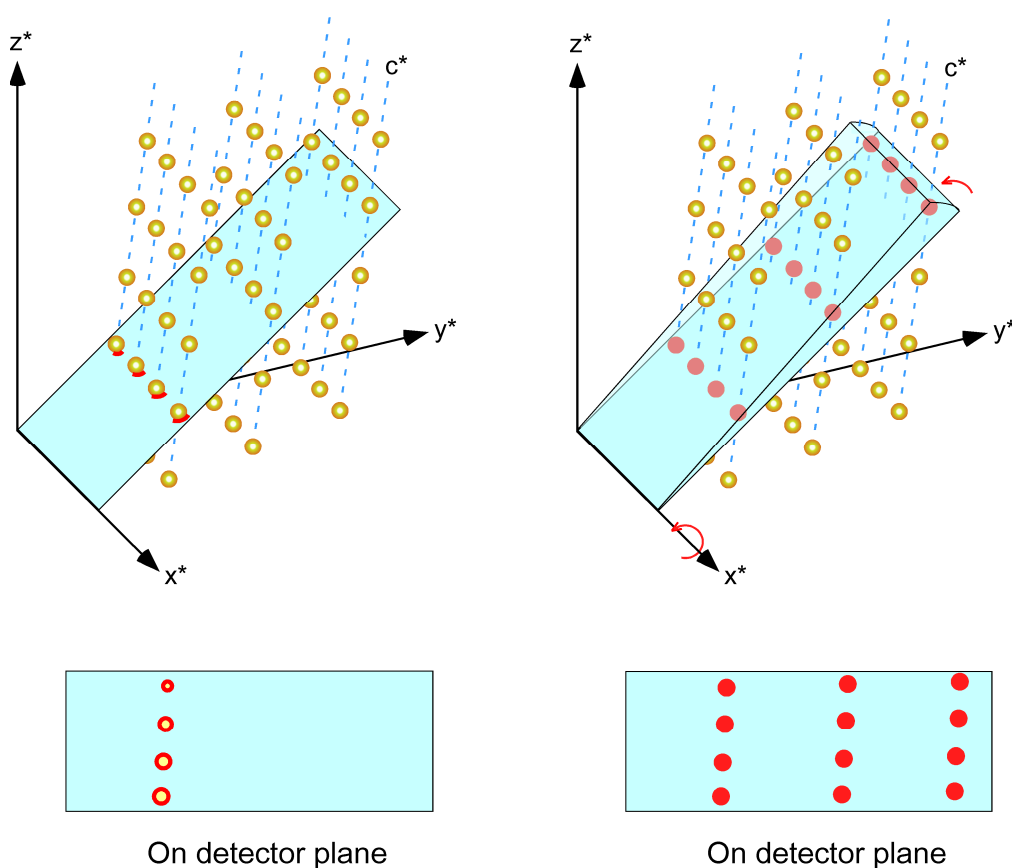


Fig. 1. Schemes for recording electron diffraction patterns from a 3D crystal.

A 3D crystal gives discrete diffraction spots in all the directions, and only a limited number of partial diffraction spots are recorded on a still diffraction pattern (left, Fig. 1). Crystals have to be rotated or oscillated to integrate diffraction spots mechanically (right, Fig. 1). It is a challenge for electron microscopy to control rotation of the specimen stage precisely and to process diffraction data from thin crystals. We have been developing a new technology to fulfill electron crystallography of thin 3D protein crystals.

We have succeeded in obtaining the first 3D Coulomb potential maps of Ca^{2+} -ATPase and catalase thin 3D crystals at 3.4 Å and 3.2 Å resolution, respectively. Ca^{2+} -ATPase is an integral membrane protein and transports Ca^{2+} against the concentration gradient by hydrolyzing ATP. Catalase is a heme-binding protein and decomposes toxic H_2O_2 into H_2O and O_2 . Atomic scattering factors of ions and neutral atoms for electrons show distinct values over spatial frequencies. Indeed, the Coulomb potential maps resolve charged states of amino-acid residues around the Ca^{2+} -binding sites in the transmembrane region of Ca^{2+} -ATPase and around the heme binding site of catalase. The results clearly demonstrate that electron crystallography has great potential over X-ray, which cannot give such information.

分子システム融合チーム

(チームリーダー：前田 瑞夫)

アゾベンゼンの光異性化に誘発されたDNA二重鎖の揺らぎを利用するナノ粒子間相互作用の可逆的制御

金山直樹, 岸里美, 宝田徹, 前田瑞夫

理研・前田バイオ工学研究室

生物の遺伝情報媒体であるDNAは、アデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、およびシトシン(C)の4種類の核酸塩基のいずれかが結合したデオキシリボースとリン酸が交互に連結した高分子電解質、ポリアニオンである。AとT、GとCの核酸塩基の組み合わせは相補的、それ以外は非相補的(ミスマッチ)と表現され、相補的な塩基配列のDNA鎖はWatson-Crick塩基対(A-T, G-C)形成を介して自発的に二重鎖を形成する。タンパク質や糖鎖などと同様に、水中におけるDNAの二重らせん構造は、DNA鎖のミクロブラウン運動やDNA二重鎖内部へ侵入する水分子による局所的な塩基対の開閉運動(ブリーディング)によって動的に揺らいでいる。このようなDNA二重らせん構造の揺らぎは、遺伝情報の転写や複製などの生命プロセスをスムーズに進行させる重要な要素と考えられている[1]。本プロジェクトにおいて我々は、生体システムの特徴である「しなやかさ」や「柔軟性」に着目し、その根源である“構造の揺らぎ”を機能発現・制御に積極的に取り入れた、新しい分子システムの構築を目指している。

これまでに我々のグループでは、比較的短い(> 50 bp)DNA二重鎖でブラシ状に覆われたナノ粒子(以下、DNAナノ粒子)間に働く相互作用が、表層の僅かな塩基対構造を反映して変化することを見出している[2]。例えば、0.4 Mを上回る高塩濃度の水溶液中において、相補的な塩基対を表層に有するDNAナノ粒子間には引力的な相互作用が働き、凝集・沈殿が起こる。一方、塩基対を形成しないミスマッチ配列が表層に存在するDNAナノ粒子間では、斥力的な相互作用が支配的となり、同条件下においてDNAナノ粒子は安定に分散する。これは、DNAナノ粒子表層におけるミスマッチ配列が、大きな表層構造の揺らぎを生起し、DNAナノ粒子間に働く反発力(主に、立体斥力)が増幅されることに起因している。つまり、DNAナノ粒子表層の核酸塩基が生起する構造揺らぎが、粒子間に働く相互作用を決定(斥力的 or 引力的)しているのである。この現象を手掛かりに、分子システム設計の方法論を検討している。

昨年度は、化学刺激(重金属イオン)の印加によるDNAナノ粒子表層の構造揺らぎ制御を試みた[3]。本年度は、系中における物質の出入りを伴わず“可逆的に”DNAナノ粒子表層に摂動を与えることを目標とし、フोटクロミック化合物の光異性化の利用を検討した。アゾベンゼンは、照射波長に応じて可逆的な *trans-cis* 光異性化挙動を示す代表的なフोटクロミック化合物である。これまでに、Azユニット(Fig.1)を複数導入したオリゴDNAと相補鎖間における二重鎖形成と解離の光制御がAsanumaらにより報告されている[4]。DNAナノ粒子の表層近傍にAzユニットを導入することにより、Fig.2に示すAzユニットの光異性化をトリガーとするDNAブラシ界面近傍の塩基対の可逆的な形成-解離、すなわちDNAナノ粒子表層の構造ゆらぎの光刺激による制御が期待される。

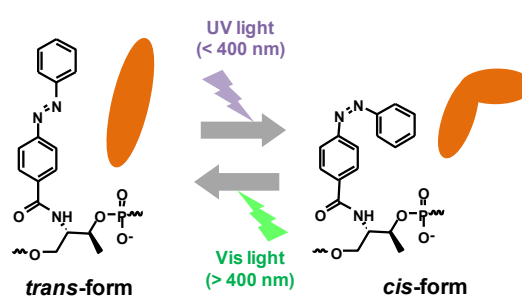


Fig.1 Azユニットの構造と光異性化挙動

既法[3]をベースに、Az ユニットを末端近傍に有する DNA ブラシで覆われた金ナノ粒子 (Az-DNA-GNP) の調製を行った。DNA ブラシの鎖長は 16 bp, コア部の金ナノ粒子は 15 および 40 nm のサイズのものについて検討を行った。光照射実験においては、Xe ランプ (MAX-302, 朝日分光) を光源として採用し、バンドパスフィルターを介して紫外光 (350 ± 10 nm, 20 mW/cm²), および可視光 (450 ± 10 nm, 10 mW/cm²) を取り出し、ペルチエ素子で 20 °C に温度を保持しながら照射を行った。

検討を行った Az-DNA-GNP の一例を Fig.3 に示す。この粒子は、Az ユニットが *trans* 体である場合、低イオン強度溶液中では安定に分散し溶液は赤色を呈したが、1 M NaCl 共存下では速やかに凝集し、580 nm 付近にブロードな表面プラズモンピークを有する薄紫色の溶液に変化した (Fig.4(a) 左)。この結果は、従来の DNA ナノ粒子の分散挙動とよく一致する[2,3]。1 M NaCl 共存下で凝集状態にある Az-DNA-GNP に、Az ユニットの *trans-cis* 光異性化を誘起する 350 nm の光を照射したところ、溶液の色が徐々に赤色へ変化し (Fig.4(a) 中央), 600 秒後には 520 nm にピークトップを有するシャープなプラズモンピークが確認された (Fig.4(b) 赤線)。このことは、紫外光照射によって Az-DNA-GNP が凝集状態から分散状態へ変化したことを意味する。さらに、分散状態の Az-DNA-GNP に 450 nm の可視光を照射し Az ユニットの *cis-trans* 異性化を誘起したところ、徐々に溶液の色が薄紫色へ変化し (Fig.4(a) 右), 600 秒後には表面プラズモンピークは 580 nm 付近へブルーシフトした (Fig.4(b) 青線)。このことは、Az-DNA-GNP が再び凝集状態へ戻ったことを意味する。この光照射による可逆的な Az-DNA-GNP の分散—凝集変化は、3 サイクル以上繰り返し誘起することが可能であった。

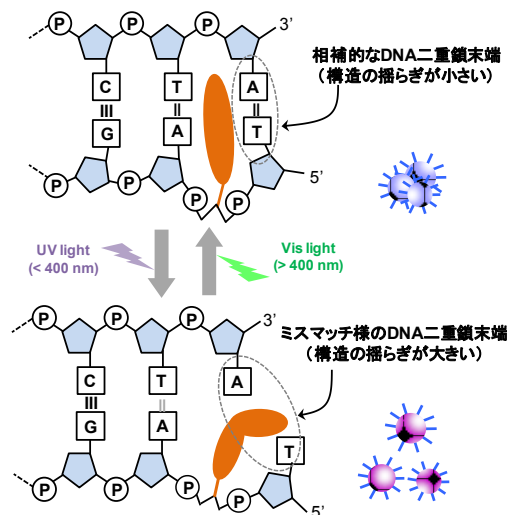


Fig.2 Az ユニットの光異性化に伴う DNA ナノ粒子表面の構造揺らぎの変化。



Fig.3 Az-DNA-GNP の模式図。

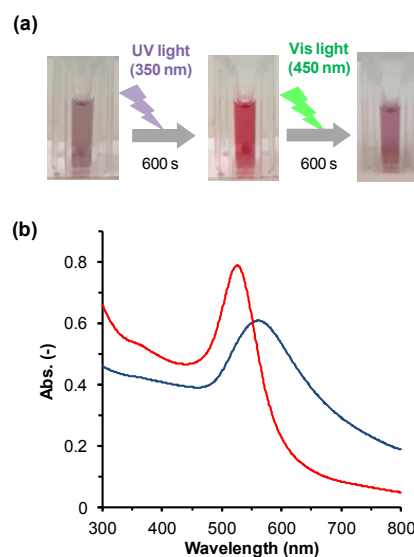


Fig.4 (a) Az-DNA-GNP 分散液の光照射による色調の変化. (b) Az-DNA-GNP 分散液の UV スペクトル (赤: 紫外光照射後, 青: 可視光照射後)。

【引用文献】

- [1] Ambjornsson, T.; Banik, S. K.; Krichevsky, O.; Metzler, R. *Biophysical J.* **2007**, 92, 2674. [2] (a) 金山直樹・前田瑞夫, バイオマテリアル, 4 月号, 2014 年. (b) Kanayama, N.; Takarada, T.; Maeda, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2077. [3] Kanayama, N.; Takarada, T.; Fujita, M.; Maeda, M. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 10794. [4] Asanuma H.; Liang X.; Nishioka H.; Matsunaga D.; Liu M.; Komiyama, M. *Nat. Protoc.* **2007**, 2, 203.

DNA修飾金ナノ粒子の塩基数識別能を利用した遺伝子診断法の開発

鹿川裕翔^{1,2}, 秋山好嗣¹, 宝田徹¹, 前田瑞夫^{1,2}

理研・前田バイオ工学¹, 東大院・新領域²

遺伝子のある塩基が別の塩基に置換して生じる一塩基多型 (SNP) は、重要な遺伝的体質と密接に関係する場合がある。これらの SNP 部位の塩基の種類がわかれば、副作用のない薬剤の選択や病気の発症リスクの予測が可能になる[1]。これまでにリアルタイム PCR 法やマイクロアレイ法などの優れた SNP 識別法が開発されてきたが、高価な検出装置や特殊な解析法が必要であるため、医療現場での実用性に課題を残している[2]。当研究室ではこれまでに、一本鎖 DNA で修飾された金ナノ粒子 (ssDNA-AuNP) の凝集挙動を利用した SNP 比色分析法を提案してきた[3,4]。すなわち、ssDNA-AuNP の分散液に完全相補的な ssDNA を添加して粒子表面で二重鎖 (ds) DNA を形成させると、高塩濃度下で自発的な粒子凝集が誘起され、AuNP の表面プラズモン共鳴シフトにより溶液の色は赤から青紫へ変化する。一方、dsDNA-AuNP の最末端が一塩基ミスマッチの場合は分散状態を保ち、溶液は赤色を呈する。これにより、一塩基の種類の違いを目視で識別することができる。しかし、末端ミスマッチ部位が比較的安定な擬似塩基対 (たとえば G-A) を形成する場合は粒子が凝集してしまうため、完全相補 (G-C) として誤診する懸念が指摘されていた[5]。本研究では、この比色分析の信頼性を高めるために、塩基の種類ではなく数の違いに基づいた診断法を開発した。

既報にしたがって、3'末端にチオール基をもつ化学修飾 ssDNA (16 塩基) を AuNP (粒径 15 nm) の表面に Au-S 結合で固定化し、AuNP 1 つあたり約 90 本の ssDNA がブラシ状に担持された粒子を調製した[3]。得られた ssDNA-AuNP の分散液に、化学合成した相補鎖 (16 塩基) または一塩基延長鎖 (17 塩基) を添加して、粒子表面上で二重鎖を形成させた。1 M NaCl 共存下では、相補鎖を加えた場合は迅速な粒子凝集が生じて、数分で溶液の色が赤から青紫に変化した (図 1, X = none)。それに対して、17 塩基の ssDNA が結合して最外層から一塩基が突出した dsDNA-AuNP は、同条件で安定に分散して溶液は赤色を示し、しかもこの分散安定化は突出した塩基の種類によらなかった (図 1, X = A, G, C, T)。これは、粒子の凝集分散を指標にすると、系中に加えた一本鎖 DNA の塩基数の違い (鎖長の違い) を目視で識別できることを意味する。一塩基突出部位のミクロブラウン運動によって、粒子間にエントロピー反発が誘起されたためと考えられる。

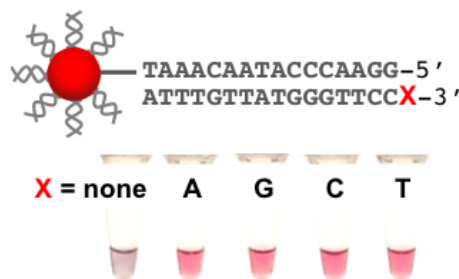


図 1. 一塩基突出部位による dsDNA-AuNP の分散安定化。

この特異なコロイド現象を利用して SNP 識別を行なった[6]。本診断法は、一塩基伸長反応による試料調製とコロイド凝集アッセイからなる (図 2)。診断対象に、薬剤の副作用に関連するシトクロム P450 2C19 (CYP) 遺伝子、および心筋梗塞の発症リスクに関連する内皮性一酸化窒素合成酵素 (NOS) 遺伝子を選んだ。各遺伝子の SNP 部位を含む領域 (56 塩基対) を正常型と一塩基変異型でそれぞれ化学合成し、遺伝子モデルとした。次に、SNP 部位の 3'側隣接領域と相補するオリゴヌクレオチド (16 塩基) を化学合成し、これを診断用プライマーとした。上記の遺伝子モデルと診断用プライマー、ジデオキシヌクレオチド三リン酸 (ddNTP: N = A, G, C, T)、および DNA ポリメラーゼを用いた一塩基伸長反応を、ddNTP の塩基ごとに異なる 4 本の反応チューブで同時に行なった。この診断用プライマーと相補する ssDNA (16 塩基) で表面を修飾した AuNP を上述の

方法で調製し、一塩基伸長反応液にこの ssDNA-AuNP と NaCl を添加して、粒子の凝集と分散を溶液の色調変化として目視識別した。たとえば遺伝子モデルの SNP 部位が A の場合は、ddATP、ddGTP、ddCTP を添加した 3 つの反応チューブでは診断用プライマーは伸長されないで粒子表面は鎖長の揃った二重鎖となり、粒子凝集によって溶液は青紫色になる(図 2 左)。一方、ddTTP を加えた反応チューブでは診断用プライマーが 3'末端側に一塩基 (T) だけ伸長されて 17 塩基となり、粒子表面に一塩基突出部位ができるので、粒子は安定に分散して溶液は赤色を示すはずである (図 2 右)。

実験結果はこの作業仮説と一致した。CYP 遺伝子の SNP 部位は、正常型が G、変異型が A である。まず、正常型の遺伝子モデルと診断用プライマー、および ddATP、ddGTP、または ddTTP (いずれも正常型の G とミスマッチ) を使って一塩基伸長反応を行なった。各反応液に ssDNA-AuNP と NaCl を添加すると、いずれも直ちに粒子が凝集して溶液は青紫色になった (図 3 a 左)。一方、ddCTP を使用した場合は一塩基伸長反応が順調に進行し、溶液は赤色を示した。また、変異型の遺伝子モデルを使用すると、ddTTP (変異型の A と相補) を使った場合のみ溶液の色が赤になり、それ以外は青紫になった (図 3 a 中央)。さらに、正常型と変異型の遺伝子モデルの等量混合物 (ヘテロ接合体モデル) を用いた場合は、ddCTP または ddTTP を使ったときに溶液は赤色になり、これら以外は青紫色になった (図 3 a 右)。以上の結果は、本法によって正常型のホモ接合体、変異型のホモ接合体、正常型と変異型のヘテロ接合体を目視識別できることを示唆している。さらに、NOS 遺伝子の SNP 部位 (正常型 T、変異型 C) についても同様に識別できた (図 3 b)。2 つの実施例をあわせると (CYP 遺伝子の G と A、NOS 遺伝子の T と C)、SNP 部位が 4 種類のどの塩基であっても目視検出できたことになる。

以上のように、ssDNA-AuNP の塩基数識別能を利用することにより、遺伝子における一塩基の違いを溶液の色調変化として目視検出できる分析法を開発した。簡便で迅速な SNP 識別法として、医療のみならず環境や食品などさまざまな分野で使用されることが期待できる。

【参考文献】

- [1] McCarthy, J. J.; Hilfiker, R. *Nat. Biotechnol.* **2000**, 18, 505.
- [2] Syvänen, A. C. *Nat. Rev. Genet.* **2001**, 2, 930.
- [3] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8102.
- [4] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *Nucleic Acids Res.* **2005**, 33, e4.
- [5] Sato, Y.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *Colloids Surf. B* **2008**, 62, 71.
- [6] Shikagawa, H.; Akiyama, Y.; Kanayama, N.; Takarada, T.; Maeda, M., in preparation.

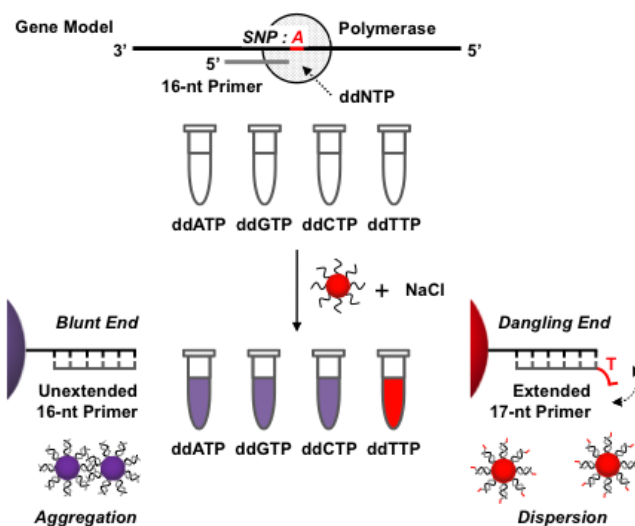


図 2. 一塩基伸長法とコロイド凝集アッセイからなる SNP 識別法。

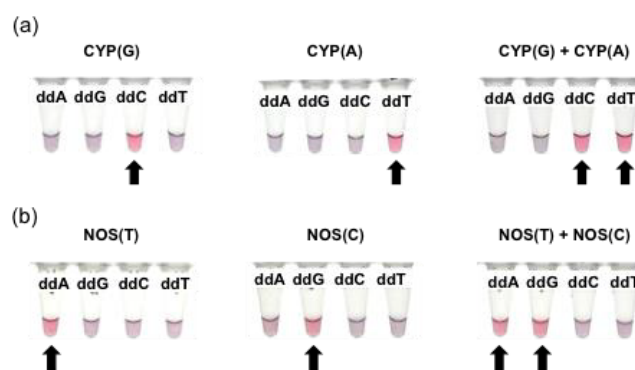


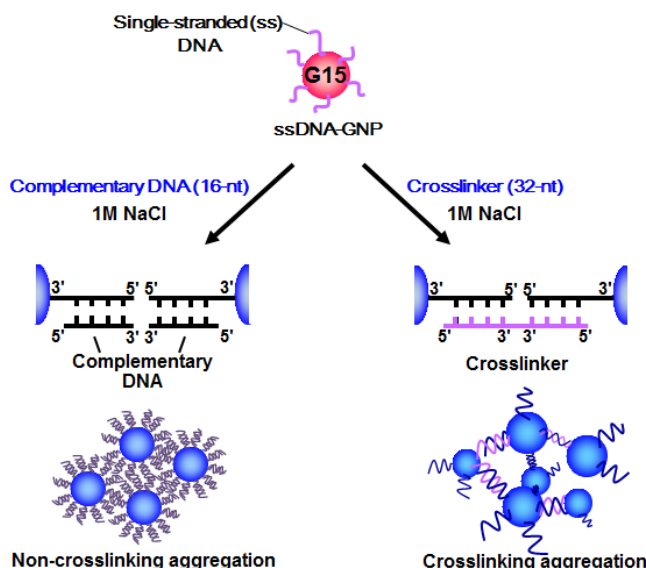
図 3. (a) CYP 遺伝子と (b) NOS 遺伝子の SNP 識別。

二重鎖DNA修飾金ナノ粒子の迅速な非架橋凝集：架橋凝集との比較

秋山好嗣、鹿川裕翔、宝田徹、前田瑞夫

理研・前田バイオ工学

一本鎖DNAを高密度に固定化したDNA修飾金ナノ粒子（DNA-GNP）は、高度な分子認識能を有するDNAと金ナノ粒子の鮮やかな発色特性を複合化した機能性ナノ材料である。その物性は多彩かつユニークで、その一例として、DNA-GNPに担持された二重鎖DNAの末端塩基対合に依存した非架橋的な凝集現象が挙げられる[1]。これは、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（非架橋的な）凝集が誘起され、金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴シフトに伴う明確な色変化が観察されるというものである。興味深いことに、末端がわずかに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。この一塩基の違いが色変化を与えるという新奇現象は、これまでに一塩基多型（SNP）識別をはじめとするさまざまな目視検出技術[2]に応用されてきた。特筆すべきは、このDNA-GNPの非架橋型の凝集が迅速で可逆性に優れた応答を示す点にある。一方で、MirkinらはDNA-GNPの粒子間での二重鎖形成をドライビングフォースとした架橋型凝集について包括的な研究を展開してきている[3]。しかし、これまでに非架橋凝集と架橋凝集を同一条件で比較した報告例はない。そこで、本研究では共通のDNA-GNPを使用して、非架橋凝集と架橋凝集の迅速性と可逆性を比較考察した（Scheme 1）。



Scheme 1. Schematic illustration of non-crosslinking and crosslinking aggregation of DNA-GNP.

本実験で使用したDNA-GNPは、既報に従い3'末端にSH基が導入されたssDNA（16塩基）をGNP（粒径15 nm）に固定化することで調製した[1]。次に、このDNA-GNPにNaCl（最終濃度：1 M）を添加した後に相補鎖（16塩基のssDNA）あるいはクロスリンカー（32塩基からなる非天然型（tail-to-tail型））を添加することで、非架橋凝集と架橋凝集をそれぞれ誘起させた。相補鎖とクロスリンカーの最終濃度は、0.5 μ Mに統一した。

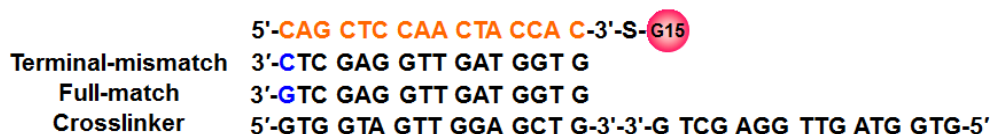


Figure 1. The DNA sequence attached to GNP. The terminal-mismatch and full-match sequences for non-crosslinking aggregation and the crosslinker sequence are also given.

UV-visスペクトルを用いて、金ナノ粒子の分散状態を示すプラズモンバンド ($\lambda = 525 \text{ nm}$) の吸光度の経時変化を追跡した結果をFigure 2に示す。架橋凝集は、10分後でも約10%の吸光度の減少に留まり、明確な色変化も観察されなかった。一方で、同一条件で行った非架橋凝集の場合は、相補鎖の添加直後から急激に吸光度が減少し、10分後には約30%減少した。さらに、これに伴って溶液の色が赤から青紫に変化したことから (Figure 2, 写真)、非架橋的な粒子凝集が示唆された。特に、非架橋型は架橋型よりも大きな初期凝集速度を示した。これは、架橋凝集が1本のクロスリンカーと2つの一本鎖DNA-GNPがある局所空間に特定の方向で共存して初めて誘起されるのに対して、非架橋凝集は、2つの二重鎖DNA-GNPが任意の向きで邂逅すれば誘起されるという、両者のメカニズムの違いを反映していると考えられる。

次に、架橋型凝集体と非架橋型凝集体を加熱によって再分散させ、凝集体の熱安定性を評価した (Figure 3)。まず、塩とssDNAを含むDNA-GNP溶液を室温で60分静置させて、架橋型と非架橋型の双方を凝集させた (Figure 3, 左上と右上)。

次に、それぞれの溶液を50℃で10分間加熱したところ、架橋凝集では色の変化は確認されず粒子は再分散しなかった (Figure 3, 左下)。

興味深いことに、非架橋型の相補鎖を添加した系では溶液の色が青紫から赤へと明確に変化した (Figure 3, 右下)。粒子上で形成される16塩基対の二重鎖DNAの融解温度は、1 M NaCl存在下で60℃以上であることから、架橋凝集は二重鎖DNAの熱力学的安定性によって再分散が抑制されたのに対して、非架橋型凝集体は二重鎖DNAの完全な解離を伴わずに瞬時に再分散できることが示された。

よって、二重鎖DNA修飾金ナノ粒子の塩添加による非架橋凝集が、一本鎖DNA修飾金ナノ粒子のクロスリンカーによる架橋凝集よりも迅速であり、しかも凝集体が低温で再分散することが明らかとなった。

【参考文献】

- 1) K. Sato, K. Hosokawa, and M. Maeda, J. Am. Chem. Soc. 125, 8102-8103 (2003).
- 2) For example, N. Kanayama, T. Takarada, and M. Maeda, Chem. Commun. 47, 2077-2079 (2011).
- 3) For example, N. L. Rosi and C. A. Mirkin, Chem. Rev. 105, 1547-1562 (2005).

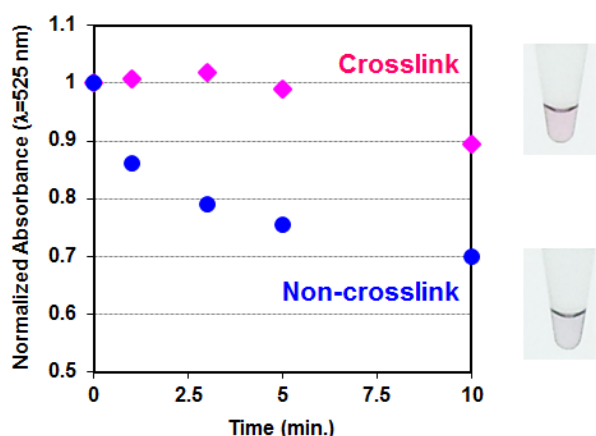


Figure 2. Time courses of extinction at 525 nm of DNA-GNP aggregation in a crosslinking and non-crosslinking fashion. Final conc.; ssDNA = 0.5 μM , NaCl = 1 M, DNA-GNP = 2.5 nM. A photograph of each sample at 10 min was also shown.

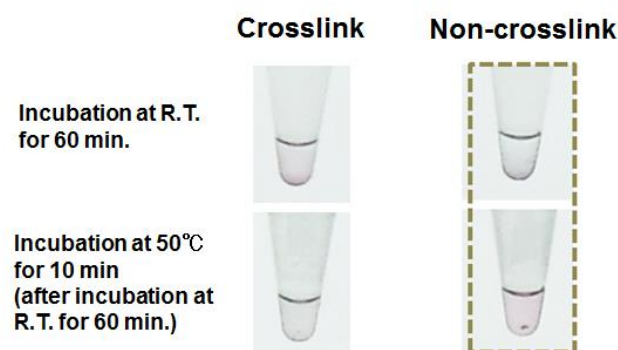


Figure 3. Examination of the reversibility against thermal changes for non-crosslinking (a) and crosslinking aggregation (b). [ssDNA] = 0.5 μM , [NaCl] = 1 M, [DNA-GNP] = 2.5 nM.

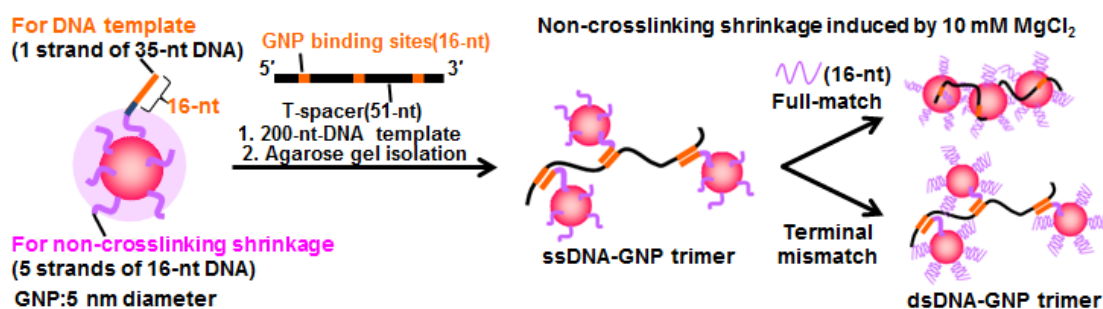
Double-Stranded DNA-Functionalized Gold Nanoparticle Oligomers with a Beads-on-a-String-Like Structure: Dependence of Interparticle Distance on Ionic Strength

Yoshitsugu Akiyama, Hiroto Shikagawa, Tohru Takarada, and Mizuo Maeda

Bioengineering Laboratory, RIKEN

Linear arrays formed with gold nanoparticle (GNP) are gaining considerable interest because of their unique properties that cannot be obtained from the solitary and amorphous states [1]. To construct the linear GNP arrays, DNA-templated assembling approaches [2] are often straightforward; however, further methodologies towards the achievement of their effective and reversible structural changes responding to external stimuli have insufficiently been established. Here, we describe preparation of double-stranded (ds) DNA-GNP oligomers with a beads-on-a-string-like structure and their interparticle distance changes induced by increasing ionic strength [1].

To prepare ssDNA-GNP trimers, GNPs modified with two kinds of single-stranded (ss) DNA were assembled with a DNA template (Scheme 1). Briefly, GNPs (5 nm in diameter) covalently functionalized with one strand of 35-nucleotide (nt) ssDNA and five strands of 16-nt ssDNA were mixed with a 200-nt ssDNA template having three binding sites. The feed number of GNP per binding site of the template was 4. The mixture was incubated in 0.5X TBE buffer containing 75 mM NaCl for 10 min at 60 °C, followed by further incubation for overnight at room temperature. The trimer was purified by electrophoresis on a 3% agarose gel, and was characterized by dynamic light scattering (DLS) measurements (Zetasizer Nano ZS, Malvern) and transmission electron microscope (TEM) observations (JEM 1230, JEOL).



Scheme 1. Preparation of DNA-GNP trimers and their structural changes.

The ssDNA-GNP trimer purified with agarose gel electrophoresis was characterized by DLS measurements. The ssDNA-GNP monomer without the DNA template and the trimer were 18.1 nm and 32.8 nm in averaged hydrodynamic diameter, respectively (Figure 1). This obvious increase in size indicates the formation of the GNP assemblies. In addition, the formation of the trimer was directly confirmed by TEM observations (Figure 2).

Next, to evaluate an interparticle distance change induced by non-crosslinking shrinkage of the trimers, we performed TEM observation and its statistical analysis. The ssDNA-GNP trimer was treated with complementary ssDNA (full-match) or its terminal-base-substituted ssDNA (terminal-mismatch) to form dsDNA-GNP trimers. The mixture thus prepared was incubated in the presence of 10 mM MgCl_2 . Typical TEM images are shown in Figure 2a and 2b for dsDNA-GNP trimers having full-match and terminal-mismatch sequence, respectively. Each image showed that a significant portion of GNPs can be identified as trimers. We evaluated the interparticle distance between GNPs within the trimer using an in-house software. For triangle structure in the images, the observed interparticle distance longer than the contour length of 51-nt T-spacer in the DNA template (ca. ~ 25 nm) was excluded to avoid bias in a statistical analysis. From these coordinates, average interparticle distance was then calculated. As shown in Figure 2c and 2d, histograms revealed that an effective shrinkage of the trimer having the full-match sequence took place by adding 10 mM MgCl_2 (the average interparticle distance: 9.6 ± 2.7 nm). Interestingly, this shrinkage was strongly inhibited when a terminal-mismatch was located at the outermost surface of dsDNA-AuNP (14.0 ± 3.9 nm). This is probably due to an increase in entropic repulsion between the particles induced by micro Brownian motion of the unpaired mononucleotides.

In conclusion, we have demonstrated the efficient construction of ssDNA-GNP trimers with a beads-on-a-string-like structure based on DNA-templated methodology, as well as the effective shrinkage of the trimers induced by increasing ionic strength. The present approach will allow for creation of stimuli-responsive materials with controlled morphological features.

References

- [1] Z. Tang and N. A. Kotov, *Adv. Mater.* 17, 951-962 (2005).
- [2] For example, Y. Zhao *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 641-647 (2013).
- [3] K. Sato, K. Hosokawa, and M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 8102-8103 (2003).

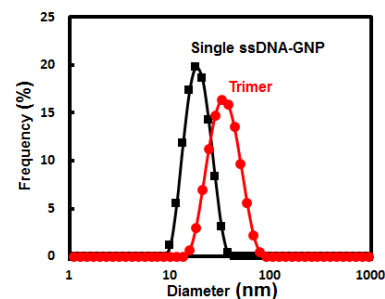


Figure 1. Size distribution of single ssDNA-GNP without the DNA template and its trimer measured with dynamic light scattering (GNP conc.; 75 nM, temperature; 25 °C).

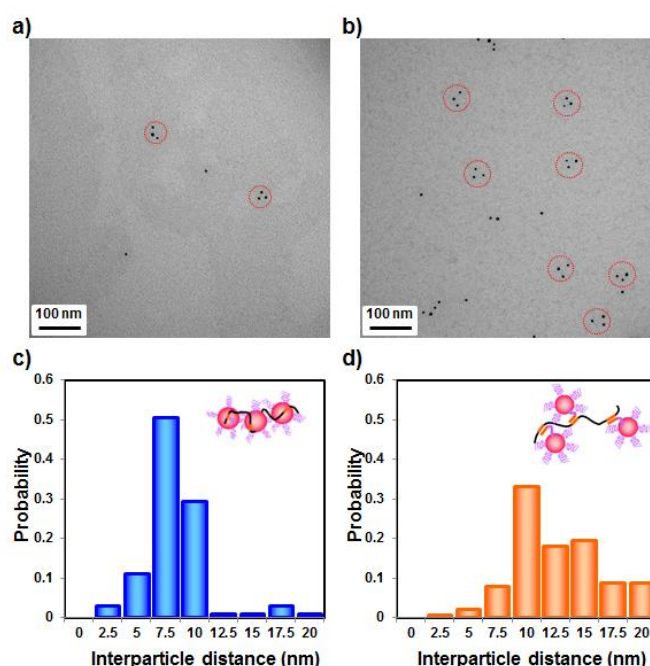


Figure 2. Non-crosslinking shrinkage of dsDNA-GNP trimers induced by 10 mM MgCl_2 . A TEM image and a histogram of interparticle distance for the full-matched trimer (a and c) and the terminal-mismatched trimer (b and d). Scale bars are 100 nm.

DNA担持ポリマーミセルの構造物性

藤田雅弘, 平峯勇人, Pan Pengju, 前田瑞夫

理研・前田バイオ工学研究室

ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm) は温度応答性高分子として知られ、その水溶液は32 °C付近に下限臨界溶液温度 (LCST) を有し、LCST以上で水溶液は白濁する。PNIPAAm に一本鎖DNA (ssDNA) がグラフトされた共重合体 (PNIPAAm-g-DNA) もLCSTを示す。DNA の導入比率に依るが、LCST以上で疎水性のPNIPAAmセグメントどうしが会合し、その表層に親水性のDNA鎖が密生したナノミセル (DNA担持ナノ粒子) が形成される。そのナノ粒子は安定的に水中で分散するため、系は無色透明のままである。ナノ粒子表層のDNAに対し、完全に相補的なDNA鎖を系中に添加して二重鎖形成させると、ある塩濃度以上でナノ粒子は直ちに凝集 (非架橋凝集) し、系は白濁する。一方、末端に一塩基だけ変異が導入された相補鎖と二重鎖形成させた場合には、高塩濃度でさえもナノ粒子は安定に分散状態を保ち、無色透明のままである (図1)。この界面現象のメカニズムの全貌を明らかにすべく、本研究では構造の明確なPNIPAAm-*b*-DNA共重合体を合成し、その共重合体から成るナノ粒子の形成、構造ならびに分散安定性について詳細に調査している[1,2]。

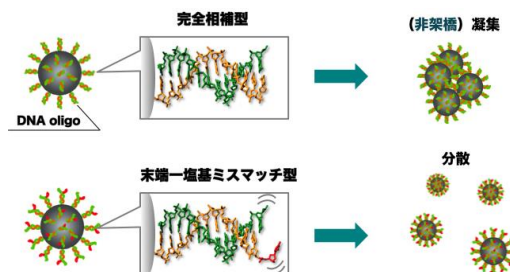


図1 末端塩基対形成に応答する DNA 担持ナノ粒子の分散安定性.

片末端にアジド基を有するPNIPAAmを原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法により合成した。その後、予め調製した5' 末端にアルキン基を有する9塩基あるいは15塩基のオリゴDNAとカップリングさせ、PNIPAAmとssDNAとのブロック共重合体 (PNIPAAm-*b*-DNA) を得た。一次構造の影響を調べるために、種々のPNIPAAmブロック長や分子骨格 (AB 線型ならびにA₃Bミクトアーム星型) から成る共重合体を調製した。これら共重合体に対し、GPC-MALS、紫外可視分光光度計 (UV-Vis) や動的光散乱法 (DLS) など特性評価を行った。全ての測定は、10 mM リン酸緩衝液 (PB) (pH 7.4) で行い、塩としてNaNO₃を用いた。さらに、ミセル形成や粒子内部の構造の詳細は、大型放射光施設SPring-8 (BL45XU) での小角X線散乱 (SAXS) 法により解析した。

線型とミクトアーム星型いずれの PNIPAAm-*b*-DNA も、分子量の制御された分布の狭いものであった。PNIPAAm ブロックの重合度が 150~400 程度の共重合体では、それらの LCST 以上で半径がおおよそ数十 nm ほどの球状ミセルを形成した。PNIPAAm ブロック長の増大に伴い、ミセルサイズは大きくなった。DSC や透過率測定により PNIPAAm-*b*-DNA 水溶液の相転移を観察すると、DSC 測定では 35~40°C付近 (LCST) で吸熱ピークを示すものの、透過率は 100%のままで変化せず、ナノミセルは安定的に水中で分散していることがわかった。

溶液 SAXS 測定では、LCST 以上になると小角領域での散乱強度が急激に上昇するとともに明瞭な極大が観察され、LCST でのミセル形成を捉えることができた。ギニエ解析に基づいてミセル形成時における PNIPAAm-*b*-DNA 会合数を評価すると、PNIPAAm ブロック長に依存して数十

から 200 分子程度の PNIPAAm-*b*-DNA 鎖の会合により一つのナノ粒子（ミセル）を形成するのがわかった。精密合成されたブロック共重合体からなる球状ミセルは、サイズが均一で構造の明確なものであった。PNIPAAm を疎水核としてその表層に DNA が密生したようなコア・シェル型の構造をとるが、PNIPAAm ブロック鎖長が増大すると会合数が増大し、それに応じて疎水核径が増大した。さらに、線型共重合体から成る粒子に比べ、ミクトーム星型共重合体から形成される粒子では疎水核径の低下を示すものの、高密度を有することなどを明らかにした。

LCST (40 °C) 以上でミセル形成をさせた後に、完全相補鎖を系中に導入して DNA 二重鎖を形成させても粒子は安定的に分散したままであるが、塩を加える（例えば、1 M NaNO₃）と直ちに系は白濁する。このような試料を SAXS 測定すると粒子間の凝集による干渉性のシグナルが観測された（図 2）。散乱強度データより得られる構造因子の解析の結果、DNA 層が互いに深く貫入しながら粒子どうしが凝集していることが判明した。DNA 末端間のスタッキング相互作用の影響を受けていないようである。

予め塩濃度を 1 M とし、完全相補鎖を LCST 添加した系に関しても、その温度応答性を追跡した。その結果の一例を図 3 に示す。LCST 以下では共重合体は孤立状態にあると考えられ、二重鎖 DNA ブロックを基点とした会合体形成は認められなかった。LCST 以上で見かけの分子会合が観測されたが、おそらくは PNIPAAm ブロックを核としたミセル形成とその後の粒子凝集が速やかに生じたものと考えられる。さらに加熱すると SAXS プロファイルは粒子の形状因子のみを反映したものとなり、二重鎖の融解によるミセルの分散が生じていることがわかった。

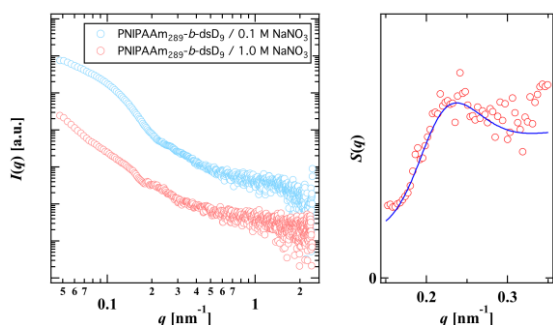


図 2 (左) 線型ブロック共重合体から成るミセルからの SAXS プロファイル (40 °C) : (青) [NaNO₃] = 0.1 M、(赤) [NaNO₃] = 1.0 M. (右) 対応する構造因子.

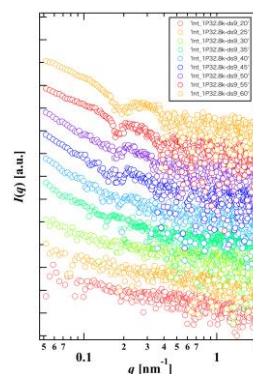


図 3 昇温過程における線型ブロック共重合体の SAXS プロファイル (20 – 65 °C) . 1M NaNO₃、完全相補鎖存在下にて行われた.

【参考文献】

- [1] Pan, P.; Fujita, M.; Ooi, W. Y.; Sudesh K.; Takarada, T.; Goto, A; Maeda, M. *Polymer* 2011, **52**, 895–900.
- [2] Pan, P.; Fujita M.; Ooi, W. Y.; Sudesh K.; Takarada, T.; Goto, A; Maeda, M. *Langmuir* 2012, **28**, 14347-14356.

分子シャペロンスモールヒートショックプロテインの アミロイドβ蛋白質凝集への影響

座古保, 吉田知識, Karin Sorgjerd, 前田瑞夫

理研・前田バイオ工学

タンパク質はポリペプチドとして合成された後、折れたたむことにより配列特異的な立体構造を形成して初めて生理活性を有する。一方、折れたたみに失敗したポリペプチド鎖や変性したタンパク質が細胞内で凝集体として蓄積し、細胞の障害をもたらすことが近年分かってきた。アルツハイマー病や狂牛病はその例である。これらの病気では共通してアミロイド線維と呼ばれるタンパク質凝集体が疾病の原因とされている。近年アルツハイマー病の原因物質とされているアミロイドベータ(Aβ)のアミロイド線維形成において、分子シャペロンタンパク質の1種であるsHsp(small heat shock protein)の関与が示唆されている。sHspは低分子量(12~40kDa)のモノマーが二量体(dimer)と多量体(multimer)のふたつの会合状態をとる。様々な分子量のsHspが存在し、共通してαクリスタリン配列を有する。sHspは通常 multimer で存在し、ストレス条件下で dimer に解離する。この dimer 解離が凝集抑制活性に重要だと考えられている。sHspのひとつであるHSP27は心臓や骨格筋など人体の様々な器官から見つかり、アルツハイマー病の患者の脳内にも存在している。近年HSP27は通常 multimer 状態をとるが、リン酸化されることで dimer 状態になることが報告された[1]。非リン酸化HSP27(multimer)が試験管内でAβの凝集を防ぐことが知られている。一方、我々はこれまでに酵母由来のsHspがdimer状態とmultimer状態でAβ凝集に異なる影響を与えることを見いだしている[2]。しかし、ヒト由来sHspであるHSP27のdimer状態がAβ凝集に与える影響は未だ調べられていない。そこで本研究ではMAPKAPキナーゼでリン酸化したHSP27とAβモノマーをインキュベートしたサンプルの細胞毒性、凝集体の量や構造を評価した。

HSP27のリン酸化およびdimer化はphos-tag SDS PAGE、HPLCで確認した。リン酸化されたHSP27(p-HSP27)及びリン酸化されていないHSP27存在下においてAβ42モノマー(25 μM)を37℃で24時間インキュベートし、線維状凝集体の量がHSP27の会合状態(dimer, multimer)や濃度によって変化するかどうかをThT assayで調べた(図2a)。その結果、p-HSP27(dimer)は濃度依存的にAβ凝集を抑制し、0.2 μM以上ではAβ線維状凝集形成をほぼ完全に抑制することがわかった。また、非リン酸化HSP27(multimer)を用いた場合も同様に0.2 μM以上でAβ線維状凝集形成をほぼ完全に抑制することがわかった。

次に、HSP27とAβモノマーをインキュベートしたサンプル中にある可溶性画分のAβの分子量をNative-PAGE/WBで評価した(図2b)。p-HSP27(dimer)を用いた場合、0.5 μM以上のHSP27濃度では、モノマーやプロトフィブリルが観察された。一方、0.2 μM以下では可溶性画分は観察されなかったため、Aβは不溶性の大きな凝集体を作っていることが示唆された。同じサンプルをHSP27抗体で染色したところ、0.5 μM以上のHSP27とインキュベートしたサンプルに関して、枠で示すように高分子量のプロトフィブリルと思われるバンドにHSP27が観察されたことから、AβとHSP27の複合体形成が示唆された。また、非リン酸化HSP27(multimer)を用いた場合も同様の結果が得られた。すなわち非リン酸化

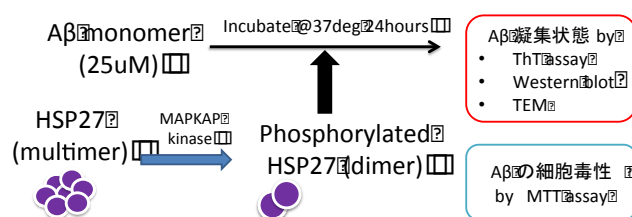


図1. 構造の異なるHSP27によるAβ凝集への影響

HSP27 (multimer)が 0.5 μ M 以上のときにモノマーやプロトフィブリルと思われるバンドが観察され、さらに A β と HSP27 の複合体形成が示唆された。

HSP27 と A β モノマーをインキュベートしたサンプルを PC12 細胞に加えた時の細胞毒性を MTT 法により評価した(図 2c)．HSP27 非存在下で形成した A β 凝集体(Fibril)を加えたときの細胞生存率は約 50%であった．それに対し 0.2 μ M 以上の p-HSP27(dimer)存在下では A β サンプルの毒性は低下していた．また、非リン酸化 HSP27 (multimer) を用いた場合も同様に、0.2 μ M 以上の HSP27 存在下では A β サンプルの毒性は低下していた．以上の結果より、ヒト由来の sHsp である HSP27 に関して、リン酸化した HSP27(dimer)は非リン酸化 HSP27 (multimer)同様、濃度依存的に A β の線維状凝集体形成及び毒性を抑制することがわかった[3]．

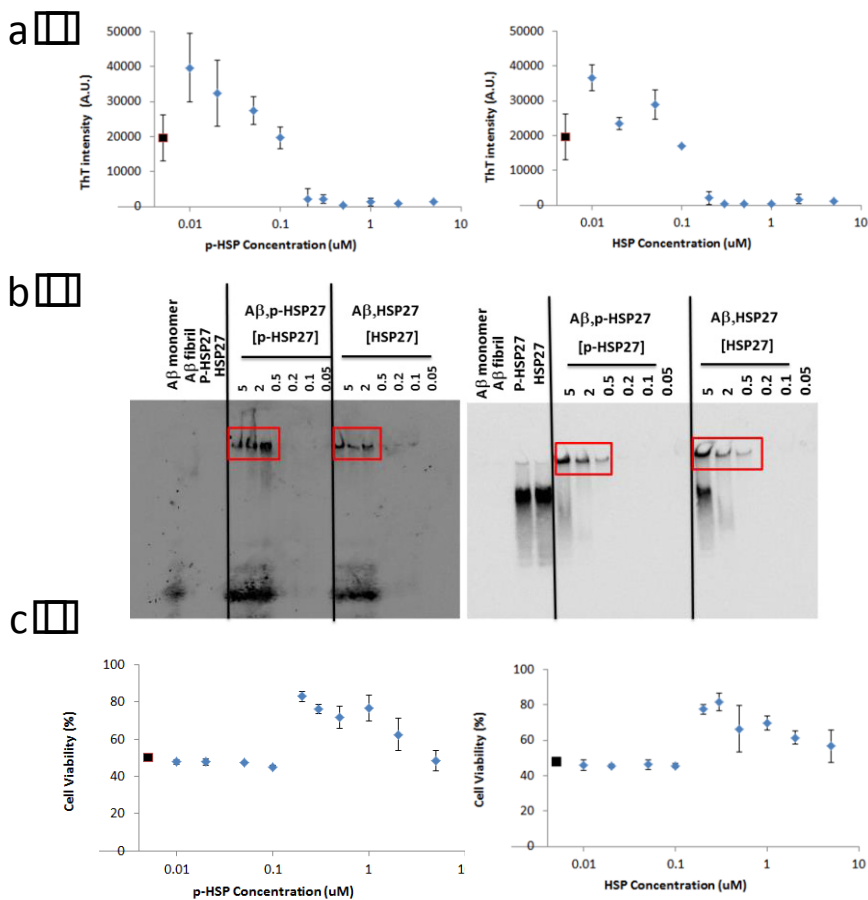


図 2. multimer・dimer(リン酸化)の HSP27 の存在下、非存在下における A β 凝集評価. a) ThT 蛍光. 450nm の励起光による 482 nm の蛍光を測定. b) Native PAGE/western blot. (枠: プロトフィブリル)

左: A β 抗体で染色 右: HSP27 抗体で染色 c) 細胞毒性. PC12 細胞にサンプルを加えた際の細胞生存率を MTT 法により評価

【参考文献】

- [1] Hayes D.; Napoli, V.; Marukie, A.; Stafford, W.F.; Graceffa, P. *J. Biol. Chem.* **2009**, 284, 18801. [2] Sakono, M.; Utsumi, A.; Zako, T.; Abe, T.; Yohda, M.; Maeda, M. *Biochem Biophys Res Commun.* **2013**, 430, 1259. [3] 吉田 知識・座古 保・カリン ソルヤード・前田 瑞夫、第 13 回日本蛋白質科学会、2013, 1P090

Biostructure Interaction Analysis using strong Metal-based Nanomagnets

Tamotsu Zako¹, Aline Rotzetter^{1,2}, Christoph Schumacher^{1,2}, Wendelin Stark², Mizuo Maeda¹

Bioengineering Laboratory, RIKEN¹, Institute for Chemical and Bioengineering, ETH Zurich²

Magnetic nanomaterials offer high specific surface areas, ease of separation and the opportunity of application-tailored surface modifications. They have been proposed for use in catalysis, drug-delivery or as contrast agents. Beside high chemical stability and advantageous properties of ferromagnetic cores, carbon-coated cobalt nanomagnets offer a simple platform for chemical functionalization and rapid physical movement. Previously, the selective removal of large biomolecules (e.g. inflammatory mediators) using non-oxidic nanomagnets in protein-rich media such as human whole blood by immobilized FAB-fragments has been shown [1]. This highlights the importance of specific surface-structure interactions under competitive adsorption conditions. However, the complex binding characteristics of a specific antibody usually restricts its use to broader target ranges. Beside structural selectivity, affinities of large biomolecules can also arise from basic physical surface properties including hydrophobicity, topology or electric charge. This concept is successfully applied in phosphopeptide enrichment.

Amyloid fibrils are complex strain-shaped protein structures which are formed from smaller peptide monomer units. Their physiological presence and tissue deposition is associated with neurodegenerative diseases such as Alzheimer's disease (AD) and different types of amyloidosis. Thioflavin T (ThT) or Congo Red can access the beta-sheet structure of a large variety of amyloid fibrils and are therefore widely used in their analytics. The binding of amyloid fibrils to ultra-strong metal-based nanomagnets offers a convenient base to examine the interaction of a family of complex biological structures with different basic physical surface characteristics (i.e. electrostatic properties, hydrophobic interactions). Here, we systematically investigate surface adsorption of A β fibrillar aggregates on carbon-coated cobalt nanomagnets which were functionalized with various polymers revealing different physical characteristics (charge, hydrophobicity). To afford a better understanding on biologically more relevant competitive adsorption, the surface affinities were also examined in solutions containing an excess in bovine serum albumin (BSA) (100-fold excess in weight regarding fibrillar aggregates). This simulates an environment similar to blood plasma.

Carbon coated nanoparticles were functionalized with polyethyleneimine (PEI), polyacrylic acid or poly(diallyldimethylammonium chloride) (polyDADMAC). Irreversible attachment of polymer coatings was confirmed with elemental microanalysis and diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra (DRIFTS). Adsorption of A β fibrillar aggregates on functionalized nanomagnets was determined by the amount of aggregates remaining in the supernatant after collection of nanomagnets (Fig.1). Concentrations of A β fibrillar aggregates were determined by staining the fibrils with amyloid specific dye ThT.

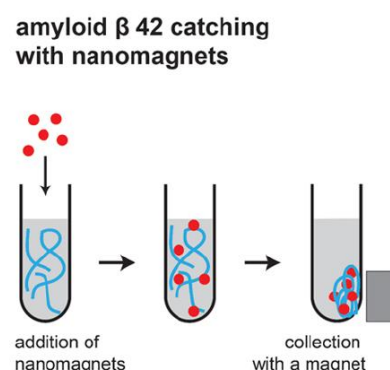


Fig.1 Amyloid catching procedure using nanomagnets

Figure 2 shows adsorption isotherms of A β fibrillar aggregates on blank as well as PEI-coated nanomagnets at different particle concentrations. Both particle types exhibit a similar adsorption behavior in solutions with PBS only. At the highest tested particle concentrations we found almost complete fibril extraction (>95%). All adsorption isotherms reveal a curved shape, which is likely to be a dilution effect of the fibrillar concentration in the extracted medium. Adsorption isotherms on charged polymer surfaces (negative charge at neutral conditions: polyacrylic acid; positive charge: poly diallyl(dimethylammonium chloride): polyDADMAC) show a significantly lower binding affinity.

The presence of large concentrations of BSA compared to the target species establishes a strongly competitive environment for selective extractions. Such situations are frequent in natural systems such as blood. As expected, all particles adsorbed amyloid fibrils in a lower extent when BSA was present (Fig. 2a-d). Despite from this, the PEI-coated nanomagnets still revealed a considerable ability to bind amyloid fibrillar aggregates (75% extraction extent at highest particle concentration). As found earlier, BSA is not able to rapidly bind onto PEI functionalized particles. This enables a favorable adsorption environment to fibrils within the conducted extraction time frame, despite much higher BSA concentration compared to fibrils (100-fold). These findings highlight the possibility of selective extractions from complex media when advantageous basic physical surface properties are chosen [2].

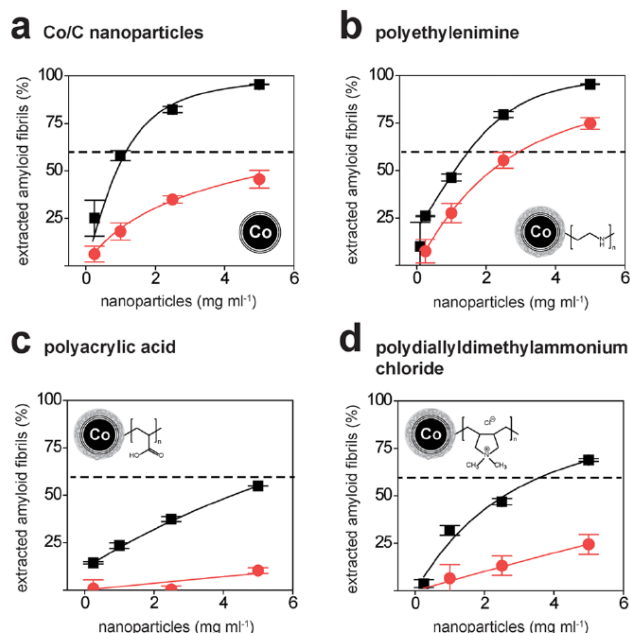


Fig.2 Adsorption isotherms of A β amyloid without (squares) and with BSA (circles) on a) blank carbon-coated nanomagnets b) PEI functionalized c) polyacrylic acid functionalized d) polyDADMAC functionalized nanomagnets (broken lines, 60% extraction)

References

- [1] Herrmann, I. K.; Urner, M.; Graf, S.; Schumacher, C.M.; Roth-Z'graggen, B.; Hasler, M; Stark, W.J.; Beck-Schimmer, B. *Adv. Health Mater.* **2013**, 2, 829
- [2] Rotzetter, A.C.C.; Schumacher, C.M.; Zako, T.; Stark, W.J.; Maeda, M. *Langmuir* **2013**, 29, 14117

Microscopic Detection of Single-nucleotide Polymorphism

Using Nucleic Acid-conjugated Gold Nanoparticles

Tong Bu, Tamotsu Zako, Masahiro Fujita, Mizuo Maeda

Bioengineering Laboratory, RIKEN

Metal nanoparticles (NP) have attracted much attention due to their special optical, electronic and catalytic properties. Among various metal particles, gold nanoparticles (AuNP) have been extensively investigated. Particularly, the AuNPs assemblies give rise to high-order structures with potential applications in sensors for bio diagnosis, heavy metal and protein sensing.

Early and accurate detection of DNA mutation is crucial for identification and diagnosis of various diseases. Aggregation of probe DNA-modified AuNPs and its application to DNA detection has been attracting considerable interests. It was discovered that formation of fully complementary duplexes on AuNP surfaces induces the aggregation, while the single-base mismatches at the distal ends greatly stabilize the colloidal dispersion; the color difference between which can be distinguished by naked eyes and UV-spectroscopy, which enables easy detection of single nucleotide polymorphisms (SNPs) [1]. One of the drawbacks of the current measurements is low detection sensitivity (DNA detection limit = 60-500 nM range). In this study, in an aim to achieve highly sensitive detection of SNPs, we employed dark field microscopy (DFM), which can detect scattered light from individual single metal nanostructures to examine AuNP aggregations at single particle level.

The 15-mer single strand DNA (ssDNA) was immobilized as probe on surface of 40 nm AuNPs as previously described. Solution of complementary DNA (target DNA) was mixed with AuNP-DNA probe solution. Aggregation of AuNPs was induced by addition of 1.0 M NaCl. Olympus microscopy BX53 with oil immersed dark-field condenser (U-DCW) was used to examine the dispersed or aggregated AuNPs immobilized on silane coated slide glass. Scattered lights from AuNP-DNA were captured by high sensitive camera (Olympus DP73). The aggregation can be estimated by the brightness of each spot, which informs the degree of aggregation caused by DNA hybridization. Figure 1a showed images of dispersed (left) and aggregated AuNPs (right) taken by DFM. It is clearly seen that the dispersed AuNPs scatters less light than aggregates because bigger size results in higher scattering efficiency, which showed the size difference between dispersed and aggregated AuNPs.

The intensity of particles/clusters on the image was determined for drawing intensity histogram. The change of the intensity histograms was used to determine the detection limit. To determine the detection limit of DFM, increasing concentrations of complementary DNA ranging from 0 to 500 nM were added to AuNP colloids. As shown in the Fig. 1b, the peak of the histogram shift from left to right gradually, indicating that the intensity of scattered light from each particle/cluster increased due to the enlargement of each clusters with increased complementary DNA concentration. The percentage of aggregates, which showed brighter intensities than the monomer, at each target DNA concentration was estimated and plotted (Fig. 1c). As shown in the figure, the percentage of aggregate increased at higher target DNA concentration. The LOD was evaluated to be 100 fM by the 3σ criterion method.

Taking advantage of single particle analysis by DFM measurement, the AuNP aggregation model was investigated by studying the assembly dynamics using DFM. Two growth models of NP aggregates have been proposed based on theoretical studies: the particle-cluster aggregation model in which aggregates grow via the addition of individual particles, and the cluster-cluster aggregation model in which aggregates grow by the combination of aggregates of any size (Fig.2a). The aggregation time scale was roughly estimated by DLS (Fig.2b, open triangle). The aggregation process is still in progress after 2 hours of incubation. In contrast, the change of the ratio of monomer AuNPs over time after the addition of 50 nM of target ssDNA estimated with DFM showed that the ratio of monomers decreased relatively quickly to 20% at the first 15min, and to 2% of all particles after 60 min. Therefore, the monomer-cluster aggregation model is unlikely to account for our results, indirectly suggesting that cluster-cluster aggregation is the dominant model for dsDNA-AuNP aggregation at the early stage [2].

In conclusion, the presented results indicated that measurement of scattering intensity from dark-field imaging allowed us to visualize and quantify the AuNPs aggregation with respect to the amount of target DNA with high sensitivity, which can be applied as the base for highly sensitive bio analytical tool development.

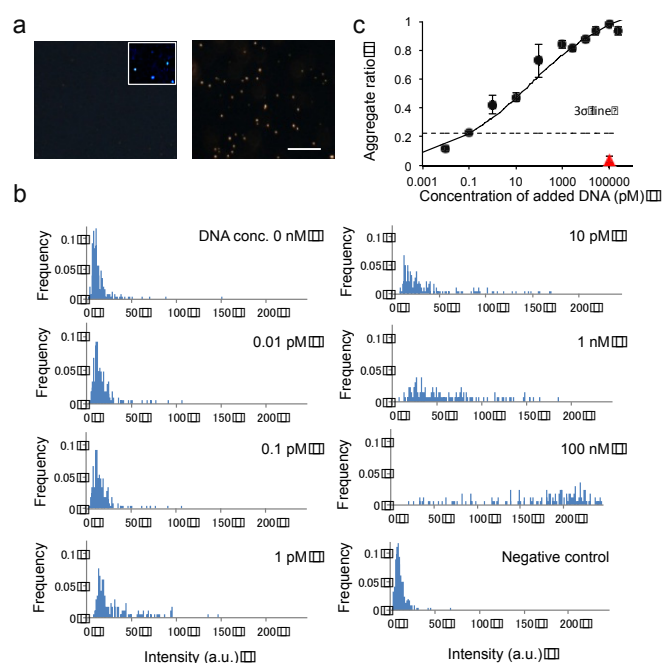


Fig.1 (a), DFM images of dispersed (left) and aggregated AuNPs (right). The scale bar=20 μm. (b), Intensity histogram of AuNPs aggregates observed by DFM caused by adding different concentration of the target complementary DNA. Mismatched ssDNA (100nM) was added as a negative control. (c), Ratio of aggregated AuNPs at various complementary DNA concentration.

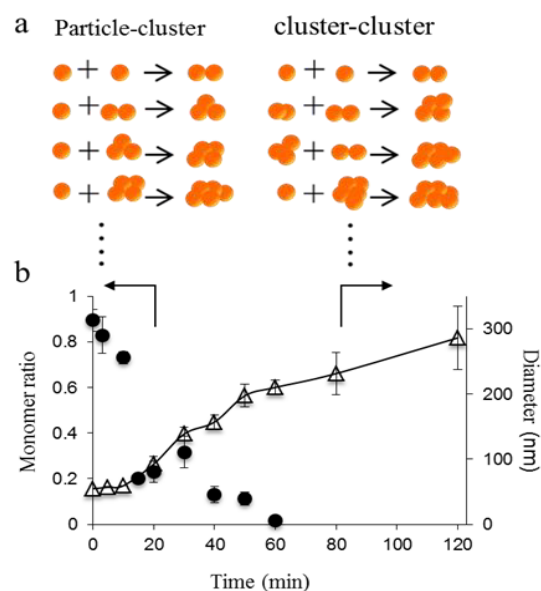


Fig.2 (a), Schematic diagram of NPs aggregation model. (b), DNA induced AuNP aggregation dynamics. Left axis, Change in monomer ratio obtained from the histograms of DFM images. Right axis, Change in diameter measured by DLS.

References

- [1] Sato, K.; Hosokawa, K.; Maeda, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8102 [2] Bu, T.; Zako, T.; Fujita, M.; Maeda, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7531

マイクロ流路中に閉じ込めたミドリムシの 化学走性の計測

尾笹一成¹, Simon Song², Jeessoo Lee², 前田瑞夫¹

理研・前田バイオ工学¹, Hanyang University・Mechanical Eng.²

ミドリムシは光合成を行う水棲の単細胞微生物（図1）で、鞭毛によって遊泳し、光合成に適当な光強度の場所に留まる光走性と環境化学物質に反応する化学走性を示す。生物の有する諸性質を化学反応の「階層構造を持つ分子システム複雑系」と見た場合、ミドリムシの走性は階層の最上層の複雑系レスポンスに位置する。具体的には、光や化学物質に反応するレセプタータンパクが刺激を受け、細胞内メタボリック信号伝達系を通じて鞭毛の運動が制御される。これまでの他グループの研究によって刺激レセプター分子は特定されつつあるが、中間信号伝達系や鞭毛運動の制御系に関与しているタンパクなどは、系の複雑さゆえにまったくわかっていない。



図1. 遊泳性光合成微生物ミドリムシ。

このような状況のもと、我々は分子システム階層の最上層の走性を利用して環境センシングマイクロデバイスなどを構築するマイクロエージェント化戦略と、酵素タンパクのノックダウンの走性への影響を調べて信号伝達系や鞭毛運動制御系に迫る走性因子解明戦略を立てて研究を行っている[1]。ここでは前者のマイクロエージェント化戦略のひとつとして、ミドリムシをマイクロスケールのセンサーおよびインジケータとして用いる研究を紹介する。マイクロ流路中の完全閉空間にミドリムシ細胞群を閉じ込め、その運動をリアルタイムで計測数値化する技術を開発した。それによって計測したミドリムシのCO₂に対する化学走性を計測し、環境センサーとしての有効性を実証した[2]。

化学走性計測のために作製したマイクロデバイスの流路構造を図2に示す。マイクロ流路は多孔質で透明なシリコン樹脂であるPDMSで作製しており、下面はスライドガラスとなっている。16の扇形部分と中央の円形部分がミドリムシ細胞群を閉じ込めるエリアで、その周囲を2本のバイパス流路が取り囲む構造となっている。2本のバイパスにそれぞれテスト流体と比較流体を流すと流体分子はPDMSの壁を透過拡散し、中央の閉空間（マイクロアクアリウム）に濃度勾配となって現れる。その化学濃度勾配をミドリムシが感知し、テスト流体側（正の化学走性の場合）あるいは比較流体側（負の化学走性の場合）に集まる。ミドリムシの行動を定量的に捉えるために、顕微鏡に取り付けたビデ

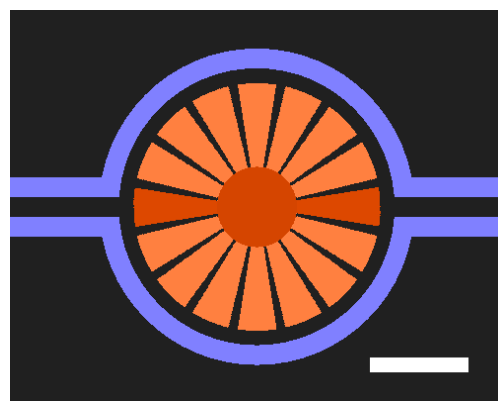


図2. 作製したマイクロデバイスの流路構造。
スケールバーは1mm。

カメラからの画像をフレーム毎に差分をとり、閾値による2値化と積算を行い1.6秒おきにピクセル数として計数する (Trace Momentum, TM)。この処理によって細胞の個体識別を行わずに、遊泳している細胞のみを区画ごとにリアルタイムで定量計測できる。テスト流体に近い7区画のTM (s-TM) と比較流体に近い7区画のTM (r-TM) より Chemotactic reaction ratio を $(s-TM - r-TM) / (s-TM + r-TM)$ で算出する。

図3と図4に得られた結果の代表例を示す (テスト流体=CO₂、比較流体=空気)。テスト流体として流すCO₂の濃度に応じて15%以上では負の化学走性が、15%以下では正の化学走性が計測された。ミドリムシの光合成に適したCO₂濃度と過剰で有害なCO₂濃度に対応した結果である。また64 ppmまでの低濃度のCO₂に対して反応が計測され、「物質を特定せずに生体への毒性を計測する環境定質センサー」としてミドリムシを用いたマイクロデバイスが有効であることが示された。作製したマイクロデバイス中に閉じ込めたミドリムシは2ヶ月程度維持でき、適当な光照射を行えば増殖させることもできることがわかった[2]。

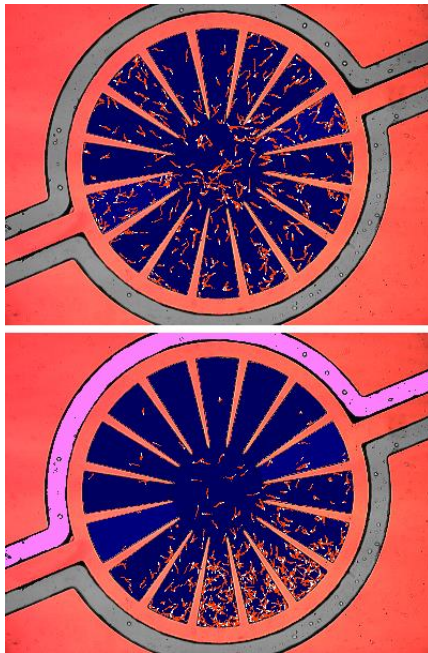


図3. ミドリムシの分布の変化。テスト流体を流す前(上)と上の流路に100%-CO₂を流した時(下図)。

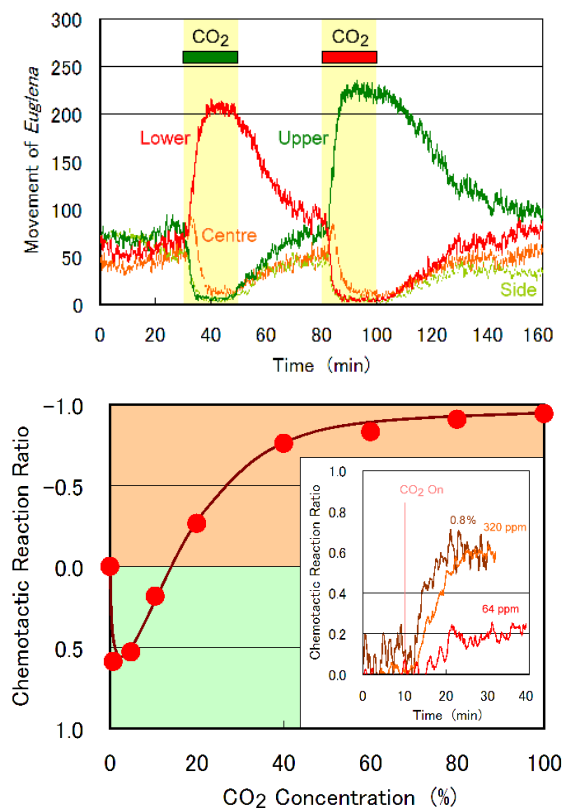


図4. 定量化したミドリムシの分布の時間変化 (上図) と化学走性反応率 (下図)。64 ppm までのCO₂に対する反応が計測できた (下挿入図)。

【参考文献】

[1] K.Ozasa, J.Lee, S.Song, M.Hara, M.Maeda, LabChip, 11 (2011) 1933-1940. "Two-dimensional optical feedback control of Euglena confined in closed-type microfluidic channels". [2] K.Ozasa, J.Lee, S.Song, M.Hara, M.Maeda, LabChip, 13 (2013) 4033-4039. "Gas/liquid sensing via chemotaxis of Euglena cells confined in an isolated micro-aquarium".

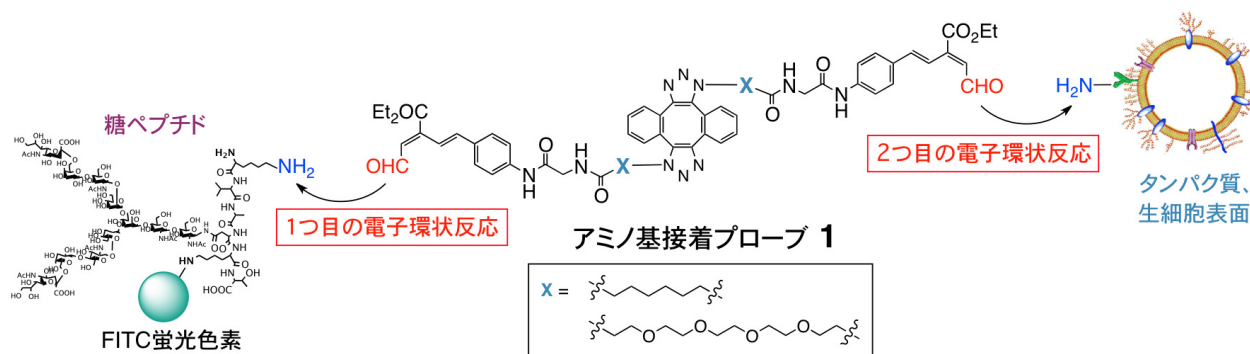
アザ電子環状反応と歪み解消二重クリック反応を融合した タンパク質や細胞表面への新規複合法

田中克典¹, 中本悠佳², Eric, R. O. Siwu², Ambara R. Pradipta¹, 盛本浩二³,
藤原武志³, 吉田優⁴, 細谷孝充⁴, 田村結城⁵, 平井剛⁵, 袖岡幹子⁵, 深瀬浩一²

理研・田中生体機能合成化学¹, 阪大・院理², 阪大・院医³,
東京医歯大・生材研⁴, 理研・袖岡有機合成化学⁵

近年、Staudinger 反応や歪み解消クリック反応を用いて、タグ導入タンパク質や生細胞に対する蛍光標識が盛んに検討されている。しかし、タグを持たない複雑な生体分子のバイオコンジュゲーション法は非常に限られている。本研究では、これまでに開発したアミノ基との高速アザ電子環状反応[1]、および *sym*-ジベンゾ-1,5-シクロオクタジエン-3,7-ジイン (Sondheimer diyne) を用いる歪み解消二重クリック反応 (SPDC) [2] を併せて用いることにより、様々な生体分子に適用可能な効率良い複合法を開発した。

まず、アジド基を有する共役エステルアルデヒドを、その不安定な官能基を損なうことなく、温和な条件下で二量化することを試みた。一般的に良く用いられる活性化エステル法やチオール共役付加反応を用いる方法では、共役エステルアルデヒドや、その酸化前駆体である共役アルコールが分解した。一方、アジド基と歪んだアセチレンとの反応は、複雑な共役官能基を損なうことなく、唯一二量化できる反応であることが判明した。すなわち、末端にアジド基を有する共役エステルアルデヒドに対して Sondheimer diyne を室温で30分間程度作用させることにより、定量的に二量化することに成功した。



そこで、歪み解消クリック反応を経て効率的に調製したプローブ 1 に対して、まず蛍光色素や糖ペプチドに存在するアミノ基に対して反応させた後 (1つ目の電子環状反応)、次いでアルブミンに対して作用させることにより (2つ目の電子環状反応)、蛍光色素や糖鎖をタンパク質に対して標識化や複合化することができた。

さらに本法は、細胞表面に対しても温和な条件下に様々な生理活性分子を複合化できることが判明した。図 1 のイメージ図では、FITC で蛍光標識した糖ペプチド (上スキーム参照) を HeLa 細胞に対して複合化した結果であるが、プローブ 1 の共存下で細胞表面が標識されていることが分かる。

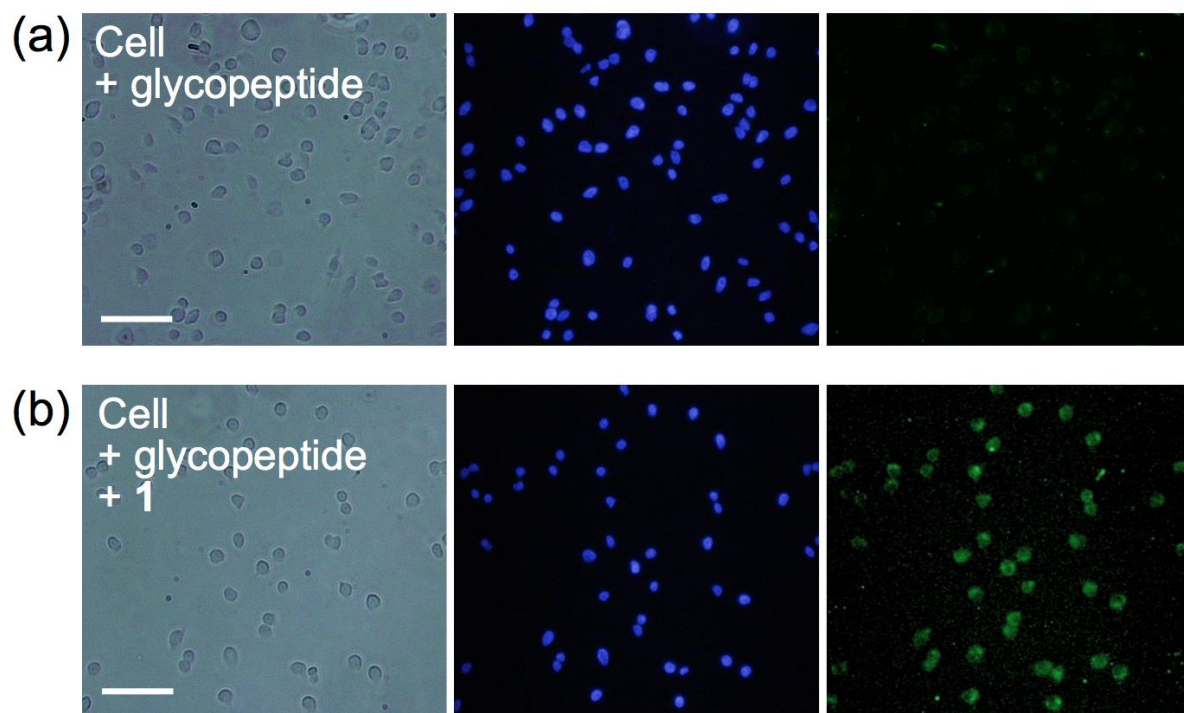


Fig. 1. Microscopy images of HeLa cells conjugated to FITC-labeled disialoglycopeptide using the amino-glue molecule **1**; bars indicate 100 μm . (a, b) Cells treated with FITC-labeled disialoglycopeptide (green) in the absence (a) or presence (b) of **1**. From left to right: phase contrast, DAPI (blue), and FITC.

以上のように、報告者のアザ電子環状反応と歪み解消のクリック反応を効果的に融合させることにより、生体分子同士を効果的に結合させることに成功した。今回開発した手法は、予め生体分子を官能基化することなく、2つの生体分子や細胞とプローブ **1** を混合だけで、簡便かつ直接的にリジン残基のアミノ基などを介して複合化できる。生体内の分子システムを解明する新たな戦略となりうる。

【参考文献】

(1) [1] Review: Tanaka, K.; Fukase, K.; Katsumura, S. *Synlett* **2011**, 2115. [2] Kii, I.; Shiraishi, A.; Hiramatsu, T.; Matsushima, T.; Uekusa, H.; Yoshida, S.; Yamamoto, M.; Kudo, A.; Hagiwara, M.; Hosoya, T. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 4051. [3] Tanaka, K.; Nakamoto, Y.; Siwu, E. R. O.; Pradipta, A. R.; Morimoto, K.; Fujiwara, T.; Yoshida, S.; Hosoya, T.; Tamura, Y.; Hirai, G.; Sodeoka, M.; Fukase, K. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7326.

アザ電子環状反応を起点としたカスケード型反応プロセスによる 細胞表面分子の選択的蛍光「スイッチオン」可視化

田中克典¹, 北谷方嵩², 筒井歩¹, Ambara R. Pradipta¹, 今牧理恵³,
北爪しのぶ³, 谷口直之³, 深瀬浩一²

理研・田中生物機能合成化学¹, 阪大・院理², 理研・グローバル研究クラスター³

近年、化学的な手法や概念を基盤とするタンパク質の標識が盛んに検討されている。特に蛍光標識化においては、標的タンパク質が標識された際にのみ蛍光を示すプローブ（蛍光のスイッチオン）を開発することは重要な課題である。本研究では、不飽和共役アルデヒドプローブ **1** (図1) をデザインし、**1** とタンパク質中の特定のリジン残基との高速 6π -アザ電子環状反応に続く自然酸化、エステル加水分解を含むドミノ反応を利用して、FRET からの蛍光回復による標的タンパク質の選択的蛍光標識法を開発した。

プローブ **1** の末端アミノ基に対して、蛍光色素であり、また標的タンパク質として用いたヒト血清アルブミン (HSA) のリガンドでもある 7-ジエチルアミノクマリンを導入した。一方、クマリンの消光基として DABCYL 基をエステル基に対して導入した。このプローブ **1** は、PBS 緩衝液中ではクマリンの蛍光が効率的に消光されていたが、標的タンパク質であるヒト血清アルブミンを室温で作用させた際にのみ、望むリジン残基とのドミノ型反応が進行して、時間依存的に蛍光が回復した。本法では、 10^{-9} M の低濃度の標的タンパク質を作用させた場合にも、効率的に蛍光検出することが可能であった。さらに、様々なタンパク質の混合物に対してプローブ **1** を作用させたところ、標的のヒト血清アルブミンが存在する系でのみ蛍光を高感度で検出することに成功した[1]。

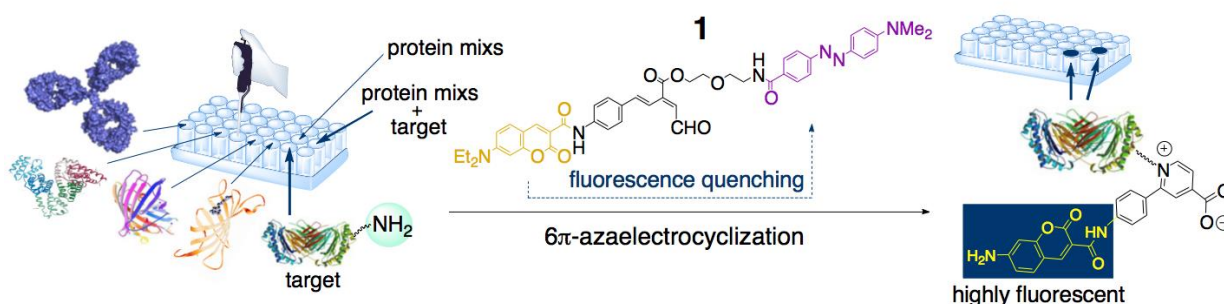


Fig. 1. Fluorescence “switched on” labeling of target protein.

さらに、癌細胞に過剰発現する $\alpha_v\beta_3$ インテグリンリガンドである RGD ペプチドを共役アルデヒドプローブのエステル部位に導入することにより、細胞表面の分子選択な可視化が可能であるかどうかを検討した (図2)。ここでも報告者のアザ電子環状反応を最大限に利用した。すなわち、歪んだアセチレン、およびアジド基を含む共役アルデヒド **2**, **3** を調製した後、まずリガンドとなる環状 RGDyK ペプチドに対してアザ電子環状反応で歪んだアセチレン部分を導入した。次いで、歪み解消のクリック反応により、さらに共役アルデヒド部分を導入した後、得られたプローブ **4** を細胞表面へ作用することにより、アザ電子環状反応を起点とするカスケード型反応プロセスを

実施した。種々検討の結果、 $\alpha_v\beta_3$ インテグリンを過剰発現しないHep3B細胞では、蛍光が見られなかったのに対して、過剰発現するRAW264.7細胞では、その表面に顕著な蛍光が認められた（図2下）。さらに、これらの反応条件下では細胞毒性が全く認められなかった。このように、 $\alpha_v\beta_3$ インテグリンのようなタンパク質特異的なリガンドの相互作用を有効に利用することにより、細胞表面分子でも選択的に可視化することに成功した[2]。

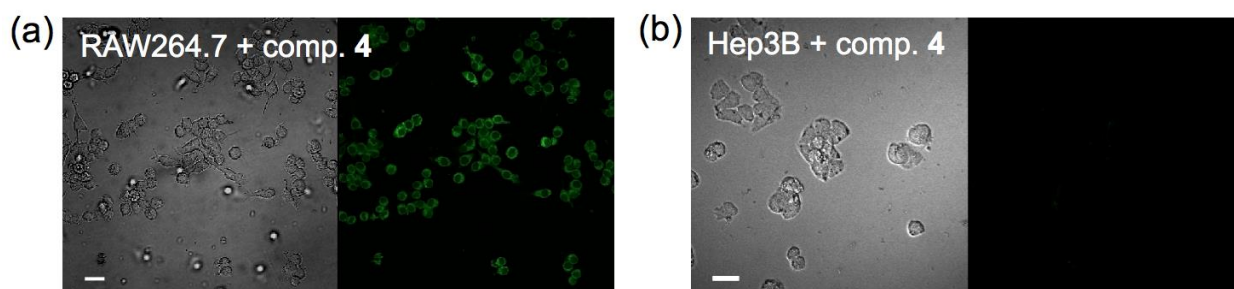
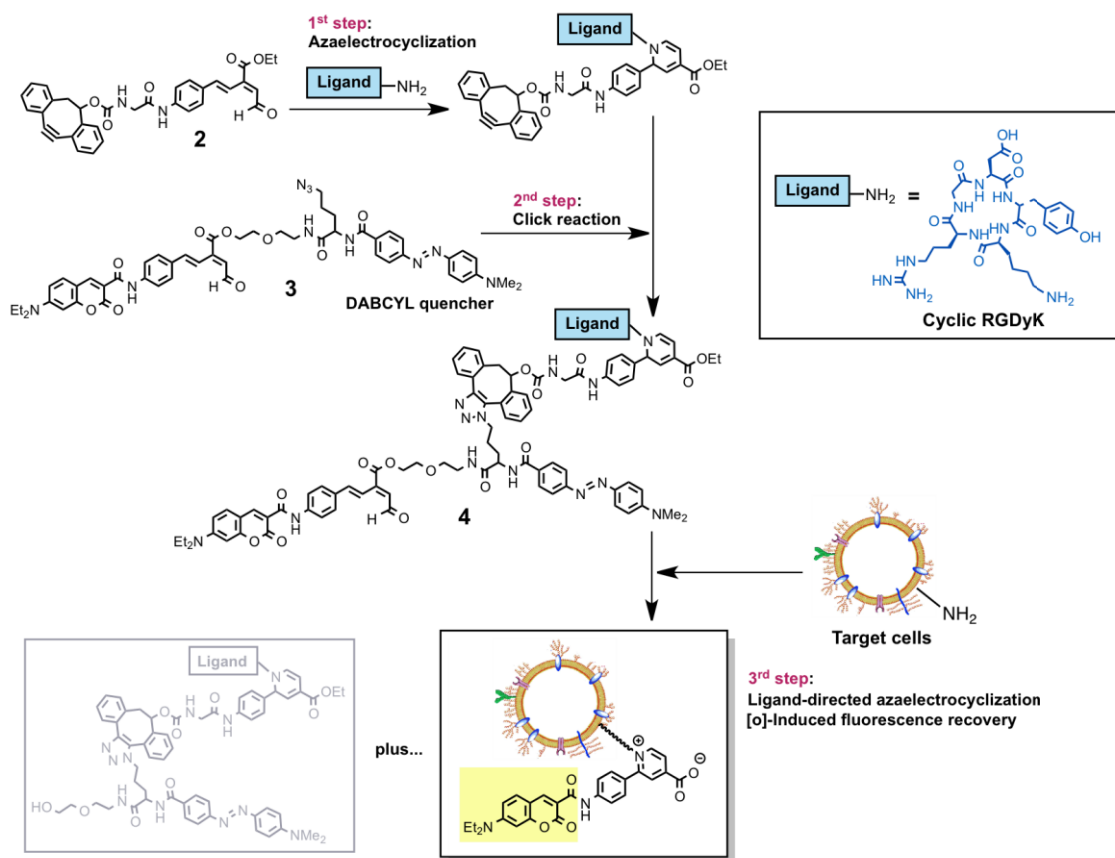


Fig. 2. Fluorescence “switched on” labeling of cell surface protein. Microscopy images of RAW264.7 and Hep3B cells treated with the probes 4. The bars indicate 20 μ m. (a) RAW264.7 cells treated with the probes 4. (b) Hep3B cells treated with 4.

【参考文献】

- (1) [1] Tanaka, K.; Kitadani, M.; Fukase, K. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 5346. [2] Tanaka, K.; Kitadani, M.; Tsutsui, A.; Pradipta, A. R.; Imamaki, R.; Kitazume, S.; Taniguchi, N.; Fukase, K. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 1412.

水酸基やアミノ基が活性化する共役イミンの[4+4]環化反応： 生体機能制御の可能性

田中克典¹, 筒井歩¹, Ambara R. Pradipta¹, 松本梨沙², 深瀬浩一², 今牧理恵³,
北爪しのぶ³, 花島慎弥³, 山口芳樹³, 金田雅仁⁴, 大石真也⁴, 藤井信孝⁴, 谷口直之³

理研・田中生体機能合成化学¹, 阪大・院理², 理研・グローバル研究クラスター³, 京大・院薬⁴

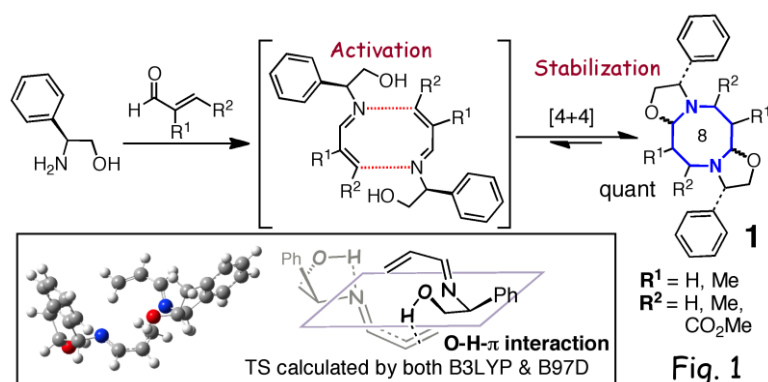
共役アルデヒドに対して一級アルキルアミンを作用させると、速やかに対応する共役イミンが得られる。窒素上に電子求引基を持つ共役イミンとは対照的に、アルキル基を持つイミンは、加水分解や酸、あるいは熱に対して不安定であり、有機合成にはほとんど利用されてこなかった。我々は、水酸基やアミノ基を持つ α -アルキル共役イミンが、速やかに[4+4]環化反応を起こし、1,5-ジアザオクタン化合物を与えることを見出した。この見過ごされてきた共役イミンの新奇な反応性が、ポリアミンによる酸化ストレスや生体内での機能調節に関与する可能性を見出した。

(1) 共役イミンの[4+4]環化反応の発見

これまでに、共役アルデヒドに対して1,2-エタノールアミン誘導体を作用させると、対応する共役イミンやアミノアセタールが得られると信じられてきた。しかし我々は、中間に生じる共役イミンが速やかに[4+4]環化反応を起

こし、8員環化合物である1,5-ジアザビシクロオクタン誘導体 **1** が生成していることを見出した (図1)。すなわち、置換基を持たないアクロレイン、またはメチル基やエステル基を持つメタクロレインやクロトンアルデヒド、あるいはフマル酸アルデヒドに対して、1当量のフェニルグリシノールやシスアミノインダノールを室温で作用させたところ、5分以内で8員環化合物 **1** を定量的に得ることができた。共役イミンの調製法は古くから知られているが、イミンがさらに2量化反応を起こしていることを明確に示したのは初めてである[1]。

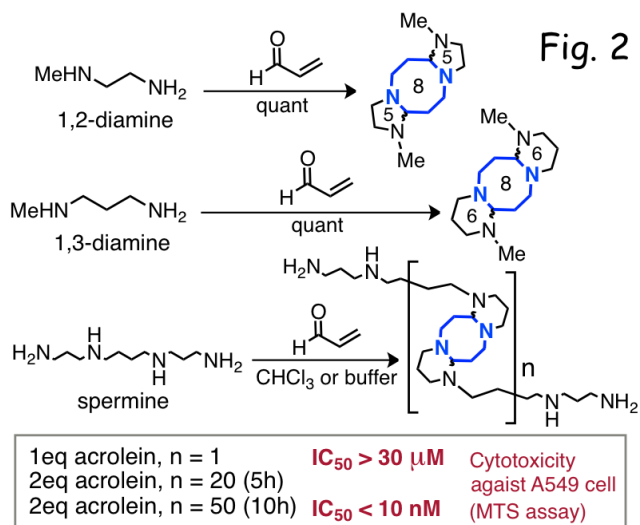
8員環化合物は共役イミンと平衡下に存在すると考えられるが、環化化合物が優先的に得られた理由として、アミンの隣接位にある水酸基がアミノアセタールを形成することにより環状生成物 **1** を安定化させたためであると考えられる。さらに水酸基は反応遷移状態において、二重結合とO-H π 相互作用することにより (図1)、基質のイミン同士を近づけるとともに、二重結合の電荷をより分極させて、イミン窒素原子の共役反応を促進させていることが明らかとなった。



(2) ポリアミン由来のイミン[4+4]反応と酸化ストレスや生体内機能制御への関与

さらに、共役イミンに存在するアミノ基も同様に[4+4]環化反応を促進させることが分かった (図2) [2]。アクロレインと1,2-ジアミンや1,3-ジアミンと反応させることにより、対応する8員環化合物を定量的に与えた。1,3-ジアミンは、スペルミンやスペルミジンなどの天然ポリアミン

の部分構造である。そこで、アクロレインに対して様々なポリアミンを有機溶媒中、または水中で反応させたところ、予期したように共役イミンから[4+4]環化反応が進行した (図2)。さらにアクロレインを過剰量作用させると、時間経過とともに8員環が連なったポリマーが得られることが分かった。

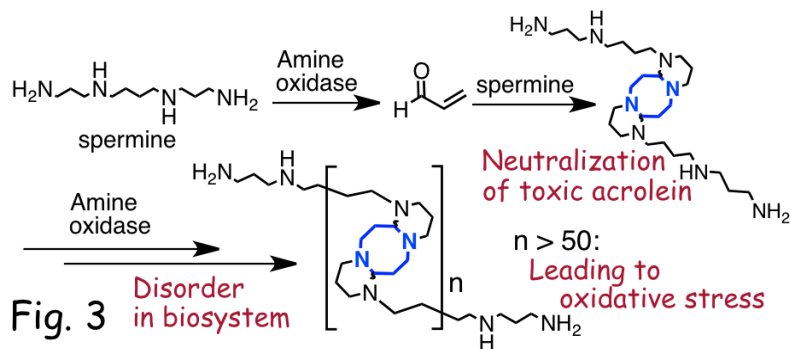


動脈硬化やアルツハイマー、あるいは癌などの酸化ストレスを要因とする疾患の原因物質として、これまでにポリアミンから酵素酸化により生じる毒性物質、アクロレインがその候補として議論されてきた。共役アルデヒドであるアクロレインが生体内でポリアミン自身から生産されることを考えると、今回見出したアクロレインとポリアミンから生じる環状化合物は、疾患の原因や生体内での様々な機能制御を担っている可能性がある。

そこで、様々なポリアミンから得られる環状化合物の細胞毒性活性の評価と酸化ストレスへの影響を検討した (図2下)。その結果、(1) 8員環の単量体自体はほとんど細胞毒性を示さないのに対して、(2) アクロレインを過剰量作用させたときに生じる8員環ポリマーは、特に分子量が15,000以上になると ($n = >50$)、アクロレインを遥かに凌ぐ細胞毒性を示すことが判明した。さらに、(3) 細胞毒性を示す分子群は、酸化ストレスマーカーであるHO-1 (heme oxygenase-1) の細胞内レベルを顕著に向上させた。

以上の結果から、生体内(細胞内)ではアミン酸化酵素によってポリアミンからアクロレインが生じるが、これは近傍に大量に存在するポリアミンと速やかに反応し、環状化合物を与えることでアクロレインの毒性が中和されていると考えられる (図3)。一方、生体内での制御機構が破綻すると、ポリアミンから大量のアクロレインが生産され、8員環のポリマーを与え、酸化ストレスの亢進に繋がることが示唆された。

このように、従来見過ごされてきた共役イミンの反応性として、[4+4]反応によるジアザビシクロ



オクタン生成を明らかにするとともに、ポリアミンから生成する8員環ポリマーは酸化ストレス原因物質の1つである可能性を提唱した。生体内ではポリアミンが自身でアクロレインを生産し、自身の構造をダイナミックに変化させることによって、様々な生体内機能を制御している可能性を示す。

【参考文献】

- [1] Tanaka, K.; Matsumoto, R.; Pradipta, A. R.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Manabe, Y.; Fukase, K. *Synlett* DOI: 10.1055/s-0033-1340859. [2] 一部の成果: Tsutsui, A.; Tanaka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7208.

外部研究機関

KEK 物質構造科学研究所グループ
(グループリーダー：熊井 玲児)

水素結合系有機強誘電体における分極値と転移温度

熊井玲児^{1,2}, 小林賢介¹, 堀内佐智雄^{2,3}, 賀川史敬^{2,5}, 村上洋一¹, 十倉好紀^{3,4,5}

KEK 物構研 PF/CMRC¹, JST-CREST², 産総研³, 東大院工⁴, 理研 CEMS⁵

誘電性は磁性や電気伝導性と並ぶ重要な物性のひとつであり、物理的な興味はもとより、その特性を活かした応用的観点から物質探索、材料設計の一つのターゲットとしても注目されてきた。とりわけ強誘電体はその誘電率の大きさ、分極反転などを利用した電子デバイスから、圧電性による電気エネルギーと機械エネルギーの直接変換を利用した機械的デバイスへ、また光学特性を利用する光学デバイスなど、日常的に利用する身近なデバイスへの非常に広範な応用例をもつ。現在、実用化されているデバイスに用いられている材料のひとつであるジルコン酸チタン酸鉛(PZT)系材料は、その圧電材料としての特性が高く、有害な鉛を高濃度で含むものの、代替できる材料がないということから RoHS 指令の適用免除対象となっているほどである。最近では鉛を含まない PZT 代替材料の探索が活発に行われ、無機材料では多くの材料開発が精力的に行われているが、ビスマスやニオブ、タンタルといった希少元素を含むものが中心である。有機材料による誘電体開発は、このような希少元素や有害元素を含まない軽元素からなる材料を提供する、という元素戦略的な意味をもつ。分子性の強誘電体はこれまでもいくつか知られているが、その多くはチオ尿素に代表されるように、分子自身が永久双極子をもつことが多い。対称性の低い有機分子において、分子自身が双極子をもつことは何ら特別なことではないが、それらの双極子モーメントが結晶中で打ち消し合わずに自発分極をもち、かつ外部電場によって反転可能である(=強誘電体)ことはまれであり、その発見は偶然に頼ることが多かった。近年数多く報告されている[1]多成分系の強誘電体では、分子自身のもつ双極子だけを利用するのではなく、分子の組み合わせとその配列を利用して強誘電性を発現させるものであり、その分極起源は分子自身の形状や電子状態だけでなく、結晶中における分子の配列にある。

有機の酸と塩基からなる水素結合系強誘電体は、このような多成分系強誘電体の一例であり、その多くは結晶中、酸と塩基が互いに水素結合で結ばれた一次元鎖を形成する。酸と塩基のプロトン脱離能、プロトン受容能を調節することにより、水素結合内でプロトン移動を生じさせることができると、水素結合一次元鎖内での極性反転が可能となる。結晶全体で分極が生じるような組み合わせでは強誘電体となる。これまでに、いくつかの酸と塩基の組み合わせで強誘電体あるいは反強誘電体が発見されているが、アニル酸の酸性 O-H 基とピリジン環の塩基性窒素との組み合わせからなる水素結合をもつ強誘電体、反強誘電体について、それらの転移温度(T_c)及び強誘電体の分極値(P_s 、実測値及

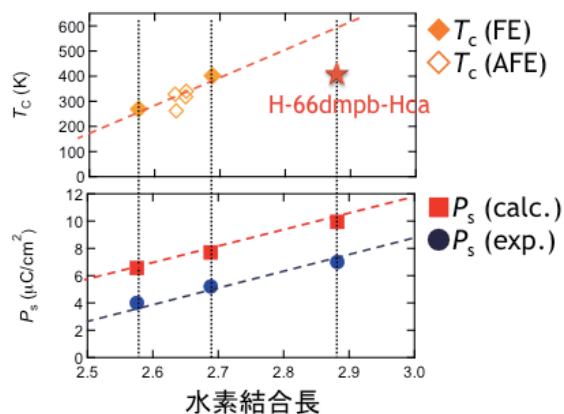


図 1. 種々の強誘電体、反強誘電体における水素結合距離と転移温度(T_c)、強誘電体における分極値(P_s)の関係。

び第一原理計算に基づく計算値)を水素結合の長さ(N-O 距離)に対してプロットしたものが図 1 である。ここでわかるように、水素結合の距離と転移温度及び分極値には直線的な関係があり、水素結合長が大きいほど T_c も P_s も大きくなる。これは、水素結合内におけるプロトン移動のポテンシャル障壁がその距離に応じて変化する(図 2)ことで直感的に理解できる。このことは、分子設計の側面からは、大きな置換基を導入して水素結合距離を大きくすることで、強誘電体の転移温度を上昇することが可能であることを示しており、実際、立体障害を導入した[H-dppz][Hca] [2]では、水素結合長は 2.7Å となり、酸-塩基型水素結合系強誘電体としては最高の転移温度($T_c = 402$ K)を有している。

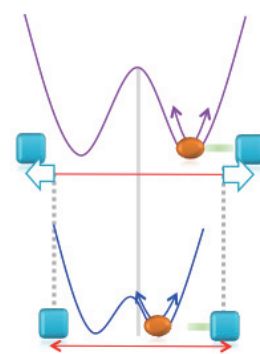


図 2. 水素結合距離とポテンシャルの模式図

立体障害として、2,2-ビピリジン骨格の 6, 6' 位にメチル基を導入した 66dmbp を用いた系として、[H-66dmbp][Hca](図 3a)では、水素結合長がさらに 2.8Å 程度まで大きくなり、分極値も $P_s = 8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と、酸-塩基型水素結合系強誘電体では最高の値を有している。図 1 に示した直線関係から、転移温度は室温をはるかに超え、500K 程度の値が予想されたものの、実際にはこの結晶は 380K 付近に構造相

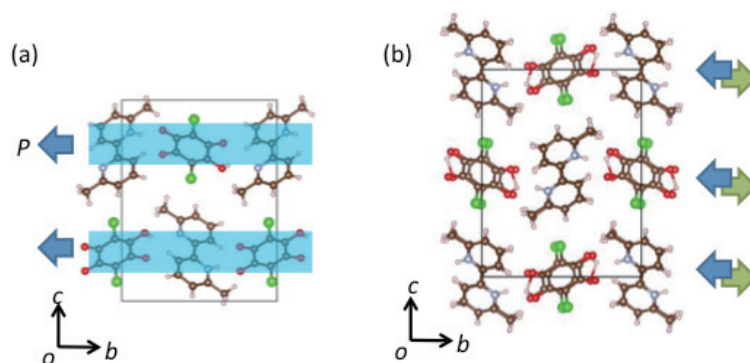


図 3. [H-66dmbp][Hca]の結晶構造。(a)室温強誘電相。(b)高温反強誘電的構造。それぞれの構造における水素結合鎖の横の矢印は一次元鎖の分極の方向を示す。

転移を示し、その温度以上では反強誘電的な構造(図 3b)となることが明らかになった。これは、立体障害の導入により生じた結晶内における分子の平行移動や置換基の回転の自由度に由来すると考えられる。この分子種の組み合わせでは、強誘電を示す結晶系以外に 2 種類の多形を与えることがわかっている。多形の結晶構造を詳細に調べたところ、やはり置換基の回転の自由度に基づくものであり、また、興味深いことに、多形の結晶においても、高温あるいは低温においていくつかの構造相転移を示すことが明らかになっている。

このように構造と物性の対応から、酸-塩基の組み合わせによる水素結合系強誘電体では、水素結合の距離を制御することにより、強誘電体としての特性である転移温度や分極値の最適化が可能であるという設計指針を示すことができた。しかしながら、大きな立体障害により水素結合長を大きくすることは、構造相転移を生じさせる自由度を導入することにも繋がることが明らかになった。

【参考文献】

- [1] S. Horiuchi and Y. Tokura, *Nature Materials*, **7**, 357 (2008). S. Horiuchi, R. Kumai, J. Fujioka and Y. Tokura, *Physica B*, **405**, S334 (2010).
- [2] S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4492 (2013).

分子科学研究所グループ
(グループリーダー：小杉 信博)

Interaction of Pyridine with Water in Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy in C and N K-edges

M. Nagasaka, H. Yuzawa and N. Kosugi

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Pyridine is liquid and is soluble in water at any concentration. In aqueous pyridine solution, the formation of hydrogen bond (HB) between the N site of pyridine and the H site of water is proposed by the vibrational spectroscopy [1]. But the local structure of pyridine-water mixture is unknown. Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element specific method applicable to the local structure study. In the present work, we have measured the C and N K-edge XAS of pyridine-water mixtures at different concentrations, and investigated the interaction of the C and N sites of pyridine with water in the binary solutions.

The experiments were performed at BL3U. XAS of liquid samples were measured by a transmitted-type liquid cell at room temperature [2]. The liquid layer was sandwiched between two 100 nm-thick Si_3N_4 membranes. The thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm by adjusting the He backpressure.

Figure 1(a) shows the C K-edge XAS of pyridine gas and pyridine-water solution $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_X(\text{H}_2\text{O})_{1-X}$. The transition $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*$ shows two peaks: First peak (C1) is derived from the meta- and para-C sites of pyridine. The second peak (C2) is the ortho-C sites. From gas to liquid pyridine ($X=1.0$), both the C1 and C2 peaks are shifted to the lower photon energy. Figure 1(b) shows the N K-edge XAS of pyridine gas and pyridine-water solutions. The $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ peak shows the higher energy shift from gas to liquid. These energy shifts are consistent with those of the pyridine clusters with an antiparallel structure [3] but are smaller than in the cluster case.

By increasing the molar fraction of water in pyridine-water solution, the XAS peaks are shifted as shown in Fig. 1. Table 1 shows the peak shifts of pyridine-water mixtures from that of liquid pyridine. The C1 peaks related to the meta- and para-C sites are not changed at different concentrations. The C2 peaks related to the ortho-C sites are slightly shifted to the higher photon energy by increasing the molar fraction of water. The N peaks are more evidently shifted to the higher photon energy. The interactions of both the N and ortho-C sites with water are increased, and the interactions of the meta- and para-C sites with water are not increased because these sites are apart from water. These energy shifts are reasonable, assuming that the energy shift arises from the HB with water and the HB is formed between the N site of pyridine and water in the pyridine-water binary solutions.

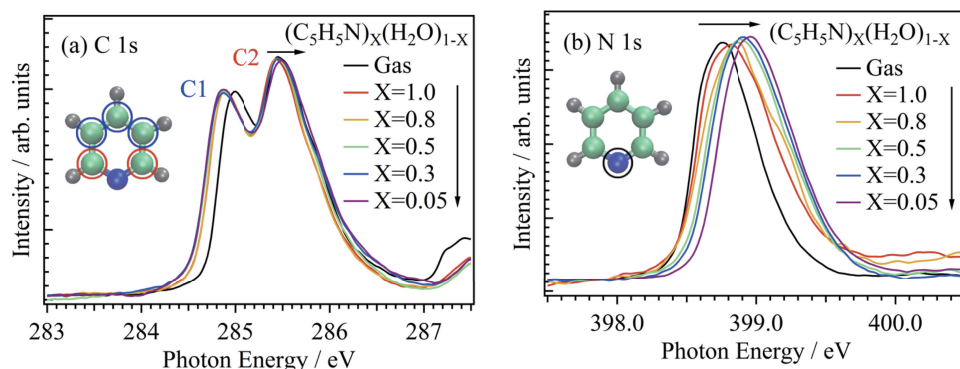


Fig. 1. XAS spectra of pyridine-water mixtures at different concentrations in (a) C and (b) N K-edges. The XAS spectra of pyridine gas are also shown. The peaks are shifted to the direction of arrows by increasing the molar fraction of water.

Table 1. Peak energy shifts (eV) of pyridine-water mixtures from liquid pyridine ($X=1.0$).

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_X(\text{H}_2\text{O})_{1-X}$	C1	C2	N
Gas	0.11	0.02	-0.07
$X=1.0$	—	—	—
$X=0.8$	0.01	0.00	0.02
$X=0.5$	-0.01	0.02	0.08
$X=0.3$	-0.01	0.02	0.08
$X=0.05$	-0.01	0.05	0.13

[1] S. Schlücker *et al.*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 9983.

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177** (2010) 130.

[3] I. L. Bradeanu *et al.*, J. Phys. Chem. A **112** (2008) 9192.

Interaction of Acetonitrile with Water in Aqueous Solution Studied by Soft X-ray Absorption Spectroscopy in C and N K-edges

M. Nagasaka, H. Yuzawa and N. Kosugi

Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Acetonitrile is liquid and is soluble in water at any molar fraction. In aqueous acetonitrile solution, two models of the acetonitrile-water dimer were proposed [1]: One is a hydrogen bond structure between the N site of acetonitrile and the H site of water. The other is a dipole-bonded structure that water is parallel to the C≡N group of acetonitrile by the dipole interaction. Huang et al. measured the O K-edge X-ray absorption spectra (XAS) [2] and proposed that the dipole-bonded dimer is abundant compared to the hydrogen bond structure. However, the interaction has not yet been studied from the acetonitrile side. In this study, we have measured the C and N K-edge XAS of acetonitrile-water solutions at different concentrations, and revealed the interaction of the C≡N group of acetonitrile with water.

The experiments were performed at BL3U. XAS of liquid samples were measured by a transmitted-type liquid cell [3]. The liquid layer was sandwiched between two 100 nm-thick Si₃N₄ membranes. The thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm by adjusting the He backpressure.

Figure 1 shows the C and N K-edge XAS spectra of acetonitrile gas and acetonitrile-water solution (CH₃CN)_X(H₂O)_{1-X}. From gas to liquid acetonitrile (X=1.0), both the C 1s → C≡N π* and N 1s → C≡N π* peaks are shifted to the higher photon energy. It is because liquid acetonitrile shows the antiparallel structure between the C≡N groups of acetonitrile by the dipole interaction.

Table 1 shows the peak shifts of acetonitrile-water mixtures from that of liquid acetonitrile. The C peak is shifted to the higher energy by increasing the molar fraction of water. On the other hand, the N peak is shifted to the lower energy. The interaction of the C site of the C≡N group is increased by water, and that of the N site is slightly decreased. These results suggest that the acetonitrile-water solution may have the dipole-bonded structure, in which the oxygen site of water is close to the C site of the C≡N group of acetonitrile. It should be also noted that the peak width at X=0.05 is narrower than those at different molar fractions, suggesting that in dilute aqueous solutions acetonitrile may be isolated by the dipole interaction with water.

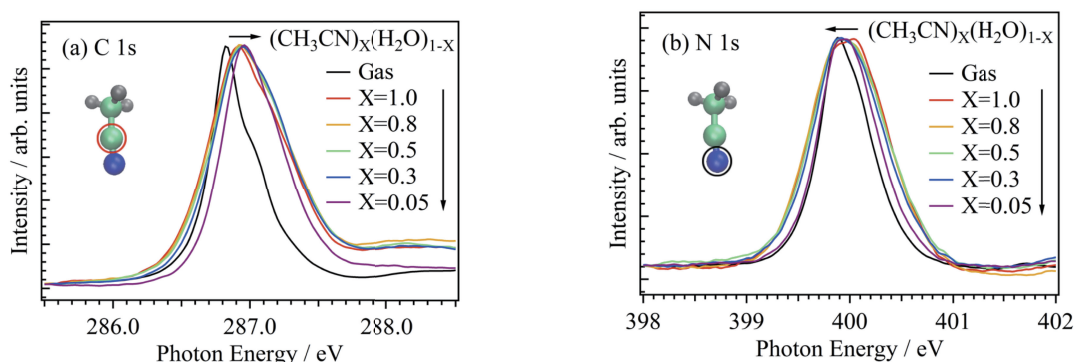


Fig. 1. XAS spectra of acetonitrile-water mixtures at different concentrations in (a) C and (b) N K-edges. The XAS spectra of acetonitrile gas are also shown. The peaks are shifted to the direction of arrows by increasing the molar fraction of water.

Table 1. Peak shifts of acetonitrile-water mixtures from that of liquid acetonitrile (X=1.0).

(CH ₃ CN) _X (H ₂ O) _{1-X}	C	N
Gas	-0.09	-0.09
X=1.0	—	—
X=0.8	0.02	-0.02
X=0.5	0.02	-0.02
X=0.3	0.02	-0.03
X=0.05	0.05	-0.03

[1] I. Bakó, T. Megyes and G. Pálinkás, *Chem. Phys.* **316** (2005) 235.

[2] N. Huang et al., *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 164509.

[3] M. Nagasaka *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

Soft X-ray Absorption Spectroscopic Study of Solid-Liquid Interface

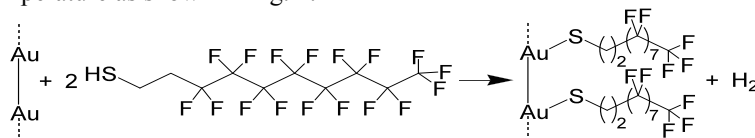
H. Yuzawa, M. Nagasaka, N. Kosugi

Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Detailed understanding of the interface interaction is important to clarify physical and chemical phenomena such as molecular adsorptions, catalytic reactions and so on. However, the solid/liquid interface is difficult to measure because it involves two different condensed phases. We generally use particle (electron, ion etc.) or light (IR, X-ray etc.) probe to investigate geometric and electronic structures, but the former interacts too strong with both phases to observe the interface. The latter only gives average information of the interface and bulk, where the information of the interface (minor component) get covered up by that of the bulk [1]. Thus, new approaches are required to measure the solid/liquid interface.

We developed a transmission-type liquid XAS (X-ray Absorption Spectroscopy) cell with Si_3N_4 or SiC windows, which is able to control easily the thickness of the liquid thin layer (20-2000 nm), for the soft X-rays [2]. From the other point of view, this liquid cell contains solid/liquid interfaces and can strengthen the information of the interface for light probe by controlling the liquid thickness. Thus, we tried to detect the interaction of solid/liquid interface in the liquid XAS cell, whose surface is modified to objective structures.

The experiments were carried out in BL3U. Two Au (thickness: 20 nm) and Cr (5 nm) deposited Si_3N_4 (100 nm) membranes were used as liquid cell windows. The model surface in this study was prepared by the modification (chemisorption) of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol (F-thiol) monolayer on the gold surface (Scheme 1). Then, the cell was filled with liquid (water or benzene) and C K-edge XAS was measured at room temperature as shown in Fig. 1.



Scheme 1. Modification of gold surface by F-thiol monolayer.

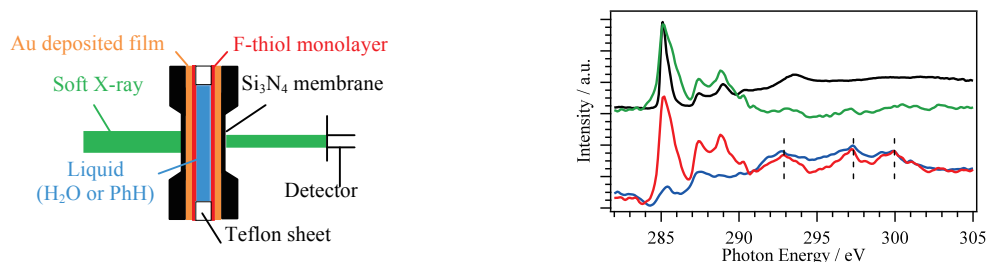


Fig. 1. Schematic (side view) of soft X-ray XAS measurement to detect the interaction at the solid/liquid interface.

Fig. 2. C K-edge XAS spectra of the modified liquid cell filled with water (blue line) or benzene (red line) and that of the unmodified one filled with benzene (black line). Green line corresponds to the spectrum of the red line subtracted by that of the blue line to remove the influence of the absorption of F-thiol.

Figure 2 shows the C K-edge XAS spectra of the modified liquid cell filled with water (blue line) or benzene (red line). In both cases, three absorption peaks (> 290 eV), which correspond to the excitation from C $1s$ to σ^* of F-thiol, were observed. It was confirmed that this system could detect the soft X-ray absorption of molecule at the solid/liquid interface. Nevertheless, the energy positions of each absorption peak were consistent regardless of liquid phase.

On the other hand, when the absorption peak (285.1 eV, $1s \rightarrow \pi^*$) of benzene (green line) extracted from the red line was compared with that without the liquid cell modification of F-thiol (black line), the width of the absorption peak broadened. This would be because the electronic state of benzene molecule was influenced by the interactions between the F atom in F-thiol and the benzene molecule at the interface, e.g., $-\text{F} \cdots \text{H}-$ interaction [3] and $-\text{F} \cdots \pi$ interaction [4]. Thus, the trace of the interface interaction could be detected in the liquid side.

Through the above experiments, we can conclude that the transmission soft X-ray XAS approach has a potential to detect the interaction of solid/liquid interface.

[1] F. Zaera, *Chem. Rev.* **112** (2012) 2920.

[2] M. Nagasaka *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

[3] M.D. Prasanna *et al.*, *Cryst. Eng.* **3** (2000) 135.

[4] B. Brammer *et al.*, *New J. Chem.* **23** (1999) 965.

In-situ Observation of Electrochemical Reaction by Soft X-ray Absorption Spectroscopy with Potential Modulation Method

M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome and N. Kosugi
Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

For understanding the electrochemical reaction, it is most important to investigate local structures of electrolytes including electric double layers at different potentials. Soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) is an element specific method to study local electronic structures of solutions and interfaces. Recently, we developed a liquid cell for XAS in transmission mode [1], in which the thickness of the liquid layer is controllable between 20 and 2000 nm. In addition, we successfully measured XAS of electrolytes in electrochemical reaction by using a liquid cell with built-in electrodes [2]. From the Fe L-edge XAS spectra of aqueous iron sulfate solutions in electrochemical reaction, we revealed change in the valence of Fe ions at different potentials, where each XAS spectrum was measured at a constant potential and the scanning rate of the potential (0.08 mV/s) was quite slower than that in regular cyclic voltammetry (CV) (typically 100 mV/s). In this study, we have developed a potential modulation method to make possible in-situ XAS observation of electrochemical reaction at the same scanning rate of CV.

In the XAS measurement with a potential modulation method, the electrode potential is swept at a fixed photon energy, and soft X-ray absorption coefficients at different potentials are measured at the same time. After repeating the potential modulation at different photon energies, we can get XAS of electrolytes in electrochemical reaction at the same scanning rate of CV.

The experiments were performed at BL3U. XAS spectra of electrolytes were measured by using a liquid cell with built-in electrodes [2]. Figure 1 shows the Fe L-edge XAS spectra of aqueous iron sulfate solutions in electrochemical reaction at 100 mV/s. By increasing the potential from 0.0 to 1.0 V, the peak intensity of Fe(II) (708 eV) is decreased and that of Fe(III) (710 eV) is increased by the oxidation of Fe(II). By decreasing the potential from 1.0 to -0.4 V, the peak intensity of Fe(II) is increased, and that of Fe(III) is instead decreased by the reduction of Fe(III).

To obtain the fraction of Fe(II) and Fe(III) ions, the Fe L-edge XAS spectra at different potentials are fitted by superposition of the reference XAS spectra of Fe(II) and Fe(III) ions. Figure 2 shows fractions of Fe(II) and Fe(III) ions in electrochemical reaction at 100 mV/s. By increasing the potential, the fraction of Fe(III) is increased and that of Fe(II) is decreased. The Fe(II) ions are partially changed to the Fe(III) ions by the oxidation process. It is because a thick liquid layer is necessary for XAS of dilute Fe ions in transmission mode. As shown in the inset of Fig. 2, the XAS spectra includes both the solid-liquid interface that occurs the Fe redox reaction and the bulk electrolyte of Fe(II) that does not involve the electrochemical reaction. The mechanism of these Fe redox process will be discussed by correlating the XAS results with those at the different scanning rates.

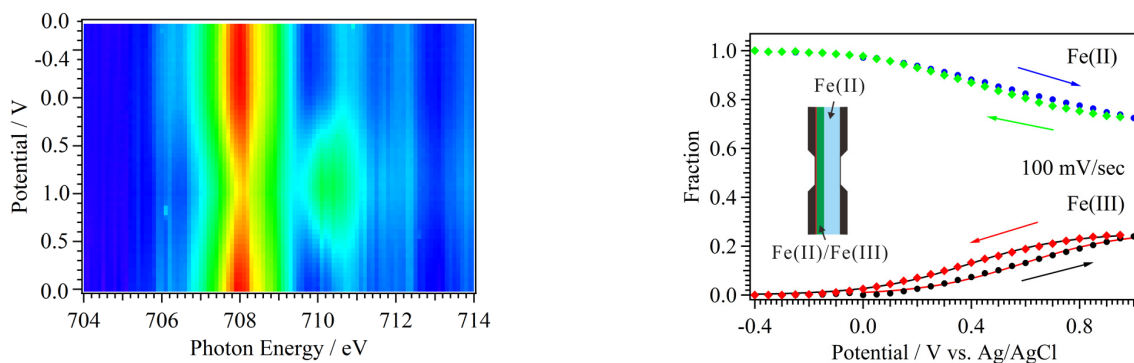


Fig. 1. Two dimensional plots, photon energy and potential (versus Ag/AgCl), of the Fe L-edge XAS spectra in electrochemical reaction of aqueous iron sulfate solutions at the scanning rate of 100 mV/s.

Fig. 2. Fractions of Fe(II) and Fe(III) ions as a function of potential (versus Ag/AgCl) in electrochemical reaction at 100 mV/s. The inset shows a partial oxidation model in a liquid cell.

[1] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177** (2010) 130.

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Phys. Chem. C **117** (2013) 16343.

In Situ Observation of Nickel-Borate Catalyst for Oxygen Evolution Reaction by Soft X-ray Electrochemical XAFS

M. Yoshida^{1,*}, M. Nagasaka², T. Iida¹, T. Mineo¹, T. Yomogida¹, H. Yuzawa²,
N. Kosugi² and H. Kondoh¹

¹Department of Chemistry, Keio University, Yokohama 223-8522, Japan

²Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Electrochemical hydrogen production from water has attracted considerable attention due to the potential toward highly efficient energy conversion. This reaction consists of two half reactions of hydrogen and oxygen evolution. However, the efficiency of oxygen evolution reaction (OER) is insufficient for many electrode materials because of the high overpotentials. Recently, Bediako *et al.* reported that a nickel-borate thin film can function as an efficient electrocatalyst for OER and the activity was likely to be dependent on the concentration of potassium borate (KB_i) in electrolyte aqueous solution [1]. Therefore, in this study, the nickel-borate thin film was investigated by *in situ* O *K*-edge XAFS measurements under potential control conditions with changing the electrolyte aqueous solution.

The soft X-ray electrochemical XAFS measurements were performed with the transmission mode at BL3U of UVSOR, according to the previous works [2]. Au/Cr/SiC thin film substrates were used as working electrodes. A home-made electrochemical cell was used with a Pt mesh counter electrode and a Ag/AgCl (saturated KCl) reference electrode.

O *K*-edge XAFS spectra were taken for the electrodeposition reaction of nickel-borate thin film at 1.0 V vs. Ag/AgCl in a 0.1 M KB_i aqueous solution containing 0.4 mM $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, as shown in Figure 1. A peak associated with oxygen species was observed at ca. 528.5 eV and kept to grow for 90 min. Next, the electrolyte solution was changed to 0.5 M KB_i aqueous solution without nickel ions and the XAFS measurements were tested with changing the applied electrode potential (Figure 2). The peak at ca. 528.5 eV disappeared at lower potential (0.5 V) and regenerated at higher potential (1.0 V) accompanying with the OER activity. In previous works of Ni *K*-edge XAFS [1], it is indicated that the nickel borate electrocatalyst forms μ -oxo/hydroxo nickel centers organized into higher-order domains of edge sharing NiO_6 octahedra at higher potential. Thus, our present study demonstrated the presence of the NiO_6 octahedra domain by the direct observation of oxygen species in the nickel borate thin film. When the concentration of KB_i in electrolyte solution decreased, the XAFS peak was not observed even at 1.0 V accompanying with the decrease of the OER activity, which indicates that the formation of the NiO_6 octahedra domain was suppressed. Therefore, we found that the high activity of nickel borate thin film for OER is derived from the formation of the NiO_6 octahedra domain and related with the KB_i concentration in the electrolyte aqueous solution.

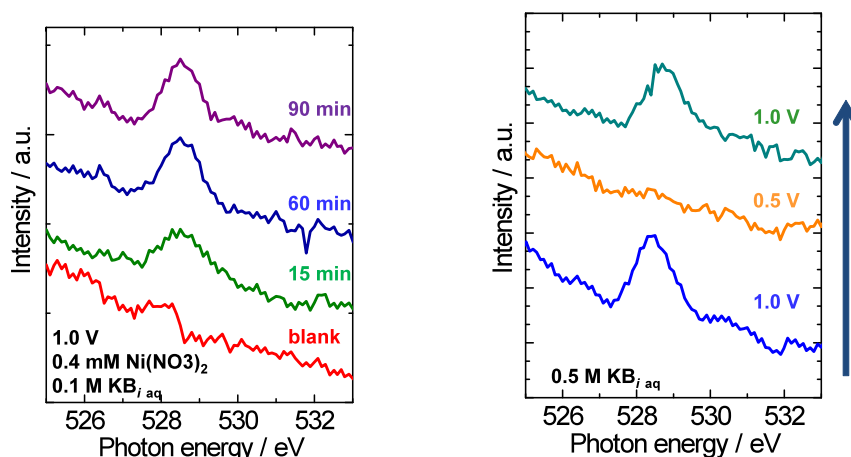


Figure 1. Time course of *in situ* O *K*-edge XAFS during electrodeposition reaction of nickel-borate thin film.

Figure 2. *In situ* O *K*-edge XAFS spectra under electrochemical control in 0.5 M KB_i aqueous solution.

[1] D. K. Bediako *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 6801., **135** (2013) 3662.

[2] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **177** (2010) 130.,
J. Phys. Chem. C **117** (2013) 16343.

Polarized NEXAFS Study on Structure of Nitrogen Doped Rutile $\text{TiO}_2(110)$

Y. Monya¹, M. Yoshida¹, M. Nagasaka², H. Yamane², N. Kosugi² and H. Kondoh¹

¹Graduate School of Science and Technology, Keio University, Yokohama 223-8522, Japan

²Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Nitrogen doped TiO_2 , which is one of most promising visible-light-response photocatalysts, has been extensively studied to understand the mechanism of its visible-light-response. Although many structural studies on nitrogen dopants in TiO_2 have been conducted with various techniques, neither doping site nor chemical state of the nitrogen dopant is known in detail. In this work, we measured polarized NEXAFS spectra for nitrogen doped rutile $\text{TiO}_2(110)$ to elucidate its structure.

The samples were prepared by heating rutile $\text{TiO}_2(110)$ substrates under NH_3 atmosphere at 1.0 Torr. Polarized NEXAFS measurements were performed at BL3U with using the partial electron yield method. The photon energies were calibrated by the energy of the first peak (530.6 eV) at O-K edge.

Fig. 1 shows O-K edge NEXAFS spectra of rutile $\text{TiO}_2(110)$ with different polarization directions. For example, NI [001] indicates that x-ray incidence angle is 90° from the surface parallel and its electric vector is lying along the [001] direction (see Fig. 2). In the grazing incidence (GI) geometry, the incidence angle was 30° . For the O-K edge spectra, we observe five peaks (a-e) and they are seen in the typical spectra of rutile $\text{TiO}_2(110)$. Considering the previous assignments for these peaks [1,2], peaks a and b can be attributed to excitations to unoccupied states: ($\text{Ti } 3d + \text{O } 2p\pi$) and ($\text{Ti } 3d + \text{O } 2p\sigma$), respectively. Peaks c-e are assigned to ($\text{Ti } 4sp + \text{O } 2p$). In NI[001] spectrum, peak b exhibits different polarization dependence from the other peaks. It might be because part of peak b is associated with a surface oxygen species shown in Fig. 2. Considering its bonding direction, the excitation to an unoccupied state of ($\text{Ti } 3d + \text{O } 2p\sigma$) character should be observed only in the [001] direction and particularly strong in NI[001]. Therefore, it can be said that the N doped rutile $\text{TiO}_2(110)$ has a similar structure to pristine TiO_2 and the surface oxygen species bridging two Ti atoms remain after doping reactions. Fig. 3 shows N-K edge NEXAFS spectra of the nitrogen dopants in the rutile $\text{TiO}_2(110)$, where the incidence angle was 15° for GI and 90° for NI from the surface parallel. As a result, seven peaks (a'-d' and X, Y, Z) were observed. Peak a' and b' can be attributed to excitations to unoccupied states: ($\text{Ti } 3d + \text{N } 2p\pi$) and ($\text{Ti } 3d + \text{N } 2p\sigma$), respectively. Peaks c' and d' are assigned to ($\text{Ti } 4sp + \text{N } 2p$). From these results, the doped N species are likely to occupy the lattice oxygen sites via substitution. It should be noted that peaks X, Y, Z appear exclusively in the N-K edge spectra. Based on the results of XPS, DFT calculations and a previous report [3], it is proposed that the nitrogen dopants are not only in the form of N but also in the form of NH. Thus, peaks X and Y can be attributed to excitations to NH-derived unoccupied states. Peak Z could be associated with an edge structure.

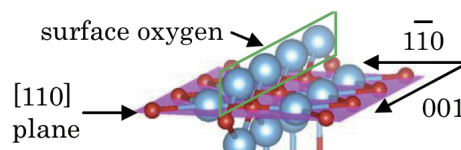


Fig. 2. Structure model for rutile $\text{TiO}_2(110)$ surface.

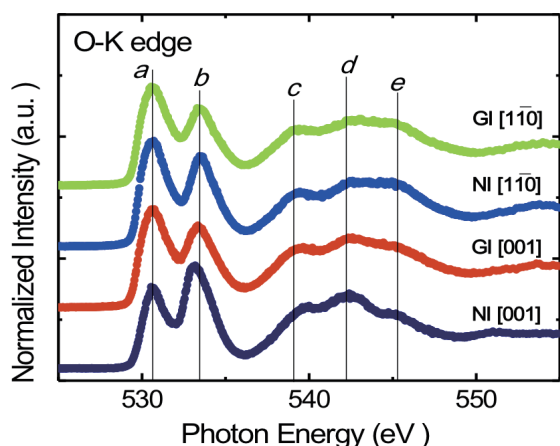


Fig. 1. O-K NEXAFS spectra of N doped rutile $\text{TiO}_2(110)$.

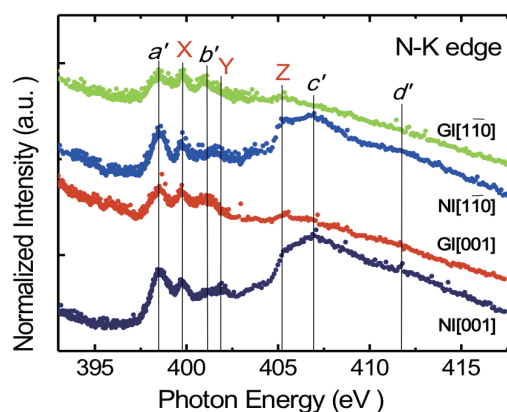


Fig. 3. N-K NEXAFS spectra of nitrogen dopants in rutile $\text{TiO}_2(110)$.

[1] J. G. Chen, Surf. Sci. Rep. **30** (1997) 1.

[2] E. Filatova *et al.*, Phys. Status Solidi B **246** (2009) No.7, 1454.

[3] Y. Kim *et al.*, J. Phys. Chem. C **115** (2011) 18618.

Uptake of Dexamethasone into Human Skin Investigated by Soft X-Ray Spectromicroscopy

R. Flesch¹, T. Ohigashi², S. Küchler³, K. Yamamoto¹, S. Ahlberg⁴, F. Rancan⁴, A. Vogt⁴, U. Blume-Peytavi⁴, P. Schrade⁵, S. Bachmann⁵, M. Schäfer-Korting³, N. Kosugi², and E. Rühl¹

¹Physical Chemistry, Freie Universität Berlin, Takustr. 3, 14195 Berlin, Germany

²UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

³Institut für Pharmazie, Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany

⁴Charité Universitätsmedizin, 10117 Berlin, Germany

⁵Abteilung für Elektronenmikroskopie at CVK, 13353 Berlin, Germany

The uptake of drugs, such as dexamethasone, topically applied onto human skin is investigated by soft X-ray spectromicroscopy. Dexamethasone is a widely used for the treatment of inflammatory skin diseases such as atopic dermatitis. It is aimed to study the depth profile of dexamethasone, so that specific information on the uptake process is derived. Dexamethasone was dissolved in ethanol and this 0.5% solution was applied onto the skin sample for 4 h. Subsequently, the sample was fixed and sliced into 300 nm thick sections.

The experiments were performed at the BL4U beamline at UVSOR III using a scanning X-ray microscope (STXM) [1]. Chemical selectivity is obtained from excitation at the O 1s-edge (525-560 eV). Figure 1 shows a comparison of the O 1s-absorption of fixed human skin and dexamethasone. Both spectra are similar in shape, showing an intense O 1s $\rightarrow \pi^*$ resonance dominating the pre-edge regime. This resonance occurs at slightly lower energy in dexamethasone ($E=530.5$ eV) than in skin ($E=532.2$ eV), providing chemical selectivity for probing the drug uptake into skin.

Figure 2 shows a comparison of a skin sample exposed to dexamethasone probed by optical microscopy and soft X-ray microscopy. Figure 2(a) clearly shows the layered structure of the stratum corneum, the outermost skin layer, probed by optical microscopy. It is followed by the viable epidermis and the dermis. Figure 2(b) shows for the same section of the skin sample the spatial distribution of absorption, which is obtained from a difference image in X-ray absorption measured at 528 eV (pre-edge regime) and on the O 1s $\rightarrow \pi^*$ -transition (530.5 eV) of dexamethasone (cf. Fig. 1) providing chemical selectivity. The spatially resolved results indicate that highest absorption contrast is found in the stratum corneum, as indicated by red color. In contrast, lower concentration is observed in the viable epidermis and no change in absorption contrast occurs in the dermis. It is also evident that the cells nuclei in the viable epidermis (circular structures in Fig. 2(a)) do not show any evidence for drug uptake.

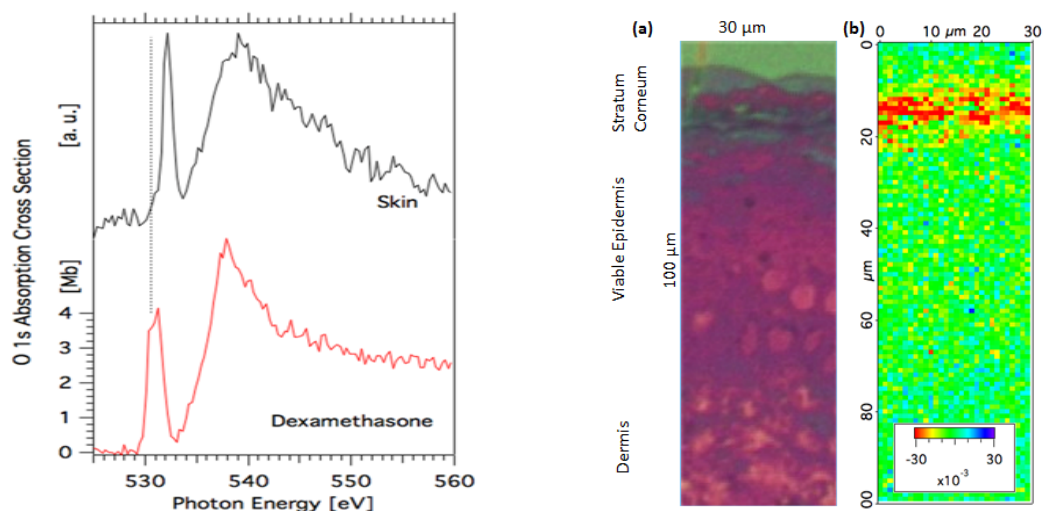


Fig. 1. O 1s excitation of fixed human skin (black curve) and dexamethasone (red curve).

Fig. 2. (a) optical microscopy image of human skin; (b) spatial distribution of dexamethasone in the same skin section, as shown in (a). See text for further details.

[1] T. Ohigashi, H. Arai, T. Araki, N. Kondo, E. Shigemasa, A. Ito, N. Kosugi, and M. Katoh, J. Phys.: Conf. Ser. **463** (2013) 012006.

Observation of DNA and Protein Distributions in Mammalian Cell Nuclei using STXM

T. Ohigashi^{1,2}, A. Ito^{1,3}, K. Shinohara^{3,4}, S. Tone⁵, M. Kado⁴, Y. Inagaki¹, Y. F. Wang¹, and N. Kosugi^{1,2}

¹UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

²The Graduate University for Advanced Studies (SOKENDAI), Okazaki 444-8585, Japan

³Tokai University, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292, Japan

⁴Japan Atomic Energy Agency, Kizugawa, Kyoto, 619-0215, Japan

⁵Kawasaki Medical School, Kurashiki, Okayama 701-0192, Japan

To observe the structure of biological samples, an electron microscope and a fluorescence microscope are extensively used. However, the former requires specimen in vacuum and the latter has relatively lower spatial resolution. Moreover, the electron microscope usually requires several preparation processes for the samples, such as fixing, slicing and staining. On the other hand, a soft X-ray microscopy is applicable to relatively thick specimen even under hydrated condition at high resolution, and is expected to be complementary to these two types of microscopes. A scanning transmission X-ray microscope (STXM) must be a powerful tool for this purpose [1]. The STXM has high spatial resolution, high transmittance and lower radiation damage than the electron beam. Especially, chemical analysis combined with near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) enables us to obtain 2-dimensional chemical information of the sample [2]. In this study, nuclei of cultured human cells were observed with the STXM installed on UVSOR BL4U to image the distributions of DNA and protein separately.

NEXAFS spectra of the DNA and histone, a nuclear protein, were measured by the STXM as reference data. Their suspensions were dropped onto 100 nm-thick silicon nitride membranes and were dried in the air. Their NEXAFS spectra around nitrogen 1s are shown in Fig. 1. In these spectra, a remarkable feature to discriminate the DNA from the protein is seen on a peak at 400.8 eV as nitrogen 1s $\rightarrow\pi^*$ resonance arising from C=N double bonds in the DNA.

Human A549 cells derived from lung cancer were cultured directly on the silicon nitride membrane, fixed with glutaraldehyde, and dried in the air. The sample was placed in the STXM chamber, which was then evacuated and was filled by helium to 30 mbar. The 51 X-ray transmission images (an energy stack) were acquired with changing the X-ray energies from 399 to 404 eV. The dwell time and the scanning pitch of the specimen were 5 ms and 0.2 μm step, respectively. The reference spectra of the DNA and the histone in Fig. 1 were fitted to the energy stack by using aXis2000 software [3] and their distributions are shown in Fig. 2. Figures 2 (a) and (b) show distributions of the DNA and the histone (protein), respectively. Fig. 2 (c) shows the distribution of constant profile with no spectral feature, suggesting that in the nucleolus molecules other than the DNA and/or the histone (protein) are densely accumulated. The results show that the DNA was distributed over the nucleus, while the histone was poorly distributed in the nucleolus. Considering that RNA is rich in the nucleolus, the RNA may be present with less protein in the nucleolus.

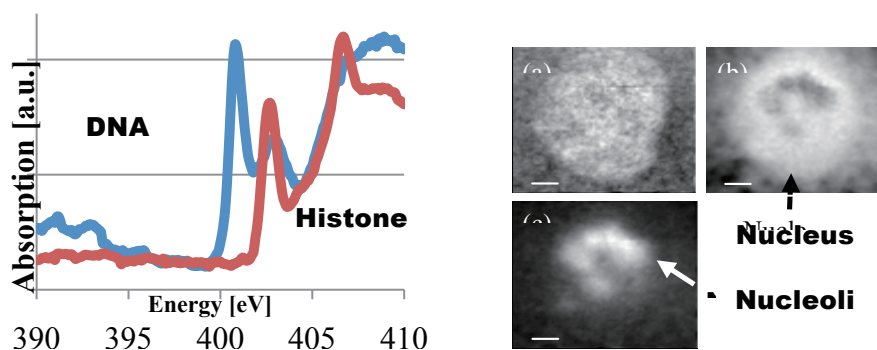


Fig. 1 X-ray absorption spectra of the DNA and the histone (protein) around nitrogen 1s resonance.

Fig. 2 Distributions of the DNA (a), the histone (protein) (b) and constant (c) in the cell.

Bright color corresponds to high density. Scale bars are 2 μm .

[1] J. Kirz *et al.*, Nucl. Instr. and Meth. B **87** (1994) 92-27.

[2] T. Ohigashi *et al.*, J. Phys. Conf. Ser. **463** (2013) 012006.

[3] <http://unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html>

Observation of the origin of d^0 magnetism in ZnO nanostructures using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques

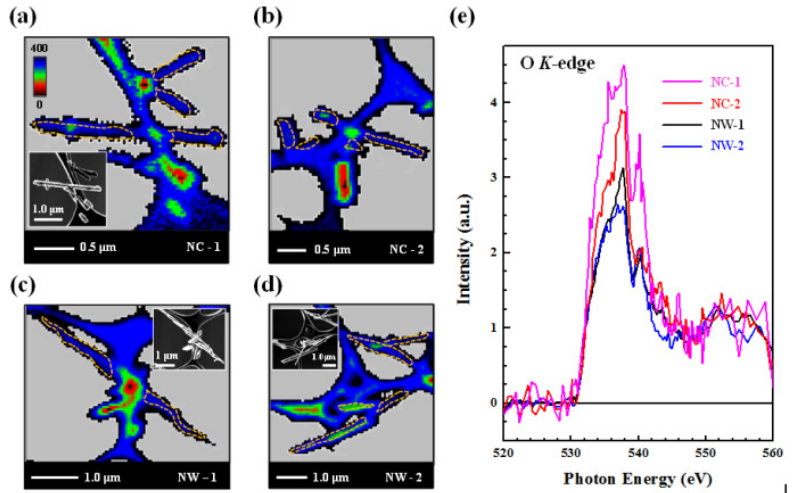
S. B. Singh¹, Y. F. Wang¹, J. W. Chiou², W. F. Pong¹, T. Ohgashi³ and N. Kosugi³

¹Department of Physics, Tamkang University, Tamsui 251, Taiwan

²Department of Applied Physics, National University of Kaohsiung, Kaohsiung 811, Taiwan

³Editorial Board, UVSOR Facility, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

In present report, efforts have been made to elucidate the origin of d^0 magnetism^{1,2} in ZnO nanocactus (NC) and nanowires (NW) using X-ray-based microscopic and spectroscopic techniques. The magnetic hysteresis curve obtained in an applied field revealed that the saturation magnetization in ZnO NC exceeded that of the NW. Fig. 1 shows the O K -edge scanning transmission X-ray microscopy (STXM) and corresponding x-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of the ZnO nanostructures. The experiments were performed at the 4U beamline. The O K -edge STXM stack mappings were recorded at two randomly selected regions in ZnO NC (NC-1 and NC-2) and NW (NW-1 and NW-2) respectively (see Figs. 1a-d). The insets in the figures also present corresponding scanning electron microscopy images that help to identify the regions and can be used to verify the STXM images. To overcome the signal-to-noise ratio of the XANES spectra obtained from specific mapping areas in the STXM images, the O K -edge STXM-XANES spectra in Fig. 1(e) were obtained as the sum of the XANES spectra in the regions that are bordered by yellow dashed lines, as shown in NC-1, NC-2, NW-1 and NW-2. According to the dipole-transition selection rule, the features at ~ 535 -550 eV are attributed to the electron excitations from O $1s$ -derived states to $2p_{x,y}$ -derived (along the bilayer) and O $2p_z$ -derived (along the c axis) states, which are approximately proportional to the density of the unoccupied O $2p$ -derived states.³ The intensities of the O K -edge STXM-XANES spectra of NC-1 and NC-2 are clearly higher than those of NW-1 and NW-2. The STXM-XANES results consistently demonstrate that the population of defects at the O sites in ZnO NC is larger than in the NW and confirming the enhanced density of states of O $2p$ -derived states, as the population of defects and dangling bonds at/above E_{CBM} or E_{F} in ZnO NC exceeds that in the NW. The experimental results are also consistent with the measurements of extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, X-ray excited optical luminescence spectroscopy and X-ray magnetic circular dichroism. The STXM-XANES resesult strongly support the arguments that the origin of magnetization is attributable to the O $2p$ orbitals rather than the Zn $3d$ orbitals.



Figs. 1 (a)-(d) O K -edge STXM images of two selected regions in ZnO NC (NC-1 and NC-2) and NW (NW-1 and NW-2), respectively. **(e)** corresponding O K -edge XANES spectra of regions bordered by yellow dashed lines in ZnO NC (NC-1 and NC-2) and ZnO NW (NW-1 and NW-2). The insets show the corresponding SEM images.

References

- [1] T. A. Dietl *et al.*, Nat. Mater. 9 (2010) 965.
- [2] S. Z. Deng *et al.*, ACS Nano 4 (2010) 495.
- [3] J. W. Chiou *et al.*, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 3220.

Substituent-Induced Intermolecular Interaction in Organic Crystals Revealed by Precise Band-Dispersion Measurements

H. Yamane and N. Kosugi

Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Solid-state functionalities of organic molecules are governed not only by individual molecular properties but also by their intermolecular interactions. This concerted interplay dominates a key process of the electric conduction in functional molecular systems. In this work, we have investigated the intermolecular energy-*vs*-momentum $E(\mathbf{k})$ relation, originating from the molecular stacking periodicity, of sub-100-meV scale in metal phthalocyanine (MPc) crystalline films. The small $E(\mathbf{k})$ relation of MPc with different terminal groups and central metals are sensitive and essential to characterize the intermolecular interaction in terms of the intermolecular distance, the molecular conformation, and the orbital symmetry.

Figure 1 shows the emission angle (θ) dependence of the angle-resolved photoemission (ARPES) spectra and its intensity map for the flat-lying monolayer and crystalline films of ZnPc on Au(111) at 15 K. For the monolayer, the dispersive and non-dispersive peaks appear around the binding energy (E_b) of 0–0.32 eV and 0.74 eV, respectively. The parabolic dispersion at $E_b = 0\sim 0.32$ eV is derived from the Shockley state (SS) of the Au(111) surface, which is modified by the complex interplay of molecule-substrate interactions. The non-dispersive peak at $E_b = 0.74$ eV is derived from the highest occupied molecular orbital (HOMO) of C 2p (π) character in ZnPc. The observed HOMO-peak intensity shows a sharp θ dependence with the maximum at $\theta = 34^\circ$. This is due to the reflection of the spatial electron distribution of HOMO. For the ZnPc crystalline film, the SS band of Au(111) is suppressed and the HOMO peak is stabilized as $E_b \sim 1.3$ eV. Since the ZnPc molecule deposited on Au(111) shows the Stranski-Krastanov growth, the quite weak substrate signal of E_F appears and is utilized for the energy calibration for the precise $E(\mathbf{k})$ measurement. The θ dependence of the HOMO-peak intensity in the ZnPc crystalline film is almost the same as that in the ZnPc monolayer film; that is, the molecular orientation indicates the layer-by-layer growth in the crystalline domain and induces orbital delocalization. Indeed, the HOMO peak of the ZnPc crystalline film shows a small dispersive behavior with θ . Such a dispersive behavior is not observed in the monolayer film and is related to the delocalized band formation.

In order to investigate the $\mathbf{k}$ component along the π - π stacking direction ($\mathbf{k}_\parallel$), we measured the normal emission ARPES as a function of the photon energy ($h\nu$) for crystalline films of various MPc (H_2Pc , MnPc , CoPc , ZnPc , and F_{16}ZnPc) on Au(111) at 15 K. From this systematic experiment, we revealed quite small but different $E(\mathbf{k}_\parallel)$ relations. The transfer integral ($t_\parallel$) of the C 2p band is found to be dependent on the intermolecular distance ($a_\parallel$) with the 75 ± 5 meV/Å relation (see, Fig. 2). Furthermore, we observed the different dispersion phase and periodicity, depending on the terminal group and central metal in MPc, which originate from the site-specific intermolecular interaction induced by substituents [1].

As described above, precise and systematic $E(\mathbf{k})$ studies provide deeper insights into the nature of the intermolecular interaction, which further represents the importance of the site specificity in the inter-molecular interaction as a possible origin of unique molecular electronic properties.

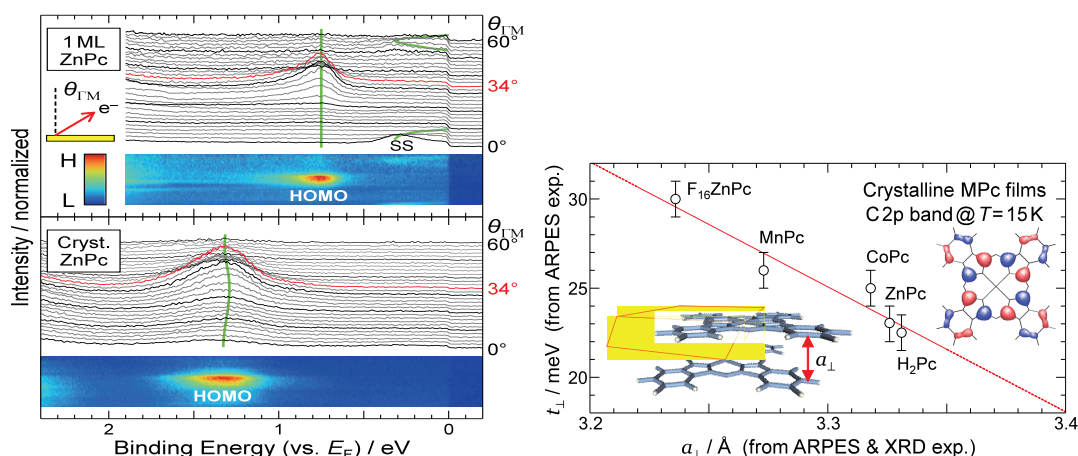


Fig. 1. The θ dependence of the ARPES spectra ($h\nu = 45$ eV) and its intensity map for the monolayer and crystalline films of ZnPc on Au(111) at 15 K.

Fig. 2. The $t_\parallel$ -*vs*- $a_\parallel$ relation for the C 2p band in MPc crystals at 15 K, with $t_\parallel/a_\parallel = 75$ meV/Å line.

[1] H. Yamane and N. Kosugi, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 086602.

Observation of Interface State and Intermolecular Band Dispersion in a Monolayer Superstructure of Coronene Physisorbed on Au(111)

H. Yamane and N. Kosugi

Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Study of organic/metal interfaces is essential to investigate electronic phenomena derived from the complex interplay between van der Waals interaction and exchange-correlation interaction. Previous studies on organic/metal energetics have been performed mainly for non-ordered or multi-domain systems due to experimental difficulties. In this work, we applied the precise angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) to the single-domain monolayer of coronene weakly physisorbed on Au(111).

The present experiments were performed at BL6U. The cleanliness of the Au(111) surface was confirmed by the low-energy electron diffraction with a micro channel plate (MCP-LEED) and the Shockley surface state in ARPES, as obtained from the repeated cycles of the Ar^+ sputtering ($I \sim 2 \mu\text{A}$) and the subsequent annealing ($T = 700\text{K}$). The total energy resolution in the present ARPES measurement was 16 meV.

Figure 1 shows (a) the LEED image and (b) the surface Brillouin zone (SBZ) of the coronene monolayer on Au(111). The observed LEED spots show the (4×4) single-domain superstructure with respect to the Au(111) hexagonal surface lattice.

The energy-vs-momentum $E(\mathbf{k})$ contour maps of the clean Au(111) surface and the coronene/Au(111) superstructure, obtained from ARPES, are shown in Fig. 2(a) and 2(b), respectively. Upon the formation of the coronene/Au(111) superstructure, some new electronic states are observed. The free-electron-like dispersive bands are weakly appeared near the Fermi level E_F ($E_b = 0 \sim 0.4\text{eV}$) and the Au 5d band ($E_b = 1.7 \sim 2.4\text{eV}$). The inflection point of these parabolic dispersions appears at the $\bar{\Gamma}$ point of the monolayer's SBZ ($k_{\text{TK}} = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$). The parabolic dispersions at the low and high E_b side may originate from the Shockley- and Tamm-type interface states, respectively, both of which are induced by the surface potential due to the presence of the coronene superstructure. Here, the E_b position of the parabolic dispersions are almost the same for the original Shockley and Tamm surface states of the clean Au(111) surface. Therefore, the interface interaction between coronene and Au(111) is considered to be quite weak.

At $E_b \sim 1.6\text{eV}$, a highest occupied molecular orbital (HOMO) peak is observed. The energy distribution curve at $k_{\text{TK}} = 1.40 \text{ \AA}^{-1}$ shows a sharp HOMO line shape with the high- E_b satellite due to the hole-vibration coupling. This observation also suggests the weak physisorption between coronene and Au(111). Note that, the HOMO peak shows a quite weak but non-negligible dispersion of $\sim 20\text{ meV}$. The in-plane band dispersion of molecular electronic states has been observed for strongly chemisorbed interfaces with larger dispersion of $0.2 \sim 0.3\text{ eV}$ due to the interfacial orbital hybridization [1,2]. Judging from the present experimental evidence, the observed in-plane band dispersion is ascribed to the genuine intermolecular interaction in two-dimensional sheets of aromatic hydrocarbons.

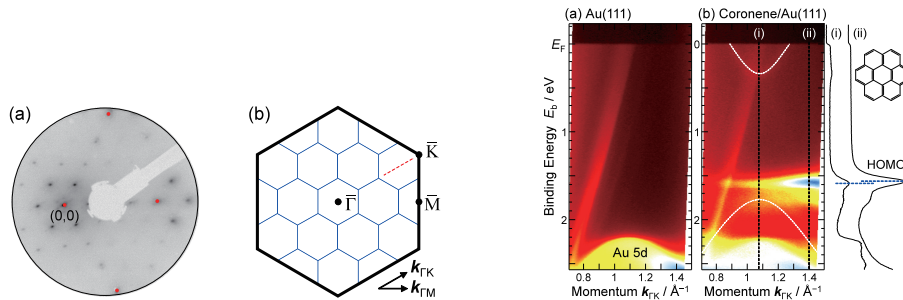


Fig. 1. (a) The MCP-LEED image of the coronene monolayer on Au(111) at 15 K, taken with the 70-eV incident electron beam. The red spot indicates the substrate's spot. (b) The surface Brillouin zone (SBZ) of the monolayer superstructure of coronene on Au(111). The black and blue solid lines indicate the substrate and monolayer SBZs, respectively. The red dashed line indicates the scan region of ARPES.

Fig. 2. The $E(\mathbf{k})$ map at $T = 15\text{ K}$ around the 2nd $\bar{\Gamma}$ point in the monolayer's SBZ [cf. Fig. 1(b)]; (a) The clean Au(111) surface. (b) The coronene monolayer on Au(111) with the energy distribution curve at (i) $k_{\text{TK}} = 1.08 \text{ \AA}^{-1}$ and (ii) $k_{\text{TK}} = 1.40 \text{ \AA}^{-1}$. The molecular structure of coronene is also shown.

[1] H. Yamane *et al.*, Phys. Rev. B **76** (2007) 165436.

[2] M. Wießner *et al.*, Nat. Commun. **4** (2013) 1514.

Linearly-Dispersive Electronic States at the Interface of Organic Monolayers on Graphite

H. Yamane and N. Kosugi

Department of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan

Organic monolayers on solid surfaces show various electronic states and complex electronic phenomena, depending on electronic interactions at their interface. Some interfacial electronic phenomena, such as the charge transfer, have been applied to the control of interface energetics in functional molecular systems. In this work, by using angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES), we succeeded in observation of a linearly-dispersive electronic state at the interface of organic monolayers on graphite.

The present work was performed at BL6U. The single-crystalline graphite (Gr) was obtained by the direct resistive heating of a 6H-SiC(0001) wafer at 1500°C [1], as confirmed by the low-energy electron diffraction (LEED) and the valence band dispersion. In order to obtain the well-ordered organic monolayer, the Gr substrate was heated at 100~120°C during the deposition at 1~2 Å/min. The energy resolution in the present ARPES experiment was 16 meV at 15 K.

Figure 1(a) shows the LEED image of the metal- free phthalocyanine (H_2Pc) monolayer on Gr at 15 K. The observed LEED image indicates the well-known multi-domain structure for Pc molecules on six-fold symmetric surfaces. The molecular unit cell of H_2Pc on Gr determined from LEED [Fig. 1(b)] corresponds to the previous STM study [2]. Considering the symmetry of the molecular unit cell, we measured the azimuthal-angle-dependent ARPES.

Figure 1(c) shows the energy-vs-momentum $E(\mathbf{k})$ map and its energy- and momentum-distribution curves (EDC and MDC) at $h\nu = 45$ eV, for the mono- layer of H_2Pc on Gr at 15 K along the $\mathbf{b}_1^*$ direction. The highest occupied molecular orbital (HOMO) peak appears at the binding energy (E_b) of 1.4 eV. In addition, the linearly-dispersive feature appears weakly but undoubtedly at $E_b = 0 \sim 2.2$ eV, like Dirac cone, as indicated by the dashed line in the $E(\mathbf{k})$ map and MDC. This is the interface-specific state, which is observable for neither the clean Gr substrate nor the thick multilayer film. In general, the Dirac cone in a honeycomb structure, such as graphene, is appeared not at the edge but at the corner of the Brillouin zone. In the present case, we found that the linearly-dispersive interface state appears at all azimuth direction. Therefore, the observed linearly-dispersive interface state could be due to the Umklapp scattering from the Dirac band of the underlying Gr substrate.

In order to elucidate the origin of the linearly- dispersive interface state in more detail, we measured ARPES as functions of temperature, substrate, and molecule. We found that the linearly-dispersive interface state is getting weak at the higher temperature (e.g., 300 K), and is not observable at the $H_2Pc/Au(111)$ interface. These results suggest the importance of the interfacial electronic coupling between organic monolayers and the Gr substrate. Furthermore, the linearly-dispersive interface state is observed also for other monolayers of pentacene, coronene, and C_{60} on Gr with different dispersion parameters such as the Fermi momentum ($\mathbf{k}_F$) and the Fermi velocity (v_F). On the other hand, both $\mathbf{k}_F$ and v_F at the $CoPc/Gr$ interface are almost the same as those at the H_2Pc/Gr interface, suggesting the importance of the molecular unit cell.

Judging from the present observations, the linearly-dispersive interface state is governed by both the size of the molecular unit cell and the molecule-Gr electronic coupling. The Dirac band of the Gr substrate could be scattered and modified by the intermolecular phonons of adsorbates as a result of the surface Umklapp process, which plays a crucial role in the charge/spin extraction in molecule- graphene hybrid systems.

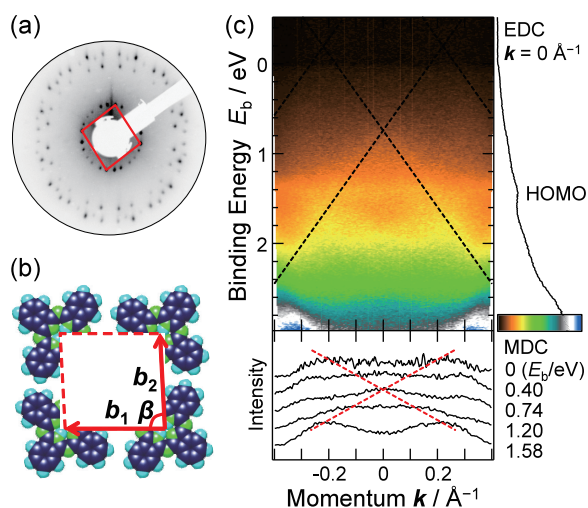


Fig. 1. (a) The LEED image of the H_2Pc monolayer on Gr at 15 K, taken with 20-eV incident electron beam. (b) The molecular unit cell of H_2Pc on Gr, where $b_1 = 13.8$ Å, $b_2 = 13.1$ Å, and $\beta = 87.6^\circ$ [2]. (c) The $E(\mathbf{k})$ map along the $\mathbf{b}_1^*$ direction with the energy- and momentum-distribution curves (EDC and MDC) of H_2Pc on Gr at 15 K ($h\nu = 45$ eV).

[2] I. Forbeaux *et al.*, Phys. Rev. B **58** (1998) 16396, and references therein.

[3] K. Nilson *et al.*, J. Chem. Phys. **127** (2007) 114702.

Electronic structure of epitaxial, metallic germanium nanofilms on zirconium diboride thin film substrates – Identification of a new form of crystalline germanium

R. Friedlein¹, H. Yamane², N. Kosugi², Y. Yamada-Takamura¹

¹*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan*

²*Dept. of Photo-Molecular Science, Institute for Molecular Science, Okazaki 444-8585, Japan*

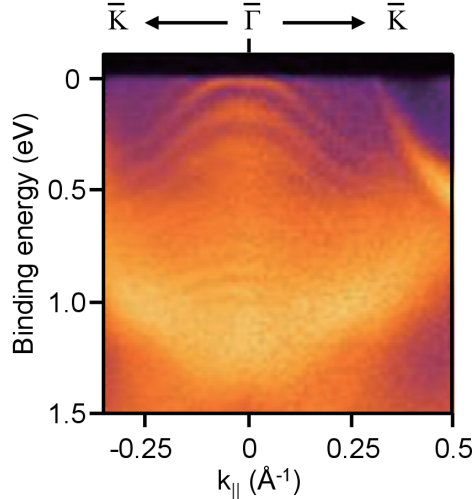
While Si and Ge are right below C in the periodic table of elements, valence orbitals for Si and Ge do not sp^2 hybridize as easily as for their smaller counterpart. However, considering the experimental evidence for the existence of the largely sp^2 -hybridized form of silicon called “epitaxial silicene” mounting [1-3], the verification of layered, hexagonal germanium structures with Dirac-cone like electronic signatures – in analogy to graphene and silicene conveniently coined “germanene” - would represent another important step towards novel two-dimensional nano-materials.

In this context, recently, in our home laboratory, we have succeeded in preparation of nanofilms of germanium on the surface of $ZrB_2(0001)$ thin films grown on Ge(111) wafers. These epitaxial, single-crystalline-like Ge nanofilms are formed by surface segregation at elevated temperatures and oxidize upon exposure to air.

However, the native oxide can be removed by an annealing procedure under ultra-high vacuum conditions upon which again Ge nanofilms are formed. At BL6U, these films have then been studied *in situ* by angle-resolved valence band (ARPES) and core-level (XPS) photoelectron spectroscopy as well as by low-energy electron diffraction (LEED).

The measured electronic and structural properties of the films are consistent with a layered structure of hexagonal symmetry and a (1×1) in-plane lattice constant that is about 20 % smaller than that of bulk germanium in the diamond crystal structure.

Figure 1 shows the valence band structure along the Γ -K direction of the (1×1) diboride Brillouin zone, as obtained at 15 K. A manifold of well-defined states with upwards curvature are observed. These states are likely thin film slab states that are related to the layered structure of the nanofilms. Some of these states cross the Fermi level indicating that the films are metallic. This behavior is expected for highly-strained germanium layers in which σ states are partially pushed above E_F [4].



At room temperature, the films are $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -reconstructed; on the other hand, below about 100 K, the films undergo a phase transition into a $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ structure. This phase transition is connected to a significant change in the low-energy band structure which may be associated with a charge-density wave ground state related to an electronic instability characteristic of low-dimensional systems. This may indicate that the interlayer coupling is weaker than anticipated.

At present, the results are compared with those of quantum-chemical calculations in order to understand both the structural and electronic properties.

Fig. 1. ARPES spectrum of a Ge nanofilm on $ZrB_2(0001)$ thin films on Ge wafers, along the Γ -K direction, with the sample held at 15 K. The photon energy of 43 eV was used.

[1] P. Vogt, P. De Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 155501.

[2] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 245501.

[3] R. Friedlein, A. Fleurence, J. T. Sadowski, Y. Yamada-Takamura, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 221603.

[4] Y. Wang, Y. Ding, *Solid State Commun.* **2013**, 155, 6.

Hydrogen Interaction on MoS₂ Surface

S. W. Han^{1,2}, Hiroyuki Yamane³, Nobuhiro Kosugi³, and Han Woong Yeom^{1,2}

¹Center for Artificial Low Dimensional Electronic Systems, Institute for Basic Science, Pohang 790-784, Korea

²Department of Physics, Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

³Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki 444-8585, Japan

Recently, it has been reported that the hydrogenated MoS₂ induced a weak ferromagnetism persisting up to room temperature (RT) with the improved transport property [1]. It is important to understand the interaction between the H₂ molecule and the MoS₂ surface.

Angle-resolved photoemission (ARPES) experiments were performed at the 6U beamline of UVOSR-III in the Institute of Molecular Science. Natural and single crystalline MoS₂ samples were cleaved in the UHV. The orientation of samples was confirmed by a hexagonal pattern in low-energy electron diffraction and the band structure from the ARPES data, which were collected at 140 K in the main chamber with a base pressure of 1×10^{-10} torr. The energy and angular resolutions of the ARPES apparatus were better than 25 meV and 0.1°. The MoS₂ surface was exposed to hydrogen gas at RT by back filling the chamber with a pressure of 1×10^{-6} torr and postannealed in the preparation chamber.

Figure 1(a) shows the ARPES data of a cleaved MoS₂ surface along the Γ -K high-symmetry line of the hexagonal Brillouin zone. ARPES data were recorded with a photon energy of 100 eV and scaled by the maximum intensity. A valence band maximum (VBM) is located at the Γ -point with a binding energy of 0.34 eV. Below the VBM at Γ , there exists a strong band dispersing down (red rectangle) from the binding energy of 0.60 eV. This state is known to be a surface state, with the main contribution from the S 3p_z orbital on the top sulfur layer above the Mo layer within a topmost layer of bulk MoS₂, while the VBM originates mainly from the Mo 4d_{z²} orbital [2]. On the other hand, the top of the valence band dispersion at the K point ($1.325 \text{ \AA}^{-1}$, vertical dashed lines), stems from the mixed states of Mo 4d_{xy/x²-y²} and S 3p_{xy} orbitals and is located at a higher binding energy of 0.80 eV than that of VBM. This confirms the indirect bandgap of bulk MoS₂.

Figure 1(b) exhibits the band structure of MoS₂ surface after an exposure to hydrogen gas for 600 s, corresponding to 600 L (1 L = 10^{-6} Torr·s). Despite of the hydrogen exposure, band structure remains unchanged. Instead, the VBM slightly shifted toward Fermi energy (E_F) and it is located at 0.26 eV with a quite obvious band dispersion. The VBM further shifts to 0.20 eV in the case of a longer exposure of a new MoS₂ surface to hydrogen gas for 3600 s (3600 L) as shown in Fig. 1(c).

In contrast, after postannealing at 300 °C for 1 h [Fig. 1(d)], the VBM is located at the binding energy of 0.75 eV, which reversely shifted away from E_F .

In order to elucidate the hydrogenation, another MoS₂ sample was cleaved and annealed at 300 °C and then exposed to hydrogen gas for 1.5 h (5400 L). In Fig. 1(e), the VBM is obtained at a much higher binding energy of 1.24 eV with slightly broadened spectral features. Especially S p_z derived bands are enhanced at the higher binding energy side.

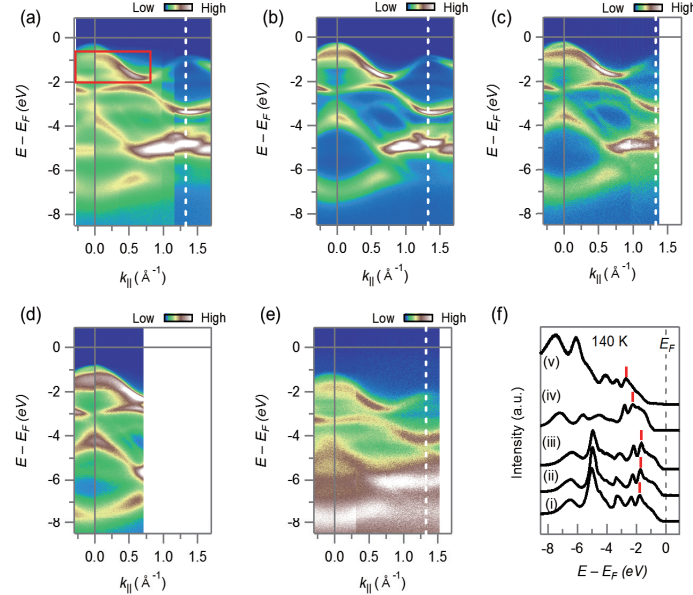


Figure 1(f) represents the shift of valence-band spectra, which were integrated from the ARPES data and normalized by the intensity of the first peak indicated by the (red) lines. Without a significant change of band structure, the hydrogen exposure leads to shift the VBM toward E_F while the annealing shifts the VBM away from E_F .

These results suggest that the thermal annealing promotes the dissociation of H₂ molecules on the MoS₂ surface and then the atomic hydrogens are intercalated between van der Waals gaps.

Fig. 1. ARPES intensity maps along the Γ -K direction of the Brillouin zone for three MoS₂ samples.

[1] S. W. Han *et al.*, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 247201.

[2] S. W. Han *et al.*, Phys. Rev. B. **86** (2012) 115105.

京都大学グループ
(グループリーダー：時任 宣博)

低原子価アルミニウム化学種を用いたクラスター化合物の合成と構造

吾郷友宏, 長田浩一, 時任宣博

京都大学化学研究所

電子欠損性元素であるアルミニウムを集積したクラスターは、分子全体に非局在化した LUMO を有することから、ルイス酸や電子受容体として有望であるが、クラスター内部におけるアルミニウム原子間の結合様式や、サイズに応じた構造・物性の変化といった基本的な性質は十分に理解されていない。特に、クラスターの最小構成単位である二核アルミニウム化学種ジアルメン ($\text{RAl}=\text{AlR}$) や、単核ユニットであるアルミレン ($\text{R}-\text{Al}$) に代表される低原子価アルミニウム化学種に関しては、通常の条件下で安定な化合物として取り扱える例が極めて少なく、低原子価アルミニウム化学種の構造や性質は未解明の点が多い^[1]。我々は、非常にかさ高いアリール基である Bbp 基 ($2,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_3$) および Tbb 基 ($2,6\text{-}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{-4-}(t\text{-Bu})\text{C}_6\text{H}_2$) を活用することで、安定な化合物としての合成例がないアルミニウム間二重結合であるジアルメン $\text{ArAl}=\text{AlAr}$ ($\text{Ar} = \text{Bbp}, \text{Tbb}$) の合成と性質解明を目的に検討を行っており、最近、ジアルメン-ベンゼン付加体 **1a** の構造や反応性について報告している^[2]。温和な条件下で、付加体 **1a** からナフタレンやアントラセンへのジアルメン移動反応が進行し、対応するジアルメン-アレーン付加体が得られたことから、**1a** はマスクされたジアルメン等価体とみなすことができる。今回、付加体 **1a** および **1b** とアルキン類や遷移金属錯体との反応を検討したので、以下報告する。

ジアルメン-ベンゼン付加体とアルキン類との反応^[2]

付加体 **1a** および **1b** に対しビス(トリメチルシリル)アセチレンを作用させたところ、室温で反応は速やかに進行し、 Al_2C_2 四員環化合物 **2a** および **2b** が生成した (Scheme 1)。これらの四員環化合物は、**1a** および **1b** から系中で発生したジアルメン $\text{ArAl}=\text{AlAr}$ とアルキンの $[2+2]$ 環化付加反応で生成したものと考えられる。一方、ジフェニルアセチレンを **1a** に作用させた場合には、ジアルメン $\text{BbpAl}=\text{AlBbp}$ とアルキンの $[2+2]$ 付加生成物である **3a** に加え、ジアルメンに対し二分子のアルキンが反応した形式の新規化合物 **4** の副生が見られた。X 線結晶構造解析から、化合物 **4** はテトラカルバ-*nido*-ヘキサアルマン骨格を持つ初めての有機アルミニウム化合物であることを明らかにした (Figure 1a)。DFT 計算によって化合物 **4** の中心 Al_2C_4 部位の結合状態について検討したところ、二つのアルミニウム原子と 4 つの炭素原子の間で多中心結合を形成することで、クラスター構造が安定化されていることが分かった。興味深いことに、アルミニウム上の置換基を Tbb 基とした付加体 **1b** とジフェニルアセチレンとの反応では、**4** と同様のクラスター化合物の生成は見られず、その構造異性体にあたる 1,4-ジアルミナ-2,5-ヘキサジエン **5** が得られた (Figure 1b)。

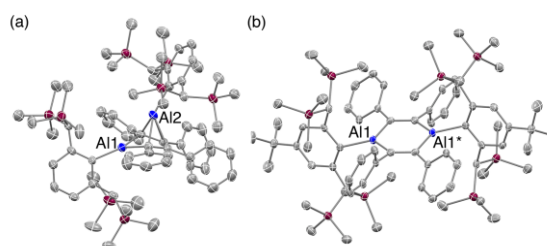
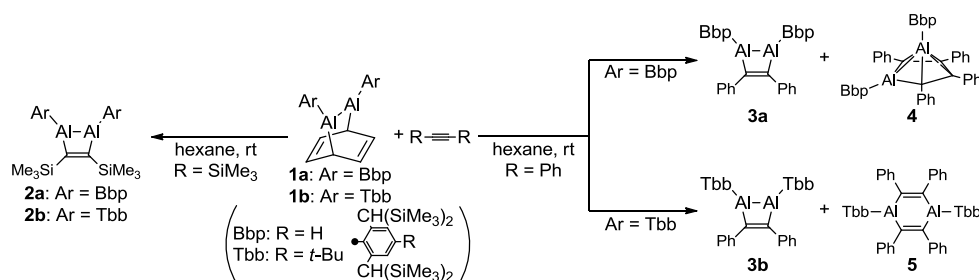


Figure 1. Crystal structures of (a) **4** and (b) **5**.



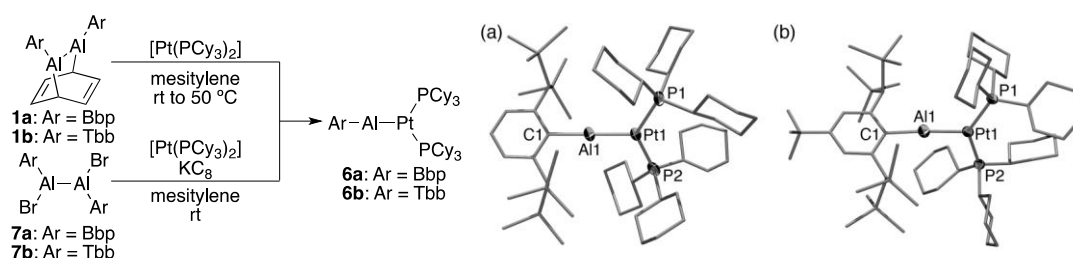
Scheme 1. Reactions of adducts **1a** and **1b** with alkynes.

[2+2+2]付加体 **4** および **5** が生成する反応機構については検討中であるが、これらの反応においては、アルミレン Ar-Al が重要な反応中間体であると考えられる。

アルミレン白金錯体の合成と構造^[3]

ベンゼン付加体 **1a** および **1b** とジフェニルアセチレンから[2+2+2]付加体 **4** および **5** が生成する際には、中間体としてアルミレン ArAl ($\text{Ar} = \text{Bbp}$, Tbb)が発生していると考えられる。そこで、活性種であるアルミレン ArAl を捕捉するために、低原子価化学種の捕捉に良く用いられている 0 価白金錯体 $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ との反応を検討した (Scheme 2)。ベンゼン付加体 **1a** および **1b** に対し室温で $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ を作用させ反応を ^{31}P NMR スペクトルによって追跡したところ、新たなシグナルを観測し新規白金錯体 **6a** および **6b** の生成が示唆された。反応混合物をヘキサンから再結晶することで、アルミレン白金錯体 **6a** および **6b** を空気・水に対し極めて不安定な深赤色結晶として単離することに成功した。錯体 **6a** および **6b** は熱的にもやや不安定であり、ヘキサンやベンゼンなどの溶液中では、室温数日程度で分解し $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ を含む複雑な混合物を与えた。これらの新規白金錯体は、ベンゼン付加体 **1a** および **1b** の原料である 1,2-ジブロモジアルマン **7a**^[4] および **7b** を $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ 存在下で還元した際にも生成した。白金錯体 **6a** および **6b** の生成機構は明らかになっていないが、ベンゼン付加体 **1** からのベンゼンの解離、または 1,2-ジブロモジアルマン **7** の還元で、いったんジアルメン ArAl=AlAr が中間体として発生し、このものがさらにアルミレン ArAl へと解離した後で $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ で捕捉されたものと考えている。

アルミレン錯体 **6a** および **6b** の構造は単結晶 X 線構造解析によって明らかにし、2 配位アルミニウム原子と遷移金属元素間に結合を有する初めての化合物であることが分かった (Figure 2)。アルミニウム原子周りにはほぼ直線型であり、白金原子は歪んだ三方平面構造をとっていた。Al-Pt 結合長は **6a** で 2.2857(18) Å、**6b** で 2.2829(13) Å であり、これまでに知られている Al-Pt 結合長の中でも最も短い値であったことから、アルミニウムと白金原子の間に強い結合性相互作用が存在することが示唆される。錯体 **6a** および **6b** における Al-Pt 結合の性質を分析するために、DFT-M06-2X/6-31G(d):SDD[Pt] レベルで錯体 **6a** のリアル分子についての構造最適化を行った。得られた最適化構造は X 線結晶構造解析の結果を良く再現しており、アルミニウムと白金原子の間には三つの結合性 Kohn-Sham 軌道を有していたことから、錯体 **6a** は Al-Pt 三重結合を有しているものと考えられる。今後、これらの新規アルミレン錯体の構造・性質に関しさらなる理論化学的な解析を行うとともに、錯体の反応性についても検討していく予定である。



Scheme 2. Syntheses of complexes **6a** and **6b**. Figure 2. Crystal structures of complexes (a) **6a** and (b) **6b**.

【参考文献】

- [1] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.*, **110**, 3877 (2010).
- [2] T. Agou, K. Nagata, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10818 (2013).
- [3] K. Nagata, T. Agou, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 3881 (2014).
- [4] T. Agou, K. Nagata, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *Organometallics*, **31**, 3806 (2012).

フラーレンの開口部拡大反応の開発 および水内包フラーレンの二量化反応

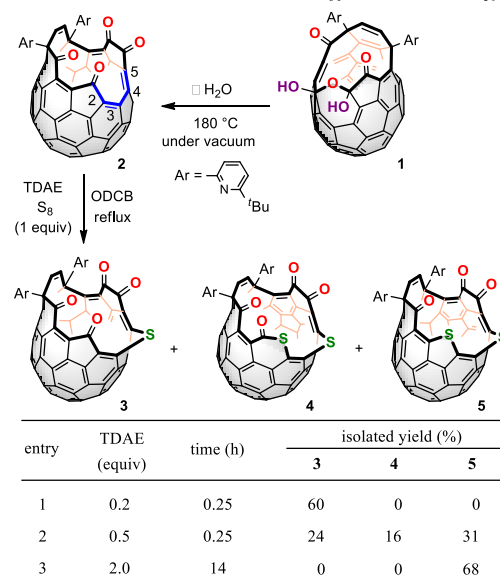
村田靖次郎・村田理尚・二子石 師・張 鋭・橋川祥史

京都大学化学研究所

(1) フラーレン C₆₀ の開口部拡大反応の開発^[1]

2 つのカルボニル基とケタール部位を開口部にもつフラーレン C₆₀ 誘導体 **1** から 16 員環開口部をもつテトラケトン体 **2** を発生させ、この化合物の開口部を拡大するために、**2** に対して 0.2 当量の tetrakis(dimethylamino)ethylene 存在下、単体硫黄との熱反応をおこなったところ、開口部に硫黄原子が 1 つ挿入された 17 員環開口体 **3** が得られることがわかった (Scheme 1, entry 1)。さらに反応条件を詳しく検討した結果、TDAE を 0.5 当量に増やすことで、開口体 **3** だけでなく、予想外に硫黄原子が 2 つ挿入された 18 員環開口体 **4**、および **4** のカルボニル基の 1 つが脱離した C₅₉S 骨格をもつ 17 員環開口体 **5** が生成することを見出した (entry 2)。また、TDAE を 2.0 当量加え、反応時間を 14 時間とすることで開口体 **5** が選択的に得られることもわかった (entry 3)。化合物 **5** は C₅₉S 骨格をもつ初めてのチアフラーレン誘導体である。

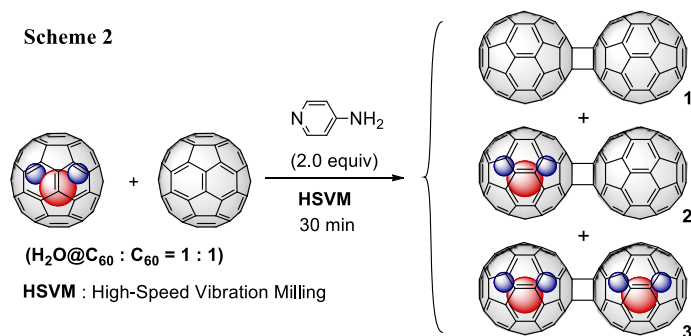
Scheme 1. Synthesis of novel open C₆₀ **3** and open C₅₉S **5**



(2) 水を内包したフラーレン C₆₀ の二量化反応^[2]

電気双極子をもつ水分子がフラーレンの化学反応性に与える影響には、興味もたれる。そこで、H₂O@C₆₀ と C₆₀ を 1:1 のモル比で混合し、4-アミノピリジン存在下で固体反応を検討したところ、三種類のダイマー **1**、**2**、および **3** が生成することが明らかとなった (Scheme 2)。それらの生成比は約 1:2:1 と見積もられ、H₂O@C₆₀ の本条件下における反応性は、中空の C₆₀ とほとんど変わらないことがわかった。

Scheme 2



本反応では C₆₀ のアニオンラジカルの発生が関与していると考えられ、アニオンラジカルでは負電荷が大きく非局在化し、内側からの水素結合による安定化が極めて小さかったものと考えられる。また、**3** の X 線結晶構造解析の結果、内包水分子はフラーレンの中央に位置しており、水分子は炭素骨格を通して 8.98 Å の距離に固定されていることがわかった。

【参考文献】

- [1] T. Futagoishi, M. Murata, A. Wakamiya, T. Sasamori, Y. Murata, *Org. Lett.*, **15**, 2750 (2013).
- [2] R. Zhang, M. Murata, A. Wakamiya, Y. Murata, *Chem. Lett.*, **42**, 879 (2013).

東京工業大学グループ
(グループリーダー：藤井 正明)

キャップチロシンの励起状態ダイナミクスの コンフォメーション依存性

石内俊一, 孫雲龍, 藤井正明

東工大・資源研

生体関連分子の電子励起状態の緩和過程は、バルクと生体環境中では大きく異なる場合がある。例えば、緑色蛍光タンパク質のチロシン由来の発色団は、タンパク質中では緑色の蛍光を発するのに対して、水溶液中ではほとんど発光しない。これは、タンパク質中では発色団が水溶液中とは異なるコンフォメーションを取り、速い無輻射過程が抑制されるためであると考えられている[1]。また、核酸塩基対の電子励起状態緩和も分子間水素結合構造に強く依存する事が気相分光により明らかになっている。気相中では、天然型である Watson-Crick (W-C) 構造では速い緩和過程を反映してブロードな電子スペクトルが観測されるのに対して、非 W-C 構造ではシャープな電子スペクトルが観測される。この速い緩和過程は、 $\pi\pi^*$ 状態から、N 原子の lone pair が関与する $n\pi^*$ 状態を経由して、効率的に基底状態に内部転換するメカニズムで説明されており、電子励起エネルギーを速やかに熱エネルギーに変換していると考えられる[2]。天然型でのみ速い緩和過程が存在するという事実は大変興味深く、実際に DNA の光化学反応の量子収率は著しく小さい事を勘案すると、生物はこの速い緩和過程を DNA の光防御機構として利用している様に見える。

この様に、生物は分子のコンフォメーションを制御する事により、励起状態緩和を巧妙にコントロールしている。光防御の点では、DNA 以外にも、近紫外域に吸収をもつ分子はコンフォメーションの制御による光防御機構をもっている可能性がある。タンパク質を構成するアミノ酸には紫外域に強い吸収をもつ3つの芳香族性アミノ酸 (Phe: フェニルアラニン、Tyr: チロシン、Trp: トリプトファン) があり、これらを含むペプチドの構造と励起状態ダイナミクスの相関に興味を持たれる。Jouvet らは Phe を含むペプチドのモデル分子としてキャップフェニルアラニン (Ac-Phe-NH₂) に対し超音速ジェット分光を適用し、コンフォマーの構造とそれらの励起状態寿命を測定した。その結果、C7 構造 (図1) が他の構造に比べて1桁程度単寿命であることを見いだした[3]。Domcke らは理論計算により、C7 構造における電荷移動状態でのプロトン移動反応が S_1 状態から S_0 状態への無輻射緩和を加速するという説を唱えている[4]。C7 構造における速い緩和過程はキャップトリプトファン (Ac-Trp-NHCH₃) でも示唆されており[5]、C7 構造が一般的に速い緩和過程を誘起する可能性がある。残るキャップチロシンについては報告例がなく、構造と励起状態緩和過程の相関に興味を持たれる。そこで、本研究ではキャップチロシン (Ac-Tyr-NHCH₃) にレーザー脱離超音速ジェット法を適用し、コンフォマー毎の電子スペクトル及び赤外スペクトルを測定し、構造と励起状態緩和過程の相関を明らかにすることを目的とした。

図2に Ac-Tyr-NHCH₃ の共鳴多光子イオン化 (REMPI) スペクトル及び UV-UV ホールバーニング (HB) スペクトルを示す。REMPI スペクトルにはシャープなバンドとブロードな吸収が観

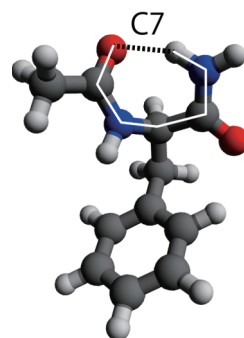


図1 Ac-Phe-NH₂ の C7 構造
N-H...O=C 水素結合が 7 員環を巻いている。

測された。異なる5本のHBスペクトルが観測されたことから、REMPIスペクトルには少なくとも5つのコンフォーマーが寄与していることが分かった。5つのコンフォーマーの内、コンフォーマーA, Bがブロードな電子遷移を与えており、速い電子励起状態緩和過程を有する可能性が示唆された。

そこで、これらの構造を明らかにするため、IR dip 分光法を用いて各コンフォーマーの赤外スペクトルを測定し、量子化学計算の結果と比較した。その結果、コンフォーマーA, BはC5構造に、コンフォーマーD, EはC7構造に帰属された。他のアミノ酸と同様にC7コンフォーマーで速い緩和過程が存在するとすれば、ブロードな電子遷移を与えるコンフォーマーA, BがC7構造となるはずであるが、本研究の結果はそのような予想とは相反する。

電子遷移のブロードニングは必ずしも速い緩和だけで起こるものではなく、電子遷移に伴う大きな構造変化による多数の振電バンドの出現の可能性もある。従って、励起状態寿命を明確に議論するためにはポンプ-プローブ法による寿命測定が必要である。ナノ秒レーザーによるポンプ-プローブ実験を行ったところ、いずれのコンフォーマーでも時間プロファイルは装置関数に一致しており、励起状態寿命はサブナノ秒以下であることが分かった。今後はピコ秒レーザーシステムを用いて寿命を測定し、コンフォメーションと励起状態寿命の相関を明らかにする予定である。

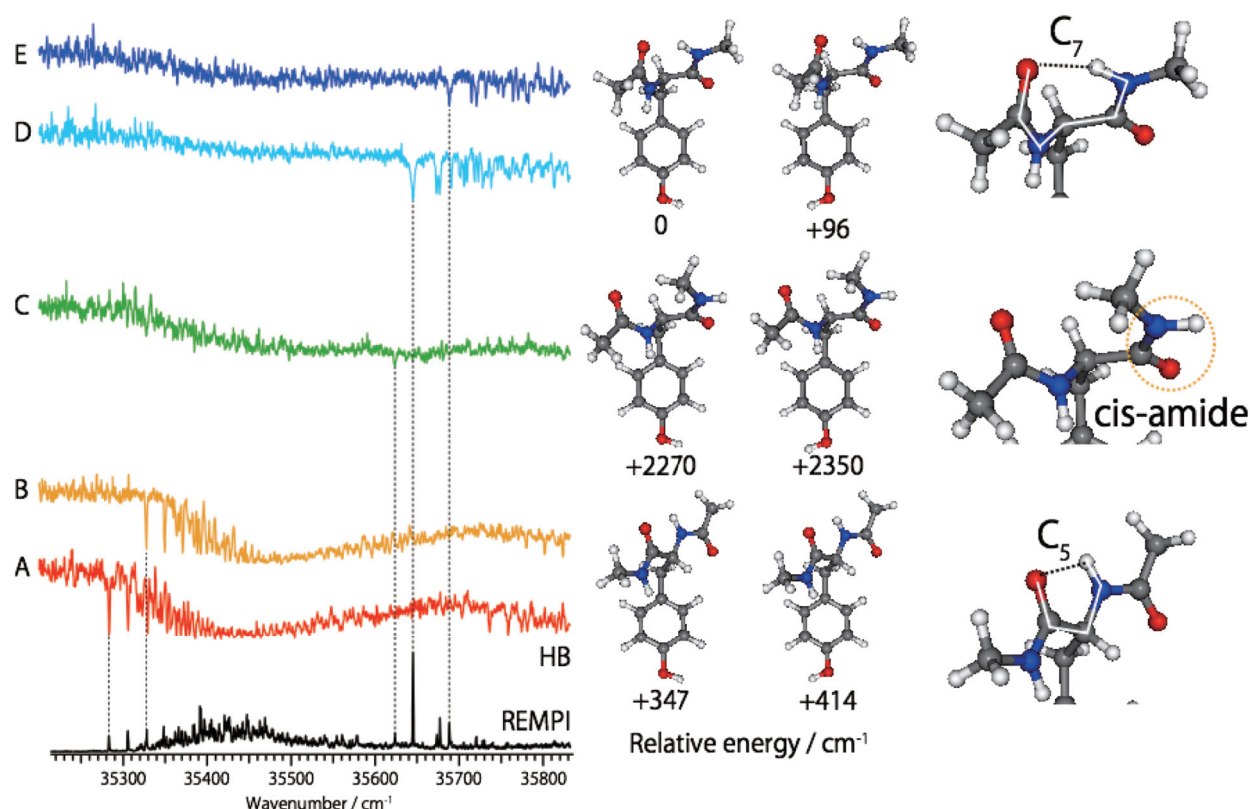


図2 Ac-Tyr-NHCH3のREMPI及びHBスペクトルと構造帰属

【参考文献】 [1] H. Niwa, et al., *PNAS*, **1996**, *93*, 13617. [2] A. Abo-Riziq, et al., *PNAS*, **2005**, *102*, 20. [3] M. Malis, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 20340. [4] W. Domcke and A. L. Sobolewski, *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 257. [5] B. C. Dian, et al., *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 10688.

ドーパミン及び関連分子の気相分光

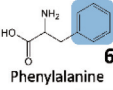
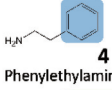
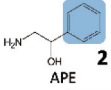
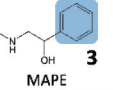
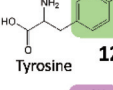
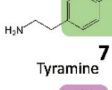
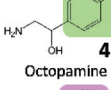
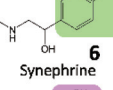
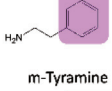
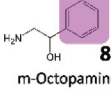
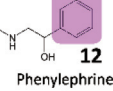
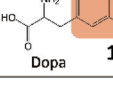
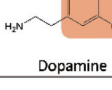
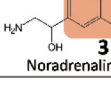
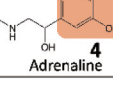
石内俊一，孫雲龍，藁科太一，藤井正明

東工大・資源研

神経伝達では、神経伝達物質が特定の受容体と結合し、シグナルが伝達される。この過程はしばしば鍵と鍵穴に例えられる。神経伝達物質は複数の単結合を持ち、多数のコンフォメーションをとり得る柔らかい分子であり、そのような分子がどうやって鍵としての機能を発揮しているのか分子科学的にも興味深い。このような柔らかい分子による分子認識機構を理解するためには、それぞれの分子がどのようなコンフォメーションを取り得るのか明らかにする必要がある。しかし常温溶液中では種々のコンフォマー間を揺らいでいるため、精密な構造解析は困難である。超音速ジェット法を用いると、極低温孤立状態を実現でき構造揺らぎを止めることができる。その結果種々のコンフォマーを異性体として分離観測できる。これまで我々は代表的な神経伝達物質であるカテコールアミンとその関連分子にこの方法を適用し、それらのコンフォマー数を明らかにしてきた[1-5]。その結果、コンフォマー数には規則性があることが明らかになってきた(表1)。カテコール環からOH基を2つとも外したものの、1つだけ外したものの(アミン鎖に対してp-位にOH基を有するものとm-位に有するものの2種類)では、コンフォマー数が2倍ずつ増えていく。この2倍規則はアミン鎖のコンフォメーションとそれに対するフェノールOH基の配向を独立に考えることで容易に説明できる。ただし、m-チロシン及びチラミンでは一見この規則から外れているように見えるが、前者ではコンフォマー数が多くて全てを測定できていない、後者では1つのコンフォマーにおいてアミン鎖が鏡映対称性を持つためOH配向の異なる2つのコンフォメーションが光学異性体の関係になり本研究においては区別できない、ということで説明できる。この2倍規則をカテコールアミンに適用すると、コンフォマー数はm-置換体と同数になるはずであるが、実際にはそれより圧倒的に少ない。これらの規則性が一般的なものか確定するには表1を完成させる必要があるが、m-チラミンとドーパミンが未測定である。それはこれらの分子が酸化され易く入手困難だからである。本研究では酸化されない原料からm-チラミン、ドーパミンを脱酸素条件下で生成する方法を開発することで、それぞれの分子のコンフォメーションを区別した電子スペクトルを測定し、それぞれのコンフォマー数を決定することを目的とした。

まず、m-チラミンを測定するためにアミノ酸の熱分解を利用することを着想した。出発物質としてm-チロシンを使用し、アルゴンガスに満たされたサンプルホルダー内で加熱・脱炭酸を行うことでm-チラミン蒸気をアルゴン雰囲気下で得た。これをそのまま真空

表1 カテコールアミンと関連分子のコンフォマー数

chromophore	amino acid	ethyl amine	ethanol amine	Ethanol methyl amine
Benzene	 6 Phenylalanine	 4 Phenylethylamine	 2 APE	 3 MAPE
p-Phenol	 12 Tyrosine	 7 Tyramine	 4 Octopamine	 6 Synephrine
m-Phenol	 >14 m-Tyrosine	 8 m-Tyramine	 8 m-Octopamine	 12 Phenylephrine
catechol	 1 Dopa	 3 Dopamine	 3 Noradrenaline	 4 Adrenaline

中にジェット噴射することで m-チラミンの超音速ジェットを得た。ドーパミンは塩酸塩としては安定に存在する。オクトパミン及び m-オクトパミンの研究で、これらの塩酸塩を直接レーザー脱離すると脱塩酸も同時に起こることを見いだしており[4]、この方法を塩酸ドーパミンに適用することで純粋なドーパミンを得ることに成功した。これらの方法で各分子の超音速ジェットを得て、共鳴多光子イオン化 (REMPI) および UV-UV ホールバーニング (HB) 分光法を用いることで、m-チラミンおよびドーパミンのコンフォーマーを区別した電子スペクトルを測定し、コンフォーマー数を決定した。

図1に m-チラミンの REMPI 及び HB スペクトルを示す。REMPI スペクトルに観測されたバンドを丹念にプローブして HB スペクトルを測定したところ a-n の合計 14 本の異なるスペクトルが得られた。従って、m-チラミンは 14 個の異なるコンフォーマーを持つことが判明した。チラミンのコンフォーマー数は 7 なので、この結果は 2 倍規則に従う。

一方、ドーパミンの REMPI 及び HB スペクトルを測定したところ、異なる 5 本の HB スペクトルが観測された。赤外スペクトルの解析により HB スペク

トル e は塩酸ドーパミンに由来することが判明し、コンフォーマー数は 4 と決定された。他のカテコールアミン同様 2 倍規則から予測されるコンフォーマー数より遥かに少ないことが分かった。

以上より、表1が完成し、1) カテコールアミン以外では 2 倍規則が成立し、2) 一方でカテコールアミンは 2 倍規則から予想されるコンフォーマー数に比べてコンフォーマー数は圧倒的に少ないことが明らかになった。

【参考文献】 [1] K. Makara, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 13463. [2] H. Mitsuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1130. [3] S. Ishiuchi, et al., *PCCP*, **2011**, *13*, 7812. [4] S. Ishiuchi, et al., *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1166. [5] Y. Shimozono, et al., *PCCP*, **2013**, *15*, 5163.

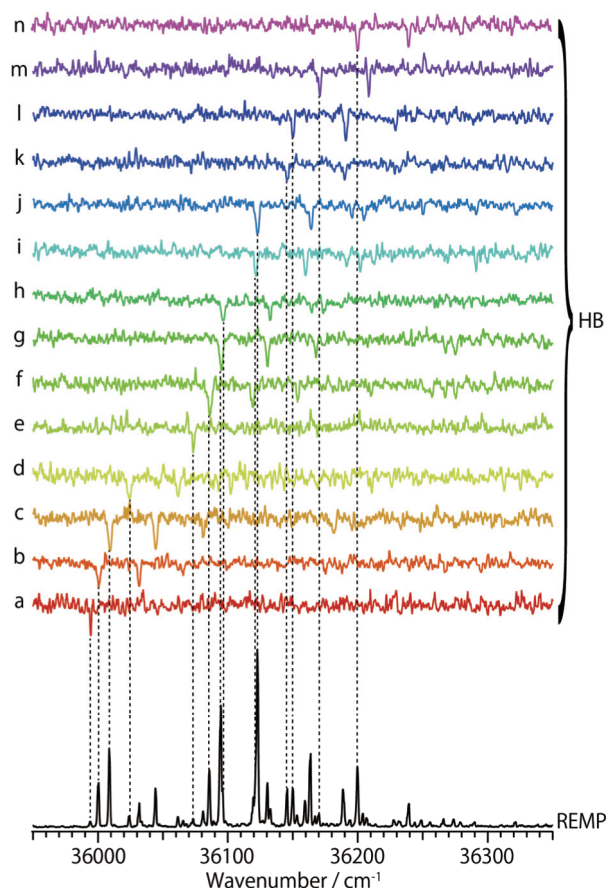


図1 m-チラミンの REMPI 及び HB スペクトル

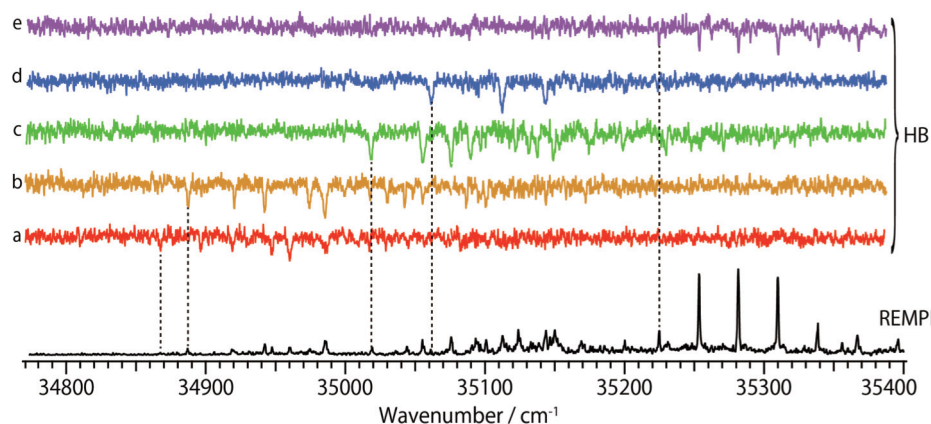


図2 ドーパミンの REMPI 及び HB スペクトル

Laser desorption supersonic jet spectroscopy of octopamine and *m*-octopamine hydrochlorides

Shun-ichi Ishiuchi and Masaaki Fujii

Chemical Resources Laboratory, Tokyo Institute of Technology

Catecholamines are one of the typical neurotransmitters and their conformations have been investigated by using gas phase spectroscopic techniques from a curiosity about the molecular recognition between the neurotransmitters and their receptors. Figure 1 shows structural formulae of catecholamines and their relevant molecules. We applied laser desorption supersonic jet spectroscopy to dopa, which is a precursor of dopamine and a tyrosine derivative having two neighboring phenolic OHs, i.e., catecholic OHs. As a result, it was found that dopa has a single conformation in gas phase.[1, 2] This result is quite surprising because tyrosine has 12 conformers.[3] Difference between dopa and tyrosine is that the former has a phenolic OH at meta-position with respect to the alkyl amine (amino-acid) chain while the latter does not. Thus the small number of conformers in dopa may be explained by some interaction between the *m*-OH group and the amino-acid chain. If the *m*-OH group contributes to the reduction of dopa's conformation, the small number of conformers should be observed also in *m*-tyrosine which is an isomer of tyrosine and has a phenolic OH at meta-position. However, at least 14 conformers are observed in *m*-tyrosine.[1] This result clearly demonstrates that the conformational reduction occurs only when two neighboring phenolic OH groups exist in spite of no direct interaction, such as intra molecular hydrogen bond, between the phenolic OH and the amino-acid chain.

Such tendency, i.e., *p*-phenolamine has multi conformations, *m*-phenolamine has more and catecholamine has quite few, can be seen also in adrenaline and its derivatives. Numbers of conformers of synephrine, phenylephrine and adrenaline are 6, 12 and 4, respectively.[4] The numbers of conformers of synephrine and phenylephrine can be rationalized by considering the conformations of the alkyl amine chain and orientations and substitution positions of the phenolic OH. In 2-methylamino-1-phenylethanol (MAPE), which has the same alkyl amine chain as adrenaline and no phenolic OH, 3 conformations are observed in gas phase.[5] This means that the alkyl amine chain of adrenaline can adopt 3 conformations. By substituting the para-position of MAPE by a phenolic OH, which corresponds to synephrine, twice number of conformers can be expected because of 2 orientations of phenolic OH with respect to each conformation of the alkyl amine chain. In addition, by relocating the *p*-OH to meta-position, which corresponds to phenylephrine, the number of conformers should double because there are two choices to relocate the phenolic OH, left-side or right-side.

Also in noradrenaline, the number of conformers is quite few, actually 3 conformers are observed.

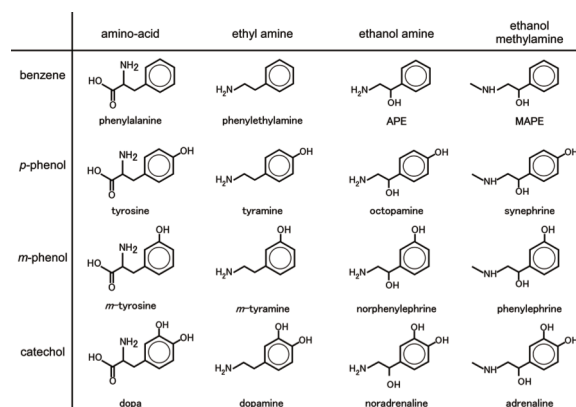


Fig. 1 Structural formula of catecholamines and their relevant molecules

However, numbers of conformers of its relevant molecules except no phenolic OH analog, 2-amino-1-phenyl-ethanol (APE), have not been reported yet. The number of conformers of APE has been reported to be 2,[6] so if the same conformational evolution pattern as the adrenaline analogs can be adapted, 4 and 8 conformers should be observed in octopamine and *m*-octopamine which correspond to *p*- and *m*-phenolamine, respectively. The reason why these molecules have not been measured may be due to their chemical unstability. Actually, these amines are easily oxidized with air. To avoid the oxidization, these molecules are commercially available as hydrochloride salts. The hydrochloride can be eliminated by chemical preparations, however, the deacidification and subsequent preparations should be performed under anoxic conditions.

Recently, however, we found that such chemically fragile molecules can be laser-desorbed even if the hydrochloride is not eliminated, i.e., if hydrochloride salts are prepared for the laser desorption target without any chemical preparations, mass peak of molecular ion without hydrochloride can be observed.[7] Thus troublesome chemical processing is not necessary to prepare the laser desorption target.

Figure 2 and 3 show resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) and UV-UV hole burning (HB) spectra of octopamine and *m*-octopamine which were vaporized by laser desorption of their hydrochlorides. In each spectrum, the burn laser was fixed to each alphabetized bands of REMPI spectrum. In octopamine, 4 different HB spectra were observed, while 8 in *m*-octopamine, which means that 4 and 8 conformers coexist in each molecule. This result coincides with our prediction mentioned above. Namely, the propensity doubling rule was confirmed also in the series of APE, octopamine and *m*-octopamine. If this rule is applied to noradrenaline, the

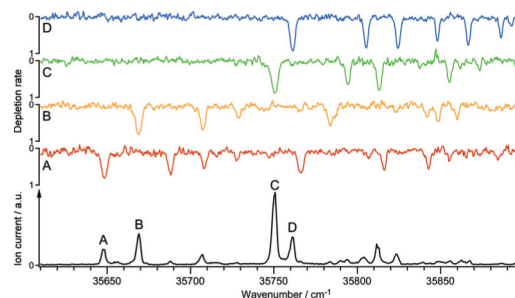


Fig. 2 REMPI (bottom) and HB (upper) spectra of octopamine

same number of conformers as *m*-octopamine, i.e. 8, should be observed in noradrenaline. However, only 3 conformers are observed in noradrenaline, which is still much less than 8. Thus, also in noradrenaline, it is true that the small number of conformers coexist in the catecholamines.

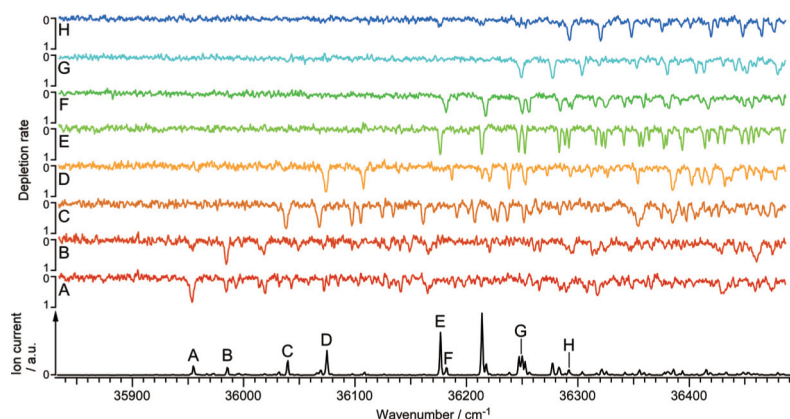


Fig. 3 REMPI (bottom) and HB (upper) spectra of *m*-octopamine

[References] [1] H. Mitsuda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 1130. [2] S. Ishiuchi, et al., *PCCP*, **2011**, *13*, 7812. [3] Y. Shimozono, et al., *PCCP*, **2013**, *15*, 5163. [4] S. Ishiuchi, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 10363. [5] P. Butz, et al., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 1050. [6] R. J. Graham, et al., *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 9706. [7] S. Ishiuchi, et al., *Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 1166.

大阪大学グループ
(グループリーダー：水谷 泰久)

ハロロドプシン光反応中間体のタンパク質構造ダイナミクス観測

水野 操¹, 下尾 祐未¹, 神取 秀樹², 水谷 泰久¹

阪大院理¹, 名工大院工²

【序論】 ハロロドプシン (HR) は、光駆動イオンポンプである。レチナール発色団の光異性化がトリガーとなり、さまざまな中間体を経由するサイクル反応[1]の間に、塩化物イオンを細胞外から細胞内へポンプする。レチナールは、タンパク質中に含まれるリジン残基とプロトン化シッフ塩基を介して結合している。HR では、シッフ塩基近傍にアニオン結合サイトがある。この結合サイトには、塩化物イオンの他にもさまざまなアニオンが結合する。レチナール発色団の電子状態は、結合するアニオンの影響を受け、吸収スペクトルの吸収極大波長や C=C 伸縮振動の振動数が変化する。われわれは、これまでに、塩化物イオンの移動開始前のピコ秒時間領域では、レチナールの異性化に対するタンパク質部分の応答速度が、結合サイトにあるアニオンの影響を受けないことを明らかにした[2]。本研究では、HR 内を塩化物イオンが移動するナノ秒からマイクロ秒領域において時間分解共鳴ラマン測定を行い、タンパク質構造ダイナミクスについて、結合サイトにおけるアニオン依存性を調べた。

【実験】 測定試料には、*N. pharaonis* 由来の HR をバッファー (pH 7.0) に可溶化させたものを用いた。塩化物イオン結合形 (purple 形、 $\lambda_{\max} = 578$ nm)、アニオン非結合形 (blue 形、 $\lambda_{\max} = 602$ nm)、およびギ酸イオン結合形 ($\lambda_{\max} = 563$ nm) の 3 種類の試料溶液をバッファー調製により作製した。時間分解共鳴ラマン測定は、円筒状セルに試料溶液をフローさせ、ポンププローブ法 (ポンプ光 532 nm、プローブ光 475 nm、パルス幅約 20 ns) により行った。

【結果と考察】 図 1 に purple 形 HR の時間分解共鳴ラマンスペクトルを示す。一番上のスペクトルは、プローブ光のみで測定したスペクトルで、未反応状態の HR におけるレチナール発色団のスペクトルに対応する。その他のスペクトルは、ポンプ光照射により現れる光反応中間体における発色団の時間分解共鳴ラマンスペクトルである。ポンプ光照射直後の 50 ns のスペクトルでは、972, 1198, 1532 および 1622 cm^{-1} にバンドが現れた。これらのバンドは時間とともに減衰し、代わりに 1012, 1166, 1188, 1200, 1550 および 1651 cm^{-1} にバンドが出現し、その強度が増大した。

はじめに現れたバンドは、出現の時間帯から K 中間体 ($\lambda_{\max} = 570$ nm [1]) のバンドであると考えられる。K 中間体のスペクトルは、HR と同じ微生物型ロドプシンであるバクテリオロドプシン (BR) において観測されている[3, 4]。BR では、K 中間体

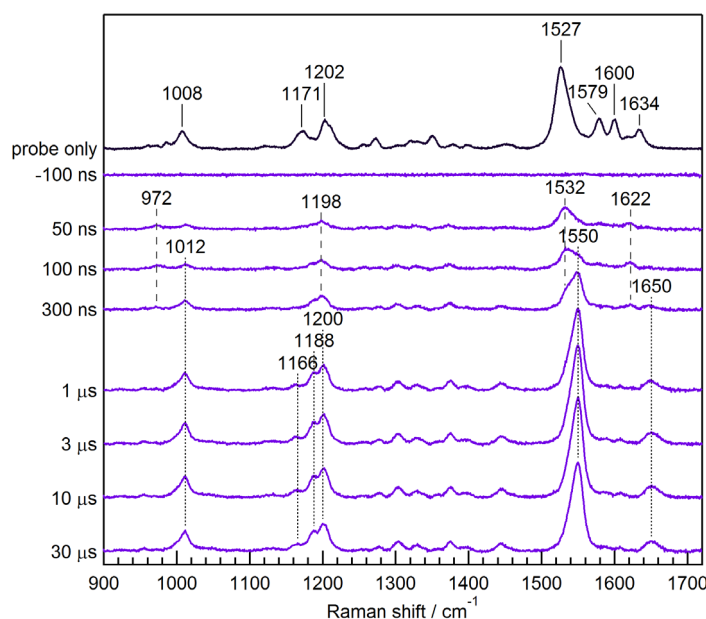


図 1. purple 形 HR の時間分解共鳴ラマンスペクトル.

の C=C 伸縮振動バンドは 1517 cm^{-1} に観測され、未反応状態のバンド (1528 cm^{-1}) よりも低波数側に現れる。今回、HR では発色団の C=C 伸縮振動バンドが、未反応状態では 1527 cm^{-1} に、K 中間体では高波数側の 1532 cm^{-1} に観測され、BR とは逆の関係がみられた。K 中間体の吸収極大波長は、未反応状態のそれと比較して、BR では長波長側 ($570 \rightarrow 590\text{ nm}$) に、HR では短波長側 ($578 \rightarrow 570\text{ nm}$) にシフトする。したがって、今回の観測結果は、レチナールタンパク質について知られている C=C 伸縮振動の振動数と吸収極大波長の相関関係を満たしていることがわかる。

図 1 のマイクロ秒領域で観測されたスペクトルは、既報のスペクトル[5, 6]との比較から purple 形 HR の L 中間体 ($\lambda_{\text{max}} = 520\text{ nm}$ [1]) に帰属できる。そこで時間分解ラマンスペクトルから、L 中間体の生成ダイナミクスやレチナール発色団周辺の構造を議論する。図 2 に、結合するアニオンの種類の異なる HR の時間分解共鳴ラマンスペクトルの C=C および C=N 伸縮振動バンド領域の拡大図を示す。図 2(a)の purple 形と比較して、(b)の blue 形および(c)のギ酸イオン結合形では、異なるスペクトル変化を示すことがわかった。blue 形では、purple 形で観測されるような K 中間体のバンドは観測されなかった。また L 中間体では、過去の報告[6]どおりに 2 本の C=C 伸縮振動バンドが観測された。これらは、結合サイトにアニオンがないことで、発色団の構造が purple 形とは異なっていることを示唆している。ギ酸イオン結合形では、K および L 中間体のスペクトル形状は、purple 形のものとよく一致していた。しかしながら、 $10\text{ }\mu\text{s}$ 以降の遅延時間では、 1562 cm^{-1} に新たに C=C 伸縮振動バンドが出現した。ギ酸イオン結合形 HR には、purple 形 HR では現れない M 中間体が生成する[7]ため、 1562 cm^{-1} のバンドは M 中間体のバンドと帰属した。この C=C 伸縮振動バンドの振動数は、BR の M 中間体 [4]ともよく一致していた。バンド強度の時間変化から、L 中間体の生成時間は、purple 形、blue 形およびギ酸イオン結合形で、それぞれ 650 , 750 および 390 ns と求められた。結合サイトにあるアニオンの効果は、ピコ秒領域でのレチナールの異性化に対するタンパク質の応答速度に現れなかった[2]が、ナノ秒以降の塩化物イオンの移動が起こる L 中間体の生成過程の速度に影響を与えることがわかった。

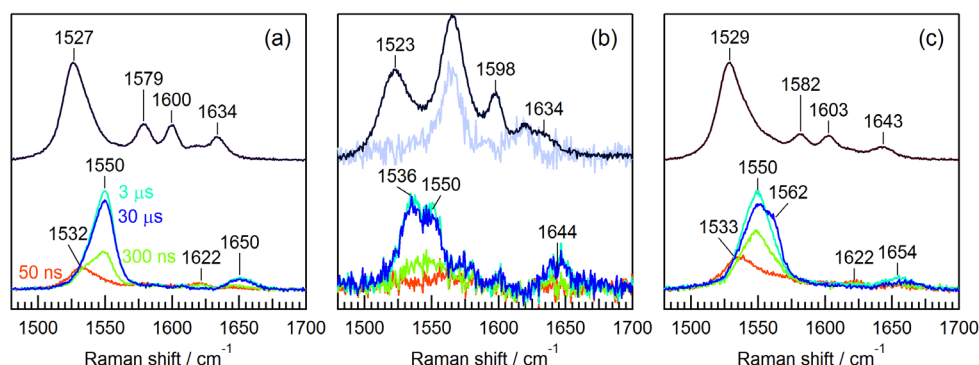


図 2. HR の時間分解共鳴ラマンスペクトルの結合アニオンの影響. (a) purple 形, (b) blue 形, (c) ギ酸イオン結合形. 各スペクトルの上段が未反応状態のスペクトル, 下段が時間分解スペクトル (遅延時間: 橙 50 ns , 緑 300 ns , 水色 $3\text{ }\mu\text{s}$, 青 $30\text{ }\mu\text{s}$). (b)上段、 1565 cm^{-1} 付近のバンドは、遊離したレチナール (薄青色) のバンドである.

【参考文献】

- [1] I. Chizhov and M. Engelhard, *Biophys. J.* **2001**, *81*, 1600.
- [2] 下尾ら, 第 6 回分子科学討論会, 2012, 4A05.
- [3] R. Lohrmann and M. Stockburger, *J. Ramam Spectrosc.* **1992**, *23*, 575.
- [4] S. Smith, et al., *J. Membr. Biol.* **1985**, *85*, 95.
- [5] J. B. Ames, et al., *Biochemistry* **1992**, *31*, 12546.
- [6] S. Gerscher, et al., *Biochemistry* **1997**, *36*, 11012.
- [7] K. Mevorat-Kaplan, et al. *Biochemistry* **2005**, *44*, 14231.

共鳴ラマン分光法による蛍光タンパク質 Dronpa の

発色団構造の研究

東野飛鳥¹, 水野操¹, 水谷泰久¹

阪大院理¹

【序】 蛍光タンパク質 Dronpa は、蛍光を発する明状態 B state と発しない暗状態 A₂ state との間でフォトクロミズムを示す (図 1)。また、これらに加えて無蛍光性の A₁ state の存在も報告されている[1]。A₁ state は中性条件で B state と共にわずかに存在し、酸性条件で存在比が増す。各状態での発色団の幾何構造は、B state ではシス形、A₂ state ではトランス形であるとわ

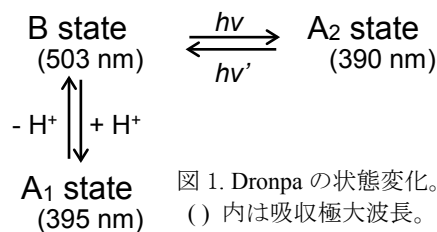


図 1. Dronpa の状態変化。
() 内は吸収極大波長。

かっており、A₁ state の発色団はシス形であると推測されている。発色団のフェノール部分は、B state では脱プロトン化、A₁ state と A₂ state ではプロトン化していると考えられている。光変換機構を明らかにするためには溶液試料での詳細な構造解析が必要である。共鳴ラマン分光法はタンパク質中の発色団構造を調べるのに適しているが、Dronpa は強い蛍光を発するため、可視共鳴ラマンスpekトルの測定は難しく、これまでに報告例はなかった。本研究では、Dronpa の発色団構造に関する議論をするために、適切なプローブ光の波長を探索し、かつ蛍光のバックグラウンドをスペクトル解析により除去することでラマンスpekトルの観測を試みた。

【実験】 Dronpa は大腸菌中で発現させ、カラムクロマトグラフィーにより精製した。B state から A₂ state への光変換にはアルゴンイオンレーザーの波長 514.5 nm の光を用いた。可視共鳴ラマンスpekトルの測定には波長 400 nm および 561 nm の光を用いた。蛍光によるバックグラウンドは波長のべき関数を用いて除去した。

【結果と考察】 波長 400 nm のプローブ光を使用することで、その波長付近に吸収極大波長をもつ、Dronpa の A₁ state と A₂ state の可視共鳴ラマンスpekトルを観測した。その結果を図 2 に示す。二つの状態のspekトルには、発色団構造の違いを反映する差が見られた。特に、A₂ state においてのみ 1145 cm⁻¹ にバンドが見られた。発色団モデル化合物に関する研究では、トランス形のラマンスpekトルでのみ 1125 cm⁻¹ 付近にバンドが現れることが報告されている[2]。これらの結果から、A₁ state がシス形の発色団を持つという推定を裏付けると共に、タンパク質 Dronpa 中の発色団についても、1145

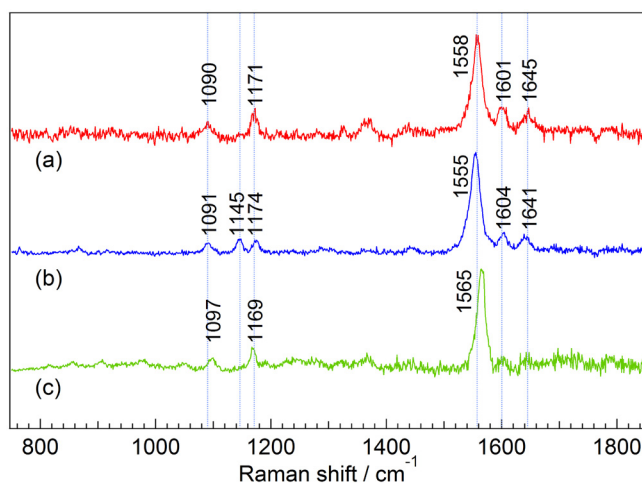


図 2. Dronpa の A₁ state(a)及び A₂ state(b)と GFP(c)の可視共鳴ラマンスpekトル (プローブ光の波長は 400 nm)。ベースライン補正を行い蛍光の寄与を除いた。

cm^{-1} のバンドがそのシス形/トランス形を区別するマーカーバンドとして利用できることが明らかになった。また、軽水緩衝液から重水緩衝液に置換することによって、両スペクトルの $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動バンドは共に低波数側にシフトした。これは、 A_1 state、 A_2 state が共に発色団中に交換しうるプロトンをもつことを示唆する。さらに A_1 state と B state との酸塩基平衡を pH 4-10 において調べたところ、pH に依存した A_1 state のスペクトル変化は一段階で起こり、 pK_a は 5.0 と求められた。この値は GFP について求められている値 (8.3) [3] とは大きく異なり、発色団の周辺環境の違いを反映している。

波長 561 nm のプローブ光を用いて B state Dronpa および GFP の前期共鳴ラマンスペクトルを測定した。その結果を図 3 に示す。B state Dronpa と GFP のスペクトルを比較すると、 1500 cm^{-1} までの波数領域のスペクトルは互いによく似ていた。一方、 $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ の波数領域は、相対強度が大きく異なっていた。特に、 1540 cm^{-1} と 1570 cm^{-1} 付近のバンドの強度比が大きく異なっていた。B state のこの特徴は、GFP-S65T 変異体のスペクトル[4]とよく似ている。GFP-S65T 変異体は脱プロトン化した発色団を持つことが知られており、このスペクトルの類似性は B state の発色団が脱プロトン化していることを示唆している。また、図 3(a) のスペクトルには 1145 cm^{-1} 付近に幾何構造を反映するマーカーバンドが観測されなかったことから、B state の発色団はシス形であることが明らかになった。

本研究では、蛍光タンパク質 Dronpa の共鳴ラマンスペクトルの観測に初めて成功し、それをもとに各状態における発色団の構造について議論した。

【参考文献】

- [1] Fron, E. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4870.
- [2] Luin, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 96.
- [3] Ward, W. W. et al. *Photochem. Photobiol.* **1982**, *35*, 803.
- [4] Bell, A. F. et al. *Biochemistry* **2000**, *39*, 4423.

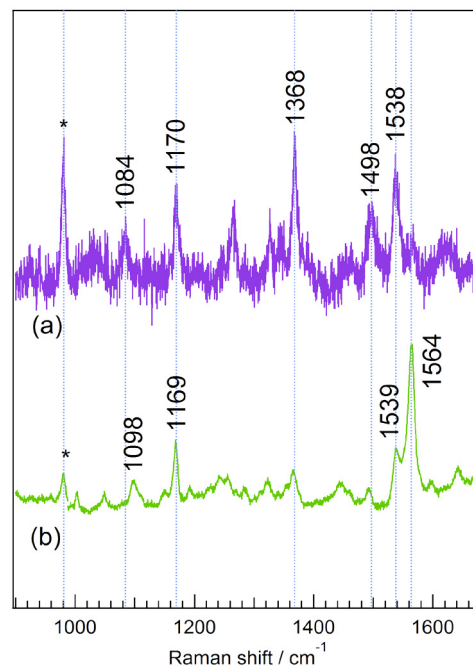


図 3. 蛍光タンパク質の可視前期共鳴ラマンスペクトル (プローブ光の波長は 561 nm)。(a)は B state Dronpa、(b)は GFP のスペクトル。

東北大学グループ
(グループリーダー：山下 正廣)

単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成

山下正廣¹, 加藤恵一¹, 米田忠弘²

東北大院理¹, 東北大多元研²

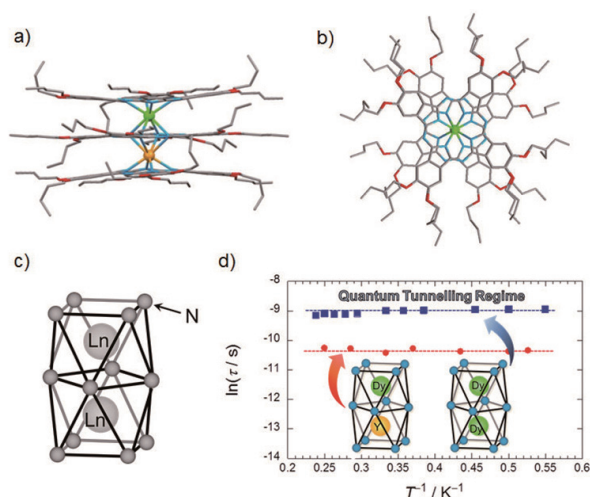


図 1. Dy-Pc 三層積層型 SMM 錯体の構造と磁気特性.
(a,b) Dy 単核錯体(2)の結晶構造(緑:Dy、橙色:Y、灰色:C、薄青:N、赤:O). (c) Square-antiprismatic coordination の模式図. (d) Dy 二核錯体(1)と Dy 単核錯体(2)の低温での磁気緩和挙動.

SMM 特性は中心ランタノイドイオンの配位環境に依存することが知られている。ランタノイドイオン間に働く磁気双極子相互作用が磁化緩和時間に与える影響を調べる目的で、同じ配位環境にある、Dy 二核錯体 (1) と Dy 単核錯体 (2) を合成した (図 1) [1]。単結晶 X 線構造解析の結果、1 と 2 は等構造であり、それぞれの Dy イオンは同じ配位環境下にあることがわかる。磁気測定の結果、1 では二つの Dy イオン間に強磁性的相互作用が働いているが、2 は単核錯体であり分子間距離が十分離れていることから、分子内・分子間の磁気相互作用は無視できる。磁化緩和挙動を調べたところ、どちらの錯体も単緩和挙動を示し、10 K 以下で温度に依存しないトンネル磁化緩和挙動を示した。この時の磁化緩和時間を比較すると、1 は 2 に対して一桁遅くなっていることがわかった。これは、単純に分子内磁気相互作用の有無が、磁化緩和時間に影響していると考えられる。

つまり、ランタノイドイオン間の磁気相互作用を利用することは、磁化緩和時間を制御することにつながり、結果 SMM 特性の設計上重要であると考えられる。

さらに、ランタノイド間に働く磁気相互作用の影響を調べる目的で、Tb 四核錯体[Tb₄] (3) を合成した (図 2) [2]。この分子は、二つの Pc がベンゼン環を共有している Fused-Pc 配位子を用いているため配位サイトを二つ持っており、SMM Tb₂(obPc)₃ (4) が二量化した構造となっている。分子内の Tb イオン間の磁気双極子相互作用には、4 ユニットに由来する強い相互作用(金属間距離 = 0.352 nm)と、Fused-Pc 部分を介した弱い相互作用(1.16 nm)が存在する。直流磁化率からは、四つの Tb イオン全てが強磁性的に相互作用していることが明らかとなった。一方で、交流磁化率から求められた磁化緩和時間や、磁化緩和過程の分裂が、4 のものと非常に良く似ていた。即ち、3 は、強磁性的に弱くカップルした 4 のダイマーであると解釈される。現在は、Fused-Pc 部分の相互作用を詳しく解明するために、Fused-Pc を用いた二核錯体を合成し、その磁気特性を調査している。この錯体はピラジカルを有しており、適当な酸化剤・還元剤を用いることにより、カチオン体・アニオン体も合成することが可能であるため、電荷状態における磁気特性の変化にも注目している。

また、SMM 化合物のランタノイドイオンが分子構造に与える影響については NMR による研究も進めている [3]。最近では、NMR 分光法を用いて、溶液中におけるたんぱく質などの巨大な生体分子の構造を解析できるようになってきている。その原理は、ランタノイドイオンを分子に導入することによって、常磁性種

に特有の長い NMR 緩和時間を利用し、擬コンタクトシフト (Pseudo Contact Shift; PCS) や残余双極子相互作用 (Residual Dipolar Coupling; RDC) を発現させることに
ある。PCS は、NMR 観測核と不対電子

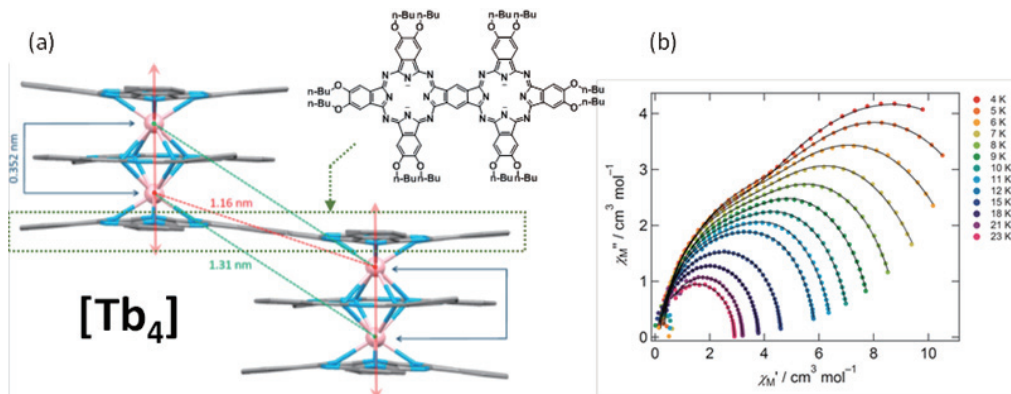


図 2. (a) テルビウム 4 核錯体の構造. (b) 0.4 T の磁場下での Cole-Cole Plot. 熱に依存しない緩和過程 (τ_1) と熱に依存する緩和過程 (τ_2) の二種類観測される。

のスピンの磁気双極子相互作用が起源であり、このパラメーターによって分子の磁気異方性を決定することができる。一方で RDC は、分子間における核スピンの磁気双極子相互作用によるもので、溶液中では平均化されてしまうが、磁気異方性を持つような分子では平均化されず、溶液中で分子が部分的に磁場に沿って配向する。これらの現象を詳細に解析することによって、溶液中の分子の構造を推定することができる。我々が研究してきた SMM **3** は、フタロシアニン環に対して垂直に強い磁気異方性を持つ分子で、単分子磁石の挙動を示す。これは前述の条件にまさに当てはまる。テルビウムによる長い NMR 緩和時間と強い磁気異方性によって大きな PCS と RDC が発現し、生体分子と同様にこれらを詳しく解析することによって溶液中での単分子磁石の構造を解析することに成功した (図 3)。この結果は、単分子磁石を含む常磁性種の NMR 分光法を普遍的に応用していくために大変価値のあるものであると考えている。今後の展開としては、ダブルデッカー型 $\text{Tb}(\text{obPc})_2$ 錯体を用いて、電子状態 (アニオン・カチオン・中性ラジカル) による PCS や RDC の化学シフトに対する寄与の変化を詳細に調べる予定である。これらの研究で得られた成果を分子スピントロニクスに生かしていく予定である。

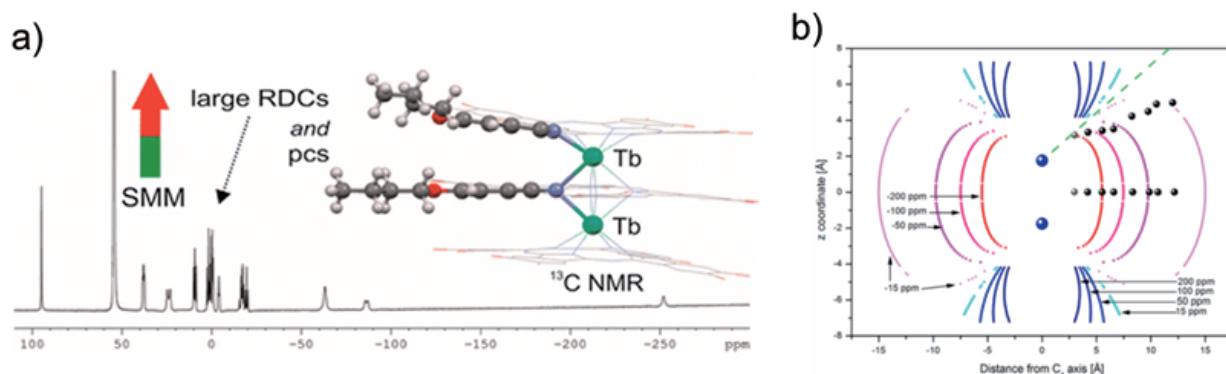


図 3. $\text{Tb}_2(\text{obPc})_3$ (**4**) の ^{13}C -NMR スペクトルと PCS の等シフト曲線。

【参考文献】

[1] K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Yoji Horii, T. Morita, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Dalton Transactions*, (in press). (DOI: 10.1039/c4dt00042k). [2] T. Morita, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, *Inorganic Chemistry*, Vol. 52, pp13555-13561(2013). [3] M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 135, pp14349-14358(2013).

IV. 業績リスト

(1)原著論文

1. T. Otsu, K. Ishii and T. Tahara, "Simple calibration of the counting-rate dependence of the timing shift of single photon avalanche diodes by photon interval analysis," *Rev. Sci. Instrum.* **84**, 036105 (2013)
2. K. Shiratori, S. Yamaguchi, T. Tahara and A. Morita, "Computational analysis of the quadrupole contribution in the second-harmonic generation spectroscopy for the water/vapor interface," *J. Chem. Phys.* **138**, 064704-064711 (2013)
3. S. Inada, M. Mizuno, Y. Kato, A. Kawanabe, H. Kandori, Z. Wei, S. Takeuchi, T. Tahara and Y. Mizutani, "Primary structural response in tryptophan residues of Anabaena Sensory Rhodopsin to photochromic reactions of the retinal chromophore," *Chem. Phys.*, **419**, 65-73 (2013)
4. T. Hattori, K. Ishii, T. Tominaga, Y. Osada and T. Tahara, "A fluorescence study on the local environment of hydrogels: Double-network hydrogels having extraordinarily high mechanical strength and its constituent single-network hydrogels," *Chem. Phys.*, **419**, 172-177 (2013)
5. K. Matsuzaki, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Nagata and T. Tahara, "Vibrational sum frequency generation by the quadrupolar mechanism at nonpolar benzene/air interface," *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 10, 1654-1658 (2013)
6. A. Kundu, H. Watanabe, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Agreement between experimentally and theoretically estimated orientational distributions of solutes at the air/water interface," *J. Phys. Chem. C*, **117**, 8887-8891 (2013)
7. K. Ishii and T. Tahara, "Two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy: 1. Principle," *J. Phys. Chem. B*, **117**(39), 11414-11422 (2013)
8. K. Ishii and T. Tahara, "Two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy: 2. Application," *J. Phys. Chem. B*, **117**(39), 11423-11432 (2013)
9. Y. Sudo, M. Mizuno, Z. Wei, S. Takeuchi, T. Tahara and Y. Mizutani, "The early steps in the photocycle of a photosensor protein Sensory Rhodopsin I from *Salinibacter ruber*," *J. Phys. Chem. B*, **118**, 1510-1518 (2014)
10. A. Kundu, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Evaluation of pH at charged lipid/water interfaces by heterodyne-detected electronic sum frequency generation," *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 762-766 (2014)
11. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Counterion Effect on Interfacial Water at Charged Interfaces and Its Relevance to the Hofmeister Series," accepted by *J. Am. Chem. Soc.* (2014)
12. M. Osawa, "Highly efficient blue-green delayed fluorescence from copper(I) thiolate complexes: luminescence color alteration by orientation change of the aryl ring," *Chemical Communications*, **50**, 1801-1803, (2014)

(2)著書、解説等

1. S. Nihonyanagi, J. A. Mondal, S. Yamaguchi, and T. Tahara, "Structure and Dynamics of Interfacial Water Studied by Heterodyne-Detected Vibrational Sum-Frequency Generation," *Annual Review of Physical Chemistry*, **64**, 579-603 (2013)
2. 二本柳聡史、Prashant C. Singh、山口祥一、田原太平、"定常および時間分解ヘテロダイン検出と周波発生分光法の開発と界面水への応用"、*分光研究*、**62**(6), 253 -263 (2013)

(3)招待講演

1. T. Tahara, "Ultrafast structural change and coherent nuclear dynamics of metal complexes studied by femtosecond optical spectroscopy," Symposium on Ultrafast Excited-state Processes in Transition Metal-containing Systems, the 245th ACS National Meeting, New Orleans, LA, USA (April 7-11, 2013)
2. S. Takeuchi, and T. Tahara, "Femtosecond Raman tracking of initial structural evolution in reacting molecules," IMS Workshop on "Hierarchical Molecular Dynamics: From Ultrafast Spectroscopy to Single Molecule Measurements," Okazaki Conference Center, Okazaki, Japan (May 25-26, 2013)
3. K. Ishii, "Equilibrium chemical dynamics elucidated by fluorescence correlation spectroscopy" 台湾国立交通大学応用化学学科 学科コロキウム, 台湾国立交通大学, 新竹市, Taiwan (June 14, 2013)
4. T. Tahara, "Photochemical dynamics revealed by multi-pulse femtosecond spectroscopy," Gordon Research Conference on Photochemistry, Stonehill College, Easton, MA, USA (July 14-19, 2013)

5. T. Tahara, "Structure and Dynamics of Water Interfaces Revealed by Heterodyne Detected Sum-Frequency Generation," International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan, Hagi-Hall, Tohoku University, Sendai, Japan (September 28-30, 2013)
6. T. Tahara, "Seeing the unseen with ultrashort optical pulses," Department Seminar, Department of Chemistry, University of Alberta, Edmonton, Canada (November 4, 2013)
7. T. Tahara, "Structure and dynamics of water interfaces studied by novel interface-selective nonlinear spectroscopy," AMO Seminar, University of British Columbia, Vancouver, Canada (November 5, 2013)
8. T. Tahara, "Seeing the unseen with ultrashort optical pulses," Department Seminar, Department of Chemistry, University of Victoria, Victoria, Canada (November 7, 2013)
9. T. Tahara, "How can we fully get information from fluorescence up-conversion?," National Fluorescence Workshop (FCS2013), Bangalore, India (November 24-28, 2013)
10. K. Ishii, T. Otsu, and T. Tahara, "Development and application of two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy," National Fluorescence Workshop (FCS2013), Bangalore, India (November 24-28, 2013)
11. T. Tahara, "Development of two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy," Seminar, National Center for Biological Sciences (NCBS), Tata Institute of Fundamental Science (TIFR), Bangalore, India (November 26, 2013)
12. T. Tahara, "Complex Molecular Systems Studied by Novel Ultrafast and Nonlinear Spectroscopy," The 4th Asian Spectroscopy Conference, Nanyang Technological University, Singapore (December 16-18, 2013)
13. T. Tahara, "Electronic/Vibrational Heterodyne-Detected Sum-Frequency Generation and Its Extension to Ultrafast 2D Spectroscopy at Liquid Interfaces," Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP) - 2014, Multipurpose Hall, BARC Training School Hostel, Anushaktinagar, Mumbai, India (January 6-9, 2014)
14. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, "Development of Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy and Its Application to Aqueous Interfaces," Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP) - 2014, Multipurpose Hall, BARC Training School Hostel, Anushaktinagar, Mumbai, India (January 6-9, 2014)
15. T. Tahara, "Ultrafast dynamics of simple and complex molecules studied by multi-pulse femtosecond spectroscopy," Seminar, Indian Association for the Cultivation of Science, India (January 10, 2014)
16. S. Takeuchi and T. Tahara, "Femtosecond Raman study of structural evolution in reacting molecules," 8th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, ホテル北野プラザ六甲荘, Kobe, Japan (January 19-22, 2014)
17. S. Yamaguchi, "Heterodyne-Detected SFG Spectroscopy for Liquid Interfaces" Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, Hiroshima University, Hiroshima, (March 10-11, 2014)
18. T. Otsu, "Application of two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy to understand the softness of protein molecules" An International Workshop on "What is soft molecular system?" Hotel BENIYA, Nagano, (March 10-11, 2014)
19. T. Fujisawa, "Mechanism of signaling-state formation of a BLUF protein studied by femtosecond transient absorption spectroscopy," An International Workshop on "What is soft molecular system?" Hotel BENIYA, Nagano, (March 10-11, 2014)
20. 田原太平, "新しい非線形分光で明らかになる界面の水の多様性," 理研「水科学」ワークショップ、理研（和光）、2012年5月
21. 山口祥一, "Nonlinear Laser Spectroscopy for Surfaces and Interfaces of Liquids," CAS-RIKEN Frontier Science Workshop 2012、大磯プリンスホテル（中郡大磯町）、2012年5月
22. 田原太平, "フェムト秒の光で分子を観る," 日本化学会関東支部群馬地区講演会、群馬大学（桐生）、2012年7月
23. 二本柳聡史, "ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と界面水の構造並びにダイナミクスの解明," 平成24年度日本分光学会年次講演会、東京工業大学・百年記念館（東京）、2012年11月
24. 二本柳聡史, "ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法の開発と界面水分子の構造とダイナミクスの解明," 第7回分子科学討論会、京都テルサ（京都）、2013年9月

25. 田原太平、“My Personal History with India、” 4th India-Japan Symposium on Frontiers in Science & Technology: Emerging Materials for Health, Environment and Safety、Indian Embassy (東京)、2013 年 10 月
26. 田原太平、“光受容蛋白質のフェムト秒ダイナミクスの観測と理解” 分子研研究会ーロドプシン研究の故きを温ねて新しきを知る、岡崎コンファレンスセンター (岡崎)、2013 年 11 月
27. 山口祥一、“ヘテロダイン検出和周波発生分光”2013 年真空・表面科学合同講演会、つくば国際会議場(つくば)、2013 年 11 月
28. 山口祥一、“ヘテロダイン検出和周波発生による界面の水の研究”第 59 回ポーラグラフィーおよび電気分析化学討論会、石垣市民会館(石垣)、2013 年 11 月
29. 倉持光、“フェムト秒ラマン分光法で観るイエロープロテイン励起状態における超高速構造ダイナミクス” 日本分光学会・若手先端レーザー分光シンポジウム、鈴木梅太郎記念ホール、理研 (和光)、2013 年 12 月
30. 山口祥一、“界面選択的ヘテロダイン検出和周波発生分光” 第 52 回光波センシング技術研究会講演会、東京理科大学 神楽坂校舎 森戸記念館(東京)、2013 年 12 月
31. 田原太平、“新しい界面選択的な非線形分光で知る界面の水の静的・動的性質”鶴田フォーラム、東京工業大学大岡山キャンパス蔵前会館 (東京)、2013 年 12 月
32. 二本柳聡史、Prashant Chandra Singh、山口祥一、田原太平、“先端的非線形分光法の開発と水界面の分子科学”2013 年度日本分光学会北海道支部シンポジウム、北海道大学理学研究院 5 号館 3-01 講義室 (札幌)、2014 年 1 月
33. 井上賢一、田原太平、“両性イオン脂質/水界面における水分子の超高速振動ダイナミクス”新学術領域「柔らかな分子系」第 2 回ワークショップ、名古屋工業大学 (名古屋)、2014 年 3 月

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. 第 16 回時間分解振動分光に関する国際会議 The Sixteenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS2013), Oita, Japan, May 15-24 (2013)
2. 日本分光学会・若手先端レーザー分光シンポジウム、和光市、12 月 3 日(2013)
3. 平成 25 年度「分子システム研究」研究報告会、和光市、2 月 17-18 日(2014)

(6)受賞

1. Achintya KUNDU: “日本化学会第 93 春季年会(2013) 学生講演賞”、日本化学会、2013 年 4 月 18 日
2. 倉持光: “日本化学会第 93 春季年会(2013) 学生講演賞”、日本化学会、2013 年 4 月 18 日
3. Prashant Chandra SINGH: “第 16 回時間分解振動分光に関する国際会議(TRVS2013) ベストポスター賞”、TRVS 国際運営委員会、2013 年 5 月 24 日
4. 乙須拓洋: “第 51 回日本生物物理学会年会 若手奨励賞”、日本生物物理学会、2013 年 10 月 29 日
5. 竹内佐年: “化学研究費審査員表彰”、独立行政法人日本学術振興会、2013 年 10 月 31 日

(7) その他特筆すべき事項 (新聞記事等)

なし

(1)原著論文

1. B. Thomsen, K. Yagi, and O. Christiansen: “Optimized coordinates in vibrational coupled cluster calculations.” *J. Chem. Phys.* in press.
2. K. Yagi and H. Otaki: “Vibrational quasi-degenerate perturbation theory with optimized coordinates: Applications to ethylene and trans-1,3-butadiene.” *J. Chem. Phys.* **140**, 084113 (2014). [13 pages]
3. T. Mori, J. Jung, and Y. Sugita: “Surface-tension replica-exchange molecular dynamics method for enhanced sampling of biological membrane systems.” *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 5629-5640 (2013).
4. M. Feig, and Y. Sugita: “Reaching new levels of realism in modeling biological macromolecules in cellular environments.” *J. Mol. Graph. Model.* **45**, 144–156 (2013).
5. J. Jung, T. Mori, and Y. Sugita: “Efficient lookup table using a linear function of inverse distance squared.” *J. Comput. Chem.* **34**, 2412–2420 (2013).
6. S. Doki, H. E. Kato, N. Solcan, M. Iwaki, M. Koyama, M. Hattori, N. Iwase, T. Tsukazaki, Y. Sugita, H. Kandori, S. Newstead, R. Ishitani, and O. Nureki: “Structural basis for dynamic mechanism of proton-coupled symport by the peptide transporter POT.” *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110**, 11343-11348 (2013).
7. C.H. Choi, S. Re, M. H. O. Rashid, H. Li, M. Feig, and Y. Sugita: “Solvent Electronic Polarization Effects on Na⁺–Na⁺ and Cl[–]–Cl[–] Pair Associations in Aqueous Solution.” *J. Phys. Chem. B* **117**, 9273–9279 (2013).
8. D. G. Fedorov, Y. Sugita, and C. H. Choi: “Efficient Parallel Implementations of QM/MM-REMD (Quantum Mechanical/Molecular Mechanics-Replica-Exchange MD) and Umbrella Sampling: Isomerization of H₂O₂ in Aqueous Solution.” *J. Phys. Chem. B* **117**, 7996–8002 (2013).
9. R. Harada, N. Tochio, T. Kigawa, Y. Sugita, and M. Feig: “Reduced Native State Stability in Crowded Cellular Environment Due to Protein–Protein Interactions.” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 3696–3701 (2013).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. 杉田有治: “分子シミュレーションによる膜タンパク質の機能解析”、第13回日本蛋白質科学会年会、鳥取、2013/6/12.
2. 杉田有治: “Molecular Dynamics Simulation under Cellular Environments”, 第13回日本蛋白質科学会年会、鳥取、2013/6/12.
3. Yuji Sugita and Takaharu Mori: “Surface Area in Protein-Membrane Simulation Systems”, Biophysical Society Meeting on Membrane Protein Folding, Seoul, South Korea, 2013/05/19-22.
4. Yuji Sugita: “Replica-Exchange Molecular Dynamics Simulations of Membrane Protein Systems”, The Snowmass Biophysics Workshop on Free-Energy Calculations, Snowmass, Colorado, USA, 2013/07/15-19.
5. Yuji Sugita: “Molecular Dynamics Simulations of MATE multi-drug transporter”, The Snowmass Biophysics Workshop on Membrane and Membrane Proteins, Snowmass, Colorado, USA, 2013/07/22-26.
6. Kiyoshi Yagi: “Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory: Application to Hydrogen Bonded Systems”, International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy 7, Kobe, 2013/8/25.
7. Yuji Sugita: “Macromolecular crowding affects protein stability, hydration, and diffusion”, Workshop on modeling biomolecular systems in cellular environments, Kyoto University, Kyoto, 2013/10/31-11/1.
8. Yuji Sugita: “Molecular mechanisms for drug extrusion from multi-drug transporter MATE”, Workshop at Nagoya University, Nagoya, 2013/11/16.
9. Yuji Sugita: “Biomolecular Simulations under Cellular Environments”, International Conference on

Molecular Simulation (ICMS) 2013. Kobe International Conference Center, 2013/11/18-20.

10. 杉田有治：“細胞環境を考慮した生体分子シミュレーションの現状と今後”、PC クラスタシンポジウム、秋葉原、東京、2013/12/13.
11. 杉田有治：“膜タンパク質の構造予測と分子シミュレーション”、HPCI 戦略プログラム分野 1、分野 2 シンポジウム in 名古屋大学、名古屋大学 IB 電子情報館、名古屋、2013/12/17.
12. Yuji Sugita: “Structural prediction of membrane proteins using multi-scale method”, A3 collaboration physics-based computational biology, KIAS, Seoul, 2013/12/23.
13. 八木清: “Variationally optimized coordinates for anharmonic vibrational structure theories”、第 3 回レア・イベントの理論科学ワークショップ、東京大学、2014/1/29
14. 杉田有治: “細胞内環境での蛋白質の運動と分子認識”、CBI 研究会、東京大学山上会館、2014/2/13.
15. 李秀栄: “計算機を用いた糖鎖立体構造予測~現状と展望”、第三回コンビナトリアル科学研究推進体セミナー、東京工業大学、2014/3/11

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. Workshop on “Molecular Simulations of Biophysics and Biochemistry”, at RIKEN AICS, Kobe, Japan November 21, 2013. (Organized by Yuji Sugita (RIKEN) and Yuko Okamoto(Nagoya University))
2. Workshop on “Modeling Biomolecular Systems in Cellular Environment” at Kyoto University, Kyoto, Japan, October 31-November 1, 2013. (Organized by Yuji Sugita(RIKEN), Koichi Takahashi(RIKEN), Shoji Takada(Kyoto University), Michael Feig(Michigan State University))
3. 日本生物物理学会シンポジウム「核内混み合い環境でのヌクレオソーム、クロマチンの機能発現機構」、京都、平成 25 年 10 月 29 日 (杉田有治 (理研)、高橋恒一 (理研))
4. 日本蛋白質科学会年会ワークショップ「エクサフロップス時代の計算蛋白質科学」、鳥取、平成 25 年 6 月 12 日 (池口満徳 (横浜市大)、杉田有治 (理研))
5. 理研・糖鎖インフォマティクス若手の会合同セミナー、理研 (和光)、平成 26 年 2 月 12 日 (加藤雅樹 (理研)、李秀栄 (理研)、木下聖子 (創価大学))

(6)受賞

1. 小室靖明：“第 3 回分子シミュレーション国際会議(ICMS2013) 学生優秀発表賞”、分子シミュレーション研究会、2013 年 12 月 17 日.

(7) その他特筆すべき事項 (新聞記事等)

なし

(1)原著論文

1. Zhu Liang, Hyun Jin Yang, Yousoo Kim, and Michael Trenary: "Surface morphology of atomic nitrogen on Pt(111)", *J. Chem. Phys.* **140**, 114707 (2014).
2. Ju-Hyung Kim, Jaehoon Jung, Kazukuni Tahara, Yoshito Tobe, Yousoo Kim, and Maki Kawai: "Direct observation of adsorption geometry for the van der Waals adsorption of a single π -conjugated hydrocarbon molecule on Au(111)", *J. Chem. Phys.* **140**, 074709 (2014). [Cover Article].
3. Hyunseob Lim, Jaehoon Jung, Hyun Jin Yang, and Yousoo Kim: "Lattice-contraction-induced Moiré patterns in direction-controlled epitaxial graphene on Cu(111)", *Adv. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1002/admi.201300080.
4. Emi Minamitani, Ryuichi Arafune, Mayuko Q. Yamamoto, Noriaki Takagi, Maki Kawai, and Yousoo Kim: "Mode-selective electron-phonon coupling in laser photoemission on Cu(110)", *Phys. Rev. B* **88**, 224301, 1-7(2013).
5. Seiji Niitaka, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Hidenori Takagi, and Kimitoshi Kono: "Comprehensive macroscopic investigation on hexagonal C14 Laves-type Ru-based superconductors ARu₂ (A = Lu, Y, Sc) with effective electron correlation", *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 124703, 1-10 (2013).
6. Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, Jaehoon Jung, Yousoo Kim, and Maki Kawai: "Molecular assembly through the chain reaction of substituted acenes on the Si(100)-(2×1)-H surface", *J. Phys. Chem. C* **117**, 19436-19441 (2013).
7. Katsuya Iwaya, Takafumi Ogawa, Taketoshi Minato, Kiyotaka Miyoshi, Jun Takeuchi, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Yousoo Kim, and Taro Hitosugi: "Impact of lithium-ion ordering on surface electronic states of Li_xCoO₂", *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126104, 1-5 (2013).
8. Shinya Tanaka, Taketoshi Minato, Eisuke Ito, Masahiko Hara, Yousoo Kim, Yoshinori Yamamoto, and Naoki Asao: "Selective aerobic oxidation of methanol in the coexistence of amines by nanoporous gold catalysts: Highly efficient synthesis of formamides", *Chem. Eur. J.* **19**, 11832-11836 (2013). [Frontspecies Cover Article]
9. Tomoko K. Shimizu, Jaehoon Jung, Hiroshi Imada, and Yousoo Kim: "Adsorption-induced stability reversal of photochromic diarylethene on metal surfaces", *Chem. Commun.* **49**, 8710-8712 (2013).
10. Zhu Liang, Hyo Won Kim, Yousoo Kim, and Michael Trenary: "Molecular oxygen network as a template for adsorption of ammonia on Pt(111)", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 2900-2905 (2013). [Selected for ACS Live]
11. Hyun Jin Yang, Taketoshi Minato, Maki Kawai, and Yousoo Kim: "STM investigation of CO ordering on Pt(111): From an isolated molecule to high-coverage superstructure", *J. Phys. Chem. C* **117**, 16429-16437 (2013).
12. Satoshi Katano, Yousoo Kim, Toshikazu Kitagawa, and Maki Kawai: "Tailoring electronic states of a single molecule using adamantane-based molecular tripods", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14229-14233 (2013).
13. Taketoshi Minato, Naoki Asao, Yoshinori Yamamoto, Maki Kawai, and Yousoo Kim: "Photoresponse on the desorption of an atomic hydrogen on titanium dioxide surface induced by a tip of scanning tunneling microscope", *Chem. Lett.* **42**, 942-943 (2013).
14. Satoshi Katano, Yousoo Kim, Michael Trenary, and Maki Kawai: "Orbital-selective single molecule reactions on a metal surface studied by low-temperature scanning tunneling microscopy", *Chem. Commun.* **49**, 4679-4681 (2013).
15. Shin-ichi Kamakura, Jaehoon Jung, Taketoshi Minato, Yousoo Kim, Md. Zakir Hossain, Hiroyuki S. Kato, Toshiaki Munakata, and Maki Kawai: "Dispersive electronic states of the π -orbitals stacking in single molecular lines on the Si(001)-(2×1)-H surface", *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 1199-1204 (2013).
16. Chun-Liang Lin, Ryuichi Arafune, Kazuaki Kawahara, Mao Kanno, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Maki Kawai, and Noriaki Takagi: "Substrate-induced symmetry breaking in silicene", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 076801, 1-5 (2013).
17. Selena M. Russell, Yousoo Kim, Da-Jiang Liu, James W. Evans, and Patricia A. Thiel: "Communication: Structure, formation, and equilibration of ensembles of Ag-S complexes on an Ag surface", *J. Chem. Phys.* **138**, 071101, 1-4 (2013). [Cover Article].

18. Kenta Motobayashi, Satoshi Katano, Yousoo Kim, and Maki Kawai: "Spectral fitting of action spectra for motions and reactions of single molecules on metal surfaces", *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 75-79 (2013).
19. Ryuichi Arafune, Chun-Liang Lin, Kazuyuki Kawahara, Noriyuki Tsukahara, Emi Minamitani, Yousoo Kim, Noriaki Takagi, and Maki Kawai: "Structural transition of silicene on Ag(111)", *Surf. Sci.* **608**, 297-300 (2013).

(2)著書、解説等

1. 片野諭, 金有洙, 北川敏一, 川合真紀: "官能基ユニットが連結された単一三脚分子の電子状態観察", 日本真空学会誌 in press 日本物理学会誌、**68**、162-166 (2013).
2. 南谷英美, 塚原規志, 金有洙, 高木紀明: "分子骨格と吸着構造が生み出す新奇な近藤効果", 日本物理学会誌、**68**、162-166 (2013).

(3)招待講演

1. Y. Kim: "STM investigation of interactions in self-assembled organic monolayers", 247th ACS (American Chemical Society) National Meeting & Exposition, Dallas, Texas, USA, Mar. (2014).
2. Y. Kim: "Electronic property control of 2-D molecular systems", 2013 International Symposium on Additive Manufacturing and Printed Electronics, Jeju, Korea, Nov. (2013).
3. M. Kawai, Y. Kim, and N. Takagi: "Single molecule chemistry with an STM and reactions at surfaces", American Vacuum Society (AVS) 60th International Symposium and Exhibition, Long Beach, California, USA, Oct.-Nov. (2013).
4. Y. Kim: "Single molecule chemistry with an STM", NSYSU-RIKEN Joint Workshop, RIKEN, Japan, Oct. (2013).
5. Y. Kim: "Interface tuning of an ultrathin MgO film for controlling chemical reactivity", The 24th International Conference on Molecular Electronics & Devices (IC-ME&D 2013), Daejeon, Korea, May. (2013).
6. Y. Kim: "From single molecule to molecular assembly: Fabricating, understanding and manipulating interfaces", Korea-Japan Joint International Symposium on Molecular Systems (KJMS), Muju, Korea, Feb. (2013).
7. Y. Kim: "Single-molecule chemistry with tunneling electrons", 7th Japanese-French Frontiers of Science Symposium (JFoSS7), Otsu, Japan, Jan. (2013).
8. H. Imada, T. K. Shimizu, N. Yamamoto, and Y. Kim: "Spatially resolved scanning tunneling luminescence", Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS'13), Zao, Japan, Jan. (2013).
9. Y. Kim: "Single-molecule chemistry on an ultrathin MgO film", Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS'13), Zao, Japan, Jan. (2013).
10. 金有洙: "金属酸化物超薄膜表面上における単一分子の化学", 日本化学会第94春季年会, 名古屋大学・東山キャンパス 愛知県名古屋市, 2014年3月.
11. 金有洙: "Pt(111)表面上におけるCO分子の超構造形成と局所動的挙動", 日本化学会第93春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 滋賀県草津市, 2014年2月.
12. 金有洙: "金電極と π 共役分子との界面相互作用", 日本物理学会 2012年秋季大会, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2013年3月.
13. 南谷英美: "分子の対称性と吸着が生み出す新奇な近藤効果", 第二回 ナノスケール分子デバイスセミナー, 化学会館ホール 東京都千代田区, 2013年3月.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

なし

(6)受賞

1. 大宮 拓馬: "Best Poster Award" Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Systems, Muju, Korea, 2014年2月.

2. 上治 寛：“Best Poster Award” Korea-Japan Joint Symposium on Molecular Systems、Muju, Korea, 2014 年 2 月.

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

【解析チーム・柚木】

(1)原著論文

1. Annadi, Q. Zhang, X. Renshaw Wang, N. Tuzla, K. Gopinadhan, W. M. Lu, A. Roy Barman, Z. Q. Liu, A. Srivastava, S. Saha, Y. L. Zhao, S. W. Zeng, S. Dhar, E. Olsson, B. Gu, S. Yunoki, S. Maekawa, H. Hilgenkamp, T. Venkatesan, and A. Ariando "Anisotropic two-dimensional electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) interface", *Nature Communications* **4**, 1838/1-7 (2013).
2. S. Hikino and S. Yunoki, "Long-range spin current driven by superconducting phase difference in a Josephson junction with double layer ferromagnets", *Phys. Rev. Lett.* **110**, 237003/1-5 (2013).
3. H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, "A novel superconductivity in Ir oxides with a large spin-orbit coupling", *J. Kor. Phys. Soc.* **62**, 1848-1851 (2013).
4. Y. Otsuka, S. Yunoki, and S. Sorella, "Quantum Monte Carlo study of the half-filled Hubbard model on the honeycomb lattice", *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012045/1-6 (2013).
5. H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, "Variational Monte Carlo study for the insulating mechanism of Sr_2IrO_4 : from the viewpoint of energy gain", *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012047/1-6 (2013).
6. S. Zhang, S. Yamagiwa, and S. Yunoki, "A study of parallelizing O(N) Green-function-based Monte Carlo method for many fermions coupled with classical degrees of freedom", *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012049/1-15 (2013).
7. T. Shirakawa, H. Watanabe, and S. Yunoki, "Theoretical studies of a three-band Hubbard model with a strong spin-orbit coupling for 5d transition metal oxide Sr_2IrO_4 ", *J. Phys.: Conf. Ser.* **454**, 012068/1-8 (2013).
8. Y. Sun, Z. Zhong, T. Shirakawa, C. Franchini, D. Li, Y. Li, S. Yunoki, and X.-Q. Chen, "Rocksalt SnS and SnSe : native topological crystalline insulators", *Phys. Rev. B* **88**, 235122/1-6 (2013).
9. G. Mazzola, S. Yunoki, and S. Sorella, "Unexpectedly high pressure for molecular dissociation in liquid hydrogen by electric simulation", *Nature Communications* **5**, 3487/1-6 (2014).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. T. Sato: "Classical field simulation of finite-temperature Bose gases", Summer Workshop on "Physics, Mathematics, and All That Quantum Jazz", Osaka, Japan, Aug. (2013).
2. S. Yunoki: "Anisotropic two-dimensional electron gas at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (110) interface", 20th Workshop on Oxide Electronics, 20th Workshop on Oxide Electronics, National University of Singapore, Singapore, Sept. (2013).
3. S. Yunoki: "Novel unconventional superconductivity in $J_{\text{eff}}=1/2$ Mott insulator for Ir oxides", FIRST-QS2C Workshop on "Emergent Phenomena of Correlated Materials", Tokyo, Japan, Nov. (2013).
4. S. Yunoki: "Large scale numerical simulations for strongly correlated quantum systems: density matrix renormalization group in two-dimensions", The 4th AICS International Symposium, Kobe, Japan, Dec. (2013).
5. S. Sen Gupta: "Unusual role of multipole coulomb interactions in determining spin-orientation on correlated surfaces", The 6-th Indo-Japan Seminar, "Physics and Design of Multi-Functional Condensed Materials", Tokyo, Japan, March (2014).

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

なし

(6)受賞

なし

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

【制御チーム・加藤】

(1)原著論文

1. T. Kusamoto, H. Nishihara, and R. Kato: "Substituent-dependent spin-density distribution and coexistence of Fe 3d and π spins on ferrocene-tetrathiafulvalene hybrids" *Inorg. Chem.*, **52**(24), 13809-13811 (2013).
2. H. M. Yamamoto, M. Nakano, M. Suda, Y. Iwasa, M. Kawasaki, and R. Kato: "A strained organic field-effect transistor with a gate-tunable superconducting channel" *Nature Commun.*, **4**, 2379/1-2379/7 (2013).
3. T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, and R. Kato: "Utilization of σ -holes on sulfur and halogen atoms for supramolecular cation...anion interactions in bilayer Ni(dmit)₂ anion radical salts" *Cryst. Growth Des.*, **13**, 4533-4541 (2013).
4. T. Kusamoto, H. M. Yamamoto, N. Tajima, Y. Oshima, S. Yamashita, and R. Kato: "Bilayer Mott system with cation...anion supramolecular interactions based on a nickel dithiolene anion radical: Coexistence of ferro- and antiferromagnetic anion layers and large negative magnetoresistance" *Inorg. Chem.*, **52**(9), 4759-4761 (2013).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. 加藤礼三、崔亨波、圓谷貴夫、宮崎剛: "Multiple Band Character of a π -d Molecular Conductor (DI-DCNQI)₂Cu under High Pressure" International School and Symposium on Molecular Materials (ISSMM2013)、東京都大田区、2013 年 11 月.
2. 加藤礼三: "Diversity of Electronic Phases in a Molecular Dimer-Mott System with a Triangular Lattice" The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013)、東京都文京区、2013 年 8 月.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. 「分子システム研究」第2回春合宿、御殿場、2013 年 6 月 7-8 日.

(6)受賞

1. 加藤 礼三: "文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)"、文部科学省、2013 年 4 月 8 日.

(7) その他特筆すべき事項(新聞記事等)

1. 日本経済新聞、"超伝導トランジスタ 有機材料使い開発"、2013 年 8 月 27 日.
2. 日経産業新聞、"超伝導トランジスタ開発 有機材で実用的に"、2013 年 8 月 27 日.
3. 中日新聞、"超伝導の状態で電流オン・オフ"、2013 年 8 月 27 日.

(1)原著論文

1. M. Sachiko, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Sakata, M. Takata, M. Kondo, M. Murata, R. Sakamoto, and H. Nishihara, “1,4-Bis[2-(4-ferrocenylphenyl)ethynyl]anthraquinone from synchrotron X-ray powder diffraction”, *Acta Cryst. C* **69**, 696 (2013).
2. H. Taniguchi, A. Kuwabara, J. Kim, Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim, T. Hoshiyama, T. Koyama, S. Mori, M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma, and M. Itoh, “Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8088 (2013).
3. S. Maki, E. Nishibori, Y. Kitamura, R. Kitaura, M. Ishihara, T. Aono, S. Aoyagi, M. Takata, M. Sakata, and H. Shinohara, “Perfectly Ordered Two-Dimensional Layer Structures Found in Some Endohedral Metallofullerenes”, *Cryst. Growth Des.* **13**, 3632 (2013).
4. T. Kajitani, Y. Suna, A. Kosaka, T. Osawa, S. Fujikawa, M. Takata, T. Fukushima, and T. Aida, “o-Phenylene Octamers as Surface Modifiers for Homeotropic Columnar Ordering of Discotic Liquid Crystals”, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 14564 (2013).
5. S. Maki, E. Nishibori, D. Kawaguchi, M. Sakata, M. Takata, T. Inoue, and H. Shinohara, “Element-selective charge density visualization of endohedral metallofullerenes using synchrotron X-ray multi-wavelength anomalous powder diffraction data”, *J. Appl. Cryst.* **46**, 649 (2013).
6. H. Marubayashi, S. Asai, T. Hikima, M. Takata, and T. Iwata, “Biobased Copolymers Composed of L-Lactic Acid and Side-Chain-Substituted Lactic Acids: Synthesis, Properties, and Solid-State Structure”, *Macrom. Chem. Phys.* **214**, 2546-2561 (2013).
7. Q. Xiao, T. Sakurai, T. Fukino, K. Akaike, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, K. Kato, M. Takata, and T. Aida, “Propeller-Shaped Fused Oligothiophenes: A Remarkable Effect of the Topology of Sulfur Atoms on Columnar Stacking”, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18268-18271 (2013).

(2)著書、解説等

1. 谷垣勝己、藤原明比古、田中宏志、高田昌樹：“静電ポテンシャル解析による構造物性相関研究：ケージ内ゲスト原子の運動がもたらす熱伝導の低下の理解”、日本結晶学会誌、**55**、142-147 (2013)。
2. 水野伸宏、藤田大士、佐藤宗太、熊坂崇、藤田誠、高田昌樹：“MEM によるターゲット構造可視化法の開発：タンパク質を封じ込めた人工カプセルの合成と構造決定”、日本結晶学会誌、**55**、211-217 (2013)。

(3)招待講演

1. M. Takata, “MEM Electrostatic Potential Imaging to Visualize the Interplay between Atoms via Synchrotron Powder Diffraction Data”, Gordon Research Conference on Electron Distribution and Chemical Bonding, Les Diablerets, Switzerland, Jun. (2013).
2. M. Takata, “Progress, Challenge and Perspective of the MaxEnt Charge Density Study as Smart Crystallography”, 3rd See-Drug Workshop . Emerging Analytical Techniques in Protein Characterization, Patras, Greek, Sep. (2013).
3. H. Ohsumi, “Advances in SR Diffraction Techniques for Magnetic and Chiral Materials”, 7th Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSSRR2013), Himeji, Japan, Sep. (2013).
4. K. Kato, “Visualization of Ionic Conduction Pathway in Layered Oxides by SR Electrostatic Potential Analysis”, 12th Conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA'13), Tseung Kwan O, Hong Kong, Dec. (2013).

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. 7th Asia Oceania Forum for Synchrotron Radiation Research (AOFSSRR2013), Himeji, Hyogo, Japan, September 21-24 (2013).

(6)受賞

1. 高田昌樹：“科学技術賞”、文部科学大臣表彰、2013 年 4 月 16 日.

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

【生体チーム・城】

(1)原著論文

1. S. Yanagisawa, M. Hara, H. Sugimoto, Y. Shiro, T. Ogura: “Resonance Raman Study on Indoleamine 2,3-Dioxygenase: Control of Reactivity by Substrate-binding” *Chem. Phys.* **419**, 178-183 (2013)
2. S. Yano, H. Ishikawa, M. Mizuno, H. Nakamura, Y. Shiro, Y. Mizutani: “Ultraviolet Resonance Raman Observation of the Structural Dynamics of FixL on Ligand Recognition” *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15786-15791 (2013)
3. A. Onoda, Y. Okamoto, H. Sugimoto, Y. Takano, S. Hirota, D. Kurtz, Y. Shiro, T. Hayashi: “Crystal Structure, Exogenous Ligand Binding and Redox Properties of an Engineered Diiron Active Site in a Bacterial Hemerythrin” *Chem. Comm.* **50**, 3421-3423 (2014)
4. N. Sato, S. Ishii, H. Sugimoto, T. Hino, Y. Fukumori, Y. Sako, Y. Shiro, T. Tosha: “Structures of Reduced and Ligand-Bound Nitric Oxide Reductase Provide Insights into Functional Differences in Respiratory Enzymes” *PROTEINS: Structure, Function, and Bioinformatics* (2014) in press
5. C. Shirataki, O. Shoji, M. Terada, S. Ozaki, H. Sugimoto, Y. Shiro, Y. Watanabe: “An *in vivo* Inhibitory Effect on the Heme Uptake of *Pseudomonas aeruginosa* by Its Hemophore (HasA) Carrying Synthetic Metal Complexes” *Angw. Chem. Int. Ed.* (2014) in press.
6. E. Terasaka, N. Okada, N. Sato, Y. Sako, Y. Shiro, T. Tosha: “Characterization of Quinol-Dependent Nitric Oxide Reductase from *Geobacillus Stearothermophilus*: Enzymatic Activity and Active Site Structure” Special Issue on *Respiratory Oxidases* in *Biochim. Biophys. Acta - Bioenergetics* (2014) in press
7. H. Tsujino, T. Yamashita, A. Nose, K. Kukino, H. Sawai, Y. Shiro, T. Uno: “Disulfide Bonds Regulate Binding of Exogenous Ligand to Human Cytoglobin” *J. Inor. Biochem.* (2014) in press.

(2)著書、解説等

1. T. Tosha, Y. Shiro: “Crystal Structures of Nitric Oxide Reductases Provide Key Insights into Functional Conversion of Respiratory Enzymes” *IUBMB (International Union of Biochemistry and Molecular Biology) Life* **65**, 217-226 (2013)
2. 日野智也、松本悠史、當舎武彦、杉本 宏、永野真吾、城 宜嗣: 「一酸化窒素還元酵素の結晶構造と呼吸酵素の分子進化」 *化学と生物*、10月号 (2013)
3. 澤井仁美、城 宜嗣: 「サイトグロビンの分子構造」 *細胞*、Vol 45、pp. 9-12 (2013)

(3)招待講演

1. Shiro, Y.: “Fungal and Bacterial Nitric Oxide Reductases: Structures and Functions” *18th International Conference on Cytochrome P450; Biochemistry, Biophysics and Structure*, Seattle, USA, June 18-22 (2013)
2. Shiro, Y.: *RIKEN - University of Liverpool Joint Symposium*, Liverpool, UK, July 17-19 (2013)
3. Shiro, Y.: “Functional Characterization of Some Hemoproteins Based in Their Molecular Structures” *Symposium on “Modern Trends in Inorganic Chemistry”*, Roorkee, India, Dec. 13-16 (2013) **Plenary Lecture**
4. Shiro, Y.: “Nitric Oxide Reductases: Molecular Evolution of Respiratory Enzymes and Global Environment” Special Lecture at TIFR (TATA Institute Fundamental Research), December, 2013, Mumbai, India

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. 日本化学会第93春季年会 特別企画「分子活性化: 生命化学から有機合成化学へのメッセージ」 滋賀 (立命館大)、2013年3月25日
2. 文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「分子活性化」第5回公開シンポジウム、姫路 (イーグレ姫路)、2013年5月30~31日
3. 第14回蛋白質科学会ワークショップ「蛋白質機能を化学的に理解するために」、鳥取 (とりぎ

ん会館)、2013 年 6 月 25 日

(6)受賞

1. 寺坂瑛里奈：“第 14 回蛋白質科学会ポスター賞”、蛋白質科学会、2013 年 6 月 26 日

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

【生体チーム・米倉】

(1)原著論文

1. K. Yonekura, M. Watanabe, Y. Kageyama, K. Hirata, M. Yamamoto and S. Maki-Yonekura: "Post-transcriptional regulator Hfq binds catalase HPII: crystal structure of the complex," PLOS ONE **8**, e78216 (2013).
2. R. H. J. Staals, Y. Agari, S. Maki-Yonekura, Y. Zhu, D. W. Taylor, E. van Duijn, A. Barendregt, M. Vlot, J. J. Koehorst, K. Sakamoto, A. Masuda, N. Dohmae, P. J. Schaap, J. A. Doudna, A. J. R. Heck, K. Yonekura, J. van der Oost and A. Shinkai: "Structure and activity of the RNA-targeting Type III-B CRISPR-Cas complex of *Thermus thermophilus*," Molecular Cell **52**, 135-145 (2013).
3. M. Nakasako, Y. Takayama, T. Oroguchi, Y. Sekiguchi, A. Kobayashi, K. Shirahama, M. Yamamoto, T. Hikima, K. Yonekura, S. Maki-Yonekura, Y. Kohmura, Y. Inubushi, Y. Takahashi, A. Suzuki, S. Matsunaga, Y. Inui, K. Tono, T. Kameshima, Y. Joti and T. Hoshi: "KOTOBUKI-1 apparatus for cryogenic coherent X-ray diffraction imaging," Rev. Sci. Instrum. **84**, 093705 (2013).

(2)著書、解説等

1. 米倉功治、眞木さおり: "低温電子顕微鏡法による蛋白質構造の可視化"、感染・炎症・免疫、**43-44** 307-312 (2013).
2. 米倉功治:"SPRING-8 - 医療分野での展望 -"、兵庫保険医新聞、**1732**、6 (2013).
3. 中迫雅由、笠口友隆、関口優希、小林周、橋本早紀、白濱圭也、山本雅貴、高山裕貴、米倉功治、眞木さおり、引間孝明、高橋幸生、鈴木明大、松永幸大、乾弥生、登野健介、亀島敬、城地保昌、犬伏雄一、星貴彦:"X線自由電子レーザーを用いた非結晶粒子のコヒーレントX線回折イメージング"、日本結晶学会誌、**56**、27-35(2014).

(3)招待講演

1. 米倉功治:"SPRING-8 - 医療分野での展望 -"、兵庫県保険医協会姫路・西播支部第28回支部総会・記念講演会、兵庫県姫路市、2013年7月。
2. 高山裕貴:"SACLA - CXDIに向けた試料作製と試料装填の現状"、SACLAにおける低温X線回折イメージング実験の展開と標準化 第二回会合、文部科学省「X線自由電子レーザー重点戦略研究課題についての委託事業」、埼玉県和光市、2013年8月。
3. 米倉功治、眞木 さおり、高山 裕貴:"SACLAにおける低温X線回折イメージング- べん毛、大腸菌等 -"、SACLAにおける低温X線回折イメージング実験の展開と標準化 第二回会合、文部科学省「X線自由電子レーザー重点戦略研究課題についての委託事業」、埼玉県和光市、2013年8月。

(4)特許出願

該当無し

(5)会議主催等

該当無し

(6)受賞

該当無し

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. マイナビニュース、"理研、生物のストレスに対する防御応答のバランスを保つ仕組みの一端を解明"、2013年11月13日。
2. QLife Pro 医療ニュース、"理研 ストレスに対する防御応答のバランスを保つ機構の一端を解明"、2013年11月22日。
3. マイナビニュース、"理研、細菌の免疫システムで重責を果たす「Cmr 複合体」の構造と機能を解明"、2013年10月15日。

(1)原著論文

1. H. Shibata, A. Ogawa, N. Kanayama, T. Takarada, M. Maeda: “Dumbbell-shaped DNA analytes amplified by polymerase chain reaction for robust single-nucleotide polymorphism genotyping by affinity capillary electrophoresis”, *Anal. Chem.* **85**, 5347-5352 (2013).
2. S. Saito, M. Kawashima, H. Ohshima, K. Enomoto, M. Sato, H. Yoshimura, K. Yoshimoto, M. Maeda, M. Shibukawa: “Separation of metalloproteins using a novel metal ion contaminant sweeping technique and detection of protein-bound copper by a metal ion probe in polyacrylamide gel electrophoresis: Distribution of copper in human serum”, *Analyst* **138**, 6097-6105 (2013).
3. T. Hayashida, T. Kawashima, D. Nii, K. Ozasa, K. Umemura: “Kelvin probe force microscopy of single-walled carbon nanotubes modified with DNA or polyethylene glycol”, *Chem. Lett.* **42**, 666-668 (2013).
4. S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Maopani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume, J.-M. Kim: “Stimulus-responsive azobenzene supramolecules: Fibers, gels and hollow spheres”, *Langmuir* **29**, 5869-5877 (2013).
5. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara, M. Maeda: “Gas/liquid sensing via chemotaxis of *Euglena* cells confined in an isolated micro-aquarium”, *Lab Chip* **13**, 4033-4039 (2013).
6. K. M. Sörgjerd, T. Zako, M. Sakono, P. C. Stirling, M. R. Leroux, T. Saito, P. Nilsson, M. Sekimoto, T. C. Saido, M. Maeda: “Human prefoldin inhibits A β fibrillation and contributes to formation of non-toxic A β aggregates”, *Biochemistry* **52**, 3532-3542 (2013).
7. E. Tashiro, T. Zako, H. Muto, Y. Ito, K. M. Sörgjerd, N. Terada, A. Abe, M. Miyazawa, A. Kitamura, H. Kitaura, H. Kubota, M. Maeda, T. Momoi, S. M. Iguchi-Ariga, M. Kinjo, H. Ariga: “Prefoldin protects neuronal cells from polyglutamine toxicity by preventing aggregation formation”, *J. Biol. Chem.* **288**, 19958-19972 (2013).
8. T. Bu, T. Zako, M. Fujita, M. Maeda: “Detection of DNA induced gold nanoparticle aggregation with dark field imaging”, *Chem. Commun.* **49**, 7531-7533 (2013).
9. H. Vignaud, C. Bobo, I. Lascu, K. M. Sörgjerd, T. Zako, M. Maeda, B. Salin, S. Lecomte, C. Cullin: “A structure-toxicity study of A β 42 reveals a new anti-parallel aggregation pathway” *PLoS One* **8**, e80262/1-e80262/13 (2013).
10. A. C. Rotzetter, C. M. Schumacher, T. Zako, W. J. Stark, M. Maeda: “Rapid surface-biostructure interaction analysis using strong metal-based nanomagnets” *Langmuir* **29**, 14117-14123 (2013).
11. N. Kanayama, T. Takarada, M. Fujita, M. Maeda: “DNA terminal breathing regulated by metal ions for colloidal logic gates”, *Chem. Eur. J.* **19**, 10794-10798 (2013).
12. K. Isoda, N. Kanayama, M. Fujita, T. Takarada, M. Maeda: “DNA terminal mismatch-induced stabilization of polymer micelles from RAFT-generated poly(N-isopropylacrylamide)-DNA block copolymers”, *Chem. Asian J.* **8**, 3079-3084 (2013).
13. K. Hosokawa: “The future of microfluidics for biomarker detection”, *Bioanalysis* **5**, 2073-2075 (2013).
14. T. Takarada, M. Maeda: “DNA-conjugated polymers for reliable SNP genotyping based on affinity capillary electrophoresis”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86**, 547-556 (2013).
15. K. Tanaka, Y. Nakamoto, E. R. O. Siwu, A. R. Pradipta, K. Morimoto, T. Fujiwara, S. Yoshida, T. Hosoya, Y. Tamura, G. Hirai, M. Sodeoka, K. Fukase: “Development of Bis-unsaturated Ester Aldehydes as Amino-glue Probes: Sequential Double Azaelectrocyclization as Promising Strategy for Bioconjugation”, *Org. Biomol. Chem.* **11**, 7326-7333 (2013).
16. A. Tsutsui, K. Tanaka: “2,6,9-Triazabicyclo[3.3.1]nonanes as Overlooked Amino-modification Products by Acrolein”, *Org. Biomol. Chem.* **11**, 7208-7211, (2013).
17. K. Fukase, K. Tanaka, Y. Fujimoto, Y. Manabe: “Microfluidic Synthesis: A New Strategy for Practical Synthesis of Oligosaccharides”, In *Glycochemical Synthesis: Strategies and Applications*, H. Shang-Cheng (ed), Wiley, in press (2013).
18. 田中克典, 深瀬浩一: “動物個体内における糖鎖複合体の分子イメージング”, 第三の生命鎖 糖鎖の機能と疾患 (実験医学増刊), 株式会社羊土社出版 **31**, 176-185, (2013).
19. K. Mazumder, K. Tanaka, K. Fukase: “Cytotoxic Activity of Ursolic Acid Derivatives Obtained by Isolation and Oxidative Derivatization”, *Molecules*, **18**, 8929-8944, (2013).

20. A. R. Pradipta, K. Tanaka: "Synthesis of 3,7,9- and 2,6,9- Triazabicyclo[3.3.1]nonane Derivatives", *Heterocycles* **87**, 2001-2014 (2013).
21. K. Tanaka, K. Fukase: "Chemical Approach to A Whole Body Imaging of Sialo-N-linked Glycans", In *Topics in Current Chemistry volumes, SialoGlyco Chemistry and Biology*, R. Gerardy-Schahn, P. Delannoy, and M. von Itzstein (eds), Springer, in press (2013).
22. A. R. Pradipta: "論文紹介「気になった論文」", 生命化学研究レター, フロンティア生命化学研究会出版 **41**, 21-23 (2013).
23. Y. Koyamatsu, T. Hirano, Y. Kakizawa, F. Okano, T. Takarada, M. Maeda: "pH-responsive release of proteins from biocompatible and biodegradable reverse polymer micelles", *J. Control. Release* **173**, 89-95 (2014).
24. E. Takai, K. Uda, T. Yoshida, T. Zako, M. Maeda, K. Shiraki: "Cysteine inhibits the fibrillation and cytotoxicity of amyloid- β 40 and 42: Implications for the contribution of the thiophilic interaction", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 3566-3572 (2014).
25. E. Takai, G. Ohashi, T. Yoshida, K. M. Sörgjerd, T. Zako, M. Maeda, K. Kitano, K. Shiraki: "Degeneration of amyloid- β fibrils caused by exposure to low-temperature atmospheric-pressure plasma in aqueous solution", *Appl. Phys. Lett.* **104**, 023701 (2014).
26. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara, M. Maeda: "Chemical sensing via chemotaxis of *Euglena* confined in an isolated micro-aquarium", *Key Eng. Mater.* **605**, 95-98 (2014).
27. A. Mason, K. Ozasa, O. Korostynska, I. Nakouti, M. Ortoneda-Pedrola, M. Maeda, A. Al-Shamma'a: "Electromagnetic wave sensing of *Euglena gracilis* viability and quantification", *Key Eng. Mater.* **605**, 432-436 (2014).
28. H. Arata, K. Hosokawa, M. Maeda: "Rapid sub-attomole microRNA detection on a portable microfluidic chip", *Anal. Sci.* **30**, 129-135 (2014).
29. K. Ozasa, J. Lee, S. Song, M. Hara, M. Maeda: "Optical interlink-feedback between two isolated culture dishes of *Euglena* toward cooperative/competitive cell-density pattern formation", *Artif. Life*, in press.
30. E. Takai, K. Uda, S. Matsushita, Y. Shikiya, Y. Yamada, T. Zako, M. Maeda, K. Shiraki: "Cysteine inhibits amyloid fibrillation of lysozyme and directs the formation of small worm-like aggregates through non-covalent interactions", *Biotechnol. Prog.*, in press.

(2) 著書、解説等

1. 藤田雅弘: "DNA 密生層を有するナノ粒子の構造科学研究", 表面、印刷中.
2. 宝田徹、前田瑞夫: "DNA 担持コロイド粒子を用いる遺伝子診断", 化学と教育、2月号、68-71 (2014).
3. 田中克典: "天然物合成におけるマイクロフロー反応の活用: 免疫活性物質、プリスタン天然物のプロセス合成を例として", フェインケミカル「特集 天然物合成化学の新たな展開」、田中克典監修、株式会社シーエムシー出版、23-29 (2014).
4. 田中克典: "フェインケミカル「特集 天然物合成化学の新たな展開」", 田中克典監修、株式会社シーエムシー出版、5 (2014).
5. 田中克典: "古くて新しい有機合成反応の開拓を起点とする天然物ケミカルバイオロジー「研究紹介」", *News Letter*, 天然物ケミカルバイオロジー: 分子標的と活性制御 (ChemBioChem) 出版、**4**, 9-10 (2014).

(3) 招待講演

1. 前田瑞夫: "Biosensor nanoparticle carrying DNA double strands", 第10回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、和歌山市、2013年5月.
2. 前田瑞夫: "DNA がつくるソフトな界面の特異な性質と機能", 分子ロボティクス研究会定例会、札幌市、2013年6月.
3. M. Maeda: "Biosensing using DNA-carrying nanoparticles", KJS Round Table Discussion: From Microfluidics to Cancer Theragnostics, Seoul, Korea, July (2013).
4. M. Maeda: "DNA-carrying colloidal particles for biosensing", 33rd International Conference on Solution Chemistry、京都、2013年7月.
5. M. Maeda: "DNA-carrying nanoparticles for biosensing", 12th Asian Conference on Analytical Sciences、福岡、2013年8月.

6. 前田瑞夫: “ソフトインターフェースの分子化学”、第3回 CSJ 化学フェスタ 2-13、東京、2013 年 10 月.
7. 前田瑞夫: “DNA ナノ粒子のコロイド物性とバイオ分析”、第 33 回キャピラリー電気泳動シンポジウム、東京、2013 年 11 月.
8. 宝田徹, 前田瑞夫: “ポリマー修飾核酸プローブを用いたアフィニティーキャピラリー電気泳動による遺伝子分析”、第 33 回キャピラリー電気泳動シンポジウム、東京、2013 年 11 月.
9. 前田瑞夫: “DNA ナノ粒子のコロイド物性とバイオ分析”、第 24 回クロマトグラフィー化学会議、東京、2013 年 11 月.
10. 前田瑞夫: “DNA 担持ナノ粒子の新奇な物性と機能”、第 25 回散乱研究会、東京、2013 年 11 月.
11. 座古保: “分子シャペロンタンパク質の機構解明と機能探索”、九州大学未来化学創造センターナノバイオアセンブリワークショップ、福岡市、2013 年 11 月.
12. 田中克典: “『合成化合物』ではなく『有機合成反応』で生命科学を学び、操る”、東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻講演会「化学と生命のかけはし」、東京、2013 年 4 月.
13. 田中克典: “Molecular Imaging of N-Glycan Conjugates in Live Animals”、The 3rd Austria/Japan Seminar on Comparative and Developmental Glycobiology、和光市、2013 年 7 月.
14. 田中克典: “有機合成化学者の生物学への挑戦: 共役イミンの新奇反応性の開拓と生きている動物内への展開”、岡山理科大学 平成 25 年度第 2 回グリーン元素講演会、岡山、2013 年 7 月.
15. 田中克典: “Aza-Electrocyclic Reaction for Visualizing Biomolecules in Live Animals”、The First Asian Conference for “MONODUKURI” Strategy by Synthetic Organic Chemistry (ACMS)、沖縄、2013 年 7 月.
16. 田中克典: “Introduction for ACMS 2013”、The First Asian Conference for “MONODUKURI” Strategy by Synthetic Organic Chemistry (ACMS)、沖縄、2013 年 7 月.
17. 田中克典: “「化合物」ではなく「合成化学反応」から生体機能化学を攻める”、生体機能関連化学部会若手の会 第 2 回サマースクール、八王子、2013 年 7 月.
18. 田中克典: “効率的な結合形成反応による生体内機能解析と分子イメージング、およびインビボ生理活性分子合成への挑戦”、理研ライフサイエンス技術基盤研究センター分子イメージングセンターセミナー、神戸、2013 年 8 月.
19. 田中克典: “生体内での「隠された化学反応」の開拓と生体機能解明および動物内合成への挑戦”、東京工業大学生命理工学研究科 生体分子機能工学専攻生体分子サイエンスセミナー、神奈川、2013 年 8 月.
20. 田中克典: “世界で唯一の汎用的な生体高分子や細胞の PET イメージング”、東京理科大学総合研究機構イメージングフロンティア研究部門 2013 年度イメージング若手の会、東京、2013 年 9 月.
21. 田中克典: “革新的化学標識法による糖鎖の個体イメージング”、自治医科大学 分子病態治療研究センターセミナー、栃木、2013 年 9 月.
22. 田中克典: “Exploring the “Overlooked” Chemistry and Biological Functions of Unsaturated Imines”、International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、仙台、2013 年 9 月.
23. 田中克典: “Exploring the Chemistry and Biology of Unsaturated Imines”、Tsukuba Global Science Week 2013 Integration of Chemistry and Life Science Session、筑波、2013 年 10 月.
24. 田中克典: “生体内での反応解析から開拓、制御、さらにもものづくりまで”、第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 ナノ機能への挑戦—材料、素子、バイオ、そして未来—、東京、2013 年 10 月.
25. 田中克典: “Exploring the Chemistry and Biology of Unsaturated Imines”、RIKEN-ICCAS-IOP-PKU-Tsinghua、Joint Symposium on Materials Science、和光市、2013 年 11 月.
26. 田中克典: “化学反応を用いて動物内での分子の動きを見る”、大分大学セミナー、大分、2013 年 12 月.
27. 田中克典: “有機合成反応を駆使した生体分子システムの解明と制御への挑戦”、基礎科学課題研究「分子システム研究」平成 25 年度研究報告会、(独)理化学研究所主催、和光市、2014 年 2 月.

(4)特許出願

1. 田中克典、渡辺恭良、野崎聡、深瀬浩一: “新規な ^{68}Ga -DOTA 標識化合物”、PCT/JP2013/161407、2013 年 8 月 2 日.

(5)会議主催等

1. 「理研シンポジウム：未来に繋ぐ天然物合成化学」、大阪大学会館講堂、大阪、2013年5月31日.
2. 「第1回ものづくり合成戦略アジア国際会議」、サザンビーチホテル&リゾート沖縄、沖縄、2013年7月17-19日.

(6)受賞

1. Tong Bu: “ベストオーラルプレゼンテーション”、Asia Student Photonics Conference 2013、2013年7月24日.
2. 秋山好嗣: “ポスター賞”、2nd International Symposium on Smart Biomaterials、2014年3月25日.
3. 岩田隆幸: “学生講演賞”、日本化学会第93春季年会、2013年4月25日.
4. Ambara Pradipta: “ポスター賞”、The First Asian Conference for "MONODUKURI" Strategy by Synthetic Organic Chemistry、2013年7月19日.
5. 岩田隆幸: “理事長感謝状”、理化学研究所、2013年7月25日.
6. Ambara Pradipta: “理事長感謝状”、理化学研究所、2014年1月30日.

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. 日刊工業新聞、“分子シャペロン/アミロイドβ凝集抑制”、2013年5月3日.
2. 日刊工業新聞、“腸管内部のがん位置 近赤外線で正確に検出”、2013年9月19日.
3. ロシアのカザン大学化学科 [Organic Chemistry Department, Kazan Federal University (KFU)] において、理研・田中生体機能合成化学研究室「Biofunctional Synthetic Chemistry Laboratory」の姉妹研究室となる新しい研究室「Biofunctional Chemistry Laboratory」を主催することが決定、2014年3月14日.

【KEK 物質構造科学研究所グループ】

(1)原著論文

1. S. Horiuchi, R. Kumai and Y. Tokura, “High-Temperature and Pressure-Induced Ferroelectricity in Hydrogen-Bonded Supramolecular Crystals of Anilic Acids and 2,3-Di(2-pyridinyl)pyrazine”, J. Am. Chem. Soc., **135**, 4492–4500 (2013).
2. F. Kagawa, T. Sato, K. Miyagawa, K. Kanoda, Y. Tokura, K. Kobayashi, R. Kumai and Y. Murakami, “Charge-cluster glass in an organic conductor”, Nature Physics **9**, 419–422 (2013).
3. J. Fujioka, Y. Yamasaki, H. Nakao, R. Kumai, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki and Y. Tokura, “Spin-Orbital Superstructure in Strained Ferrimagnetic Perovskite Cobalt Oxide”, Phys. Rev. Lett. **111**, 027206:1-5 (2013).
4. F. Kagawa, S. Horiuchi, N. Minami, S. Ishibashi, K. Kobayashi, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura, “Polarization Switching Ability Dependent on Multidomain Topology in a Uniaxial Organic Ferroelectric”, Nano Letters, **14**, 239-243 (2014).
5. T. Sato, F. Kagawa, K. Kobayashi, K. Miyagawa, K. Kanoda, R. Kumai, Y. Murakami and Y. Tokura, “Emergence of nonequilibrium charge dynamics in a charge-cluster glass”, Phys. Rev. B, **89**, 121102(R).

(2)著書、解説等

1. 熊井 玲児, 賀川 史敬, 堀内 佐智雄, “超分子強誘電体フェナジンクロラニル酸の逐次相転移と強誘電ドメイン状態”, 日本結晶学会誌 **55**, 135-141 (2013).

(3)招待講演

なし

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. “Light and Particle Beams in Materials Science (LPBMS) 2013”, Tsukuba, August 29-31 (2013).
2. CMRC 全体会議, つくば, 平成 26 年 3 月 17 日.

(6)受賞

なし

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. 日本経済新聞電子版（日経プレスリリース）、“電子のガラス状態を発見 ―ガラス化メカニズムの普遍的解明へ大きく前進―”平成 25 年 6 月 10 日
2. マイナビニュース、“電子がガラス化する過程は液体がガラス化する過程と似ていた - 東大と KEK” 平成 25 年 6 月 11 日

【分子科学研究所グループ】

(1)原著論文

1. M. Nagasaka, H. Yuzawa, T. Horigome, A. P. Hitchcock and N. Kosugi, "Electrochemical Reaction of Aqueous Iron Sulfate Solutions Studied by Fe L-Edge Soft X-Ray Absorption Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C* **117**, 16343-16348 (2013).
2. H. Yamane and N. Kosugi, "Substituent-Induced Intermolecular Interaction in Organic Crystals Revealed by Precise Band-Dispersion Measurements," *Phys. Rev. Lett.* **111**, 086602 (5 pages) (2013).
3. H. Yamane, N. Kosugi and T. Hatsui, "Transmission-Grating Spectrometer for Highly Efficient and High-Resolution Soft X-Ray Emission Studies," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **188**, 155-160 (2013).
4. J. Park, S. W. Jung, M.-C. Jung, H. Yamane, N. Kosugi and H. W. Yeom, "Self-Assembled Nanowires with Giant Rashba Split Bands," *Phys. Rev. Lett.* **110**, 036801 (5 pages) (2013).
5. T. Yajima, S. Sakakibara, S. Naritsuka, H. Yamane, N. Kosugi and T. Maruyama, "Formation of Carbon Nanotube/n-type 6H-SiC Heterojunction by Surface Decomposition of SiC and Its Electric Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD01 (4 pages) (2013).
6. S. B. Singh, L. T. Yang, Y. F. Wang, Y. C. Shao, C. W. Chiang, J. W. Chiou, K. T. Lin, S. C. Chen, B. Y. Wang, C. H. Chuang, D. C. Ling, W. F. Pong, M.-H. Tsai, H. M. Tsai, C. W. Pao, H. W. Shiu, C. H. Chen, H.-J. Lin, J. F. Lee, H. Yamane and N. Kosugi, "Correlation between p-Type Conductivity and Electronic Structure of Cr-Deficient $\text{CuCr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0-0.1$)," *Phys. Rev. B* **86**, 241103(R) (6 pages) (2012).
7. V. Kimberg, A. Lindblad, J. Soederstroem, O. Travnikova, C. Nicolas, Y. P. Sun, F. Gel'mukhanov, N. Kosugi, and C. Miron, "Single-Molecule X-Ray Interferometry: Controlling Coupled Electron-Nuclear Quantum Dynamics and Imaging Molecular Potentials by Ultrahigh-Resolution Resonant Photoemission and Ab Initio Calculations," *Phys. Rev. X* **3**, 011017 (16 pages) (2013).
8. B. Dierker, E. Suljoti, K. Atak, K.M. Lange, N.Engel, R. Golnak, M. Dantz, K. Hodeck, M. Khan, N. Kosugi, and E. F. Aziz, "Probing orbital symmetry in solution: polarization-dependent resonant inelastic soft x-ray scattering on liquid micro-jet," *New J. Phys.* **15**, 093025 (10 pages) (2013).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. H. Yamane, "Precise ARPES Experiments on Weakly Interacting Molecular Systems: New and Deeper Insights into Organic Electronic Properties", International Conference on Vacuum Ultraviolet and X-ray Physics VUVX2013, Hefei (China), July 17, 2013.
2. N. Kosugi, "X-ray absorption spectroscopy applied to molecular gas, liquid and solid: experiment and theory," Special Lecture on Physical & Theoretical Chemistry, Institute of Chemistry and Biochemistry, Free University Berlin (Germany), June 12, 2013.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

なし

(6)受賞

1. 長坂将成、日本放射光学会奨励賞 (2013).

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. 日刊工業新聞 2013.9.4（水）19面「有機半導体材の弱い相互作用を精密に観測、分子研」
2. 科学新聞 2013.9.20（金）4面「有機デバイス中を動くホールの性質を解明、分子研」

(1)原著論文

1. M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa and N. Tokitoh: “1,2-Bis(ferrocenyl)-Substituted Distibene and Dibismuthene: Sb=Sb and Bi=Bi Units as π Spacers between Two Ferrocenyl Units,” *Chem. Asian J.* **8**, 690-693 (2013).
2. T. Agou, T. Wasano, P. Jin, S. Nagase and N. Tokitoh: “Syntheses and Structures of an “Alumole” and Its Dianion,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10031-10034 (2013).
3. T. Agou, K. Nagata and N. Tokitoh: “Synthesis of a Dialumene-Benzene Adduct and Its Reactivity as a Synthetic Equivalent of a Dialumene,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10818-10821 (2013).
4. T. Sasamori and N. Tokitoh: “A New Family of Multiple-Bond Compounds between Heavier Group 14 Elements,” *Bull. Chem. Soc. J.* **86**, 1005-1021 (2013).
5. M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa and N. Tokitoh: “1,2-Bis(ferrocenyl)dipnictenes: Bimetallic Systems with a Pn=Pn Heavy π -Spacer (Pn: P, Sb, and Bi),” *Bull. Chem. Soc. J.* **86**, 1132-1143 (2013).
6. N. Takemoto, T. Suehara, H. Frisco, S. Sato, T. Sezaki, K. Kusamori, Y. Kawazoe, S. Park, S. Yamazoe, Y. Mizuhata, R. Inoue, G. Miller, S. Hansen, G. Jayson, J. Gardiner, T. Kanaya, N. Tokitoh, K. Ueda, Y. Takakura, N. Kioka, M. Nishikawa and M. Uesugi: “Small Molecule-Induced Clustering of Heparan Sulfate Promotes Cell Adhesion,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 11032-11039 (2013).
7. R. Nishino, T. Furuta, K. Kan, M. Sato, M. Yamanaka, T. Sasamori, N. Tokitoh and T. Kawabata, “Investigation of the Carboxylate Position during the Acylation Reaction Catalyzed by Biaryl DMAP Derivatives with an Internal Carboxylate,” *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6445-6449 (2013).
8. S. Maruo, K. Nishio, T. Sasamori, N. Tokitoh, K. Kuramochi and K. Tsubaki: “Biomimetic Synthesis of Zeylanone and Zeylanone Epoxide by Dimerization of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone,” *Org. Lett.* **15**, 1556-1559 (2013).
9. K. Mishiro, T. Furuta, T. Sasamori, K. Hayashi, N. Tokitoh, S. Futaki and T. Kawabata: “A Cyclochiral Conformational Motif Constructed Using a Robust Hydrogen-Bonding Network,” *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 13644-13647 (2013).
10. T. Futagoishi, M. Murata, A. Wakamiya, T. Sasamori and Y. Murata: “Expansion of Orifices of Open C₆₀ Derivatives and Formation of an Open C₅₉S Derivative by Reaction with Sulfur,” *Org. Lett.* **15**, 2750-2753 (2013).
11. K. Sugamata, T. Sasamori and N. Tokitoh: “Unique Synthetic Approach toward a Phosphaalkene: Synthesis of a Selenium-substituted Phosphaalkene with Bulky Substituents,” *Chem. Lett.* **43**, 95-96 (2014).
12. T. Azuma, Y. Kobayashi, K. Sakata, T. Sasamori, N. Tokitoh and Y. Takemoto: “Synthesis and Characterization of Binary-Complex Models of Ureas and 1,3-Dicarbonyl Compounds: Deeper Insights into Reaction Mechanisms Using Snap-Shot Structural Analysis,” *J. Org. Chem.* **79**, 1805-1817 (2014).
13. Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh and Y. Chujo, “Planar Chiral Tetrasubstituted [2.2]Paracyclophane: Optical Resolution and Functionalization,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 335-3353 (2014).
14. K. Nakanishi, T. Sasamori, K. Kuramochi, N. Tokitoh, T. Kawabata and T. Tsubaki: “Synthesis and Properties of Butterfly-Shaped Expanded Naphthofuran Derivatives,” *J. Org. Chem.* **79**, 2625-2631 (2014).
15. T. Matsumoto, T. Sasamori, H. Miyake and N. Tokitoh, “Synthesis of a Rhodium Carbonyl Phosphaalkenyl-Phosphido Complex: A Phosphorus Congener of Schiff Base Type *N,N'*-Chelating Monoanionic Ligands,” *Organometallics* **33**, 1341-1344 (2014).

16. T. Tsuji, N. Hosoya, S. Fukazawa, R. Sugiyama, T. Iwasa, H. Tsunoyama, H. Hamaki, N. Tokitoh and A. Nakajima: "Liquid-Phase Synthesis of Multidecker Organoeuropium Sandwich Complexes and Their Physical Properties," *J. Phys. Chem. C* **118**, 5896-5907 (2014).
17. A. Tsurusaki, T. Sasamori and N. Tokitoh: "Synthesis and Structure of a 1-Phospha-2-boraacenaphthene Derivative and Its Chalcogenation Reactions," *Chem. Eur. J.* **20**, 3752-3758 (2014).
18. T. Tsuji, S. Fukazawa, R. Sugiyama, K. Kawasaki, T. Iwasa, H. Tsunoyama, N. Tokitoh and A. Nakajima: "Physical properties of mononuclear organoeuropium sandwich complexes ligated by cyclooctatetraene and bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraene," *Chem. Phys. Lett.* **595-596**, 144-150 (2014).
19. K. Nagata, T. Agou and N. Tokitoh: "Syntheses and Structures of Terminal Arylalumylene Complexes," *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3881-3884.

(2)著書、解説等

1. 時任宣博: "典型元素多重結合の化学における最近の進歩", *Organometallic News*, **26**, 61-65 (2013).
2. N. Takeda, N. Tokitoh, "Handbook of Chalcogen Chemistry: New Perspective in Sulfur, Selenium, and Tellurium", 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by F. Antonio Devillanova and W.-W. du Mont, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, Chapter 3, pp. 160-190 (2013).
3. 笹森貴裕、時任宣博、"ケイ素-炭素、ケイ素-ヘテロ元素多重結合化合物"、現代ケイ素化学-体系的な基礎概念と応用に向けて-、吉良満夫、玉尾皓平編、化学同人、pp. 167-186 (2013).
4. 水畑吉行、時任宣博、"ケイ素芳香族化合物"、現代ケイ素化学-体系的な基礎概念と応用に向けて-、吉良満夫、玉尾皓平編、化学同人、pp. 151-166 (2013).
5. 笹森貴裕、永瀬茂、"ケイ素の結合の特徴-炭素の結合との比較"、現代ケイ素化学-体系的な基礎概念と応用に向けて-、吉良満夫、玉尾皓平編、化学同人、pp. 151-166 (2013).
6. T. Kawashima, T. Agou, J. Yoshino, "Chemical Sensors: Main Group Compounds for Anion Detection", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, pp. 1053-1068 (2013).
7. N. Tokitoh, Y. Mizuhata, "Low-Coordinate Main Group Compounds – Group 14 (Sn, Pb)", in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, pp. 579-585 (2013).
8. N. Tokitoh, T. Sasamori, "Low-Coordinate Main Group Compounds – Group 14 (Si, Ge)", *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., Vol. 1, Ed. by T. Chivers, Elsevier, pp. 567-577 (2013).
9. 吾郷友宏、川島隆幸、"ホウ素の特性を活用した機能性 π 共役分子の合成と性質"、有機合成化学協会誌、**71**、330-340 (2013).
10. 時任宣博、"元素化学ひとすじー分析・解析技術の進歩と共同研究に支えられて"、化学と工業、日本化学会、**67**、259-261 (2014).

(3)招待講演

1. N. Tokitoh: "New Approach towards Tellurenyl Cation Species (RTe^+): Trapping as 2,5-Dihydrotellurophenium Salts and Their Retro Cycloaddition," The 12th International Conference on the Chemistry of Selenium and Tellurium (ICCST-12), Cardiff, Wales, UK, July 22-26 (2013).
2. N. Tokitoh: "4,5,6-Triphospha[3]radialene: A New Cross-conjugated System," The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, August 19-23 (2013).
3. 笹森貴裕: "1,2-ジヒドロジシレンの合成・構造・性質"、第17回ケイ素化学協会シンポジウム、箱根湯本、2013年10月25-26日。
4. 時任宣博、"高周期典型元素を含む新規な π 電子系の創出"、第11回京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム、京都、2014年1月23日。

(4)特許出願

無し

(5)会議主催等

1. 第9回有機元素化学セミナー、京都大学宇治キャンパス、2013年11月29-30日。

(6)受賞

1. 時任宣博：“Alexander von Humboldt Research Award (Re-invitation)”，2013 年 8 月 8 日．
2. 笹森貴裕・時任宣博：“日本化学会欧文誌論文賞（BCSJ 賞）”，2013 年 10 月 15 日．
3. 和佐野達也：“第 3 回 CSJ 化学フェスタ 2013 最優秀ポスター発表賞”，2013 年 11 月 3 日．
4. 吾郷友宏：“有機合成化学協会 2013 年度宇部興産研究企画賞”，2014 年 2 月 17 日．

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. 2014 年 1 月 18 日：笹森貴裕准教授・時任宣博教授の 1,2-ビス(フェロセニル)ジスチベン及びジビスマテンに関する論文が *Advances in Engineering* の Featured Articles として紹介される．

(1)原著論文

1. K. Mitsudo, J. Harada, Y. Tanaka, H. Mandai, C. Nishioka, H. Tanaka, A. Wakamiya, Y. Murata and S. Suga: "Synthesis of hexa(furan-2-yl)benzenes and their π -extended derivatives," *J. Org. Chem.* **78**, 2763-2768 (2013).
2. T. Futagoishi, M. Murata, A. Wakamiya, T. Sasamori and Y. Murata: "Expansion of orifices of open C_{60} derivatives and formation of an open $C_{59}S$ derivative by reaction with sulfur," *Org. Lett.* **15**, 2750-2753 (2013).
3. R. Zhang, M. Murata, A. Wakamiya and Y. Murata: "Synthesis and X-ray structure of endohedral fullerene C_{60} dimer encapsulating a water molecule in each C_{60} cage," *Chem. Lett.* **42**, 879-881 (2013).
4. S. Hitosugi, R. Iizuka, T. Yamasaki, R. Zhang, Y. Murata and H. Isobe: "Assessment of fullerene derivatives as rolling journals in a finite carbon nanotube bearing," *Org. Lett.* **15**, 3199-3201 (2013).
5. J. Y.-C. Chen, Y. Li, M. Frunzi, X. Lei, Y. Murata, R. G. Lawler and N. J. Turro: "Nuclear spin isomers of guest molecules in $H_2@C_{60}$, $H_2O@C_{60}$ and other endofullerenes," *Phil. Trans. R. Soc. A* **371**, 20120429 (16 pages) (2013).
6. Y. Murata, S.-C. Chuang, F. Tanabe, M. Murata and K. Komatsu: "Recognition of hydrogen isotopomers by an open-cage fullerene," *Phil. Trans. R. Soc. A* **371**, 20110629 (6 pages) (2013).
7. T. R    m, L. Peedu, M. Ge, U. H    nen, U. Nagel, S. Ye, M. Xu, Z. Bacic, S. Mamone, M. H. Levitt, M. Carravetta, J. Y.-C. Chen, X. Lei, N. J. Turro, Y. Murata and K. Komatsu: "Infrared spectroscopy of small-molecule endofullerenes," *Phil. Trans. R. Soc. A* **371**, 20110631 (25 pages) (2013).
8. A. J. Horsewill, K. Goh, S. Rols, J. Ollivier, M. R. Johnson, M. H. Levitt, M. Carravetta, S. Mamone, Y. Murata, J. Y.-C. Chen, J. A. Johnson, X. Lei and N. J. Turro: "Quantum rotation and translation of hydrogen molecules encapsulated inside C_{60} : temperature dependence of INS spectra," *Phil. Trans. R. Soc. A* **371**, 20110627 (15 pages) (2013).
9. V. Filidou, S. Mamone, S. Simmons, S. D. Karlen, H. L. Anderson, C. W. M. Kay, A. Bango, F. Rastrelli, Y. Murata, K. Komatsu, X. Lei, Y. Li, N. J. Turro, M. H. Levitt and J. J. L. Morton: "Probing the C_{60} triplet state coupling to nuclear spins inside and out," *Phil. Trans. R. Soc. A* **371**, 20120475 (17 pages) (2013).
10. H. Shimogawa, H. Mori, A. Wakamiya and Y. Murata: "Impacts of dibenzo- and dithieno-fused structures at the b, g bonds in the BODIPY skeleton," *Chem. Lett.* **42**, 986-988 (2013).
11. S. Mamone, M. Concistre, I. Heinmaa, M. Carravetta, I. Kuprov, G. Wall, M. Denning, X. Lei, J. Y.-C. Chen, Y. Li, Y. Murata, N. J. Turro and M. H. Levitt: "Nuclear magnetic resonance of hydrogen molecules trapped inside C_{70} fullerene cages," *ChemPhysChem* **14**, 3121-3130 (2013).
12. Y. Li, X. Lei, J. Y.-C. Chen, Y. Murata, N. J. Turro and R. G. Lawler: "Paramagnet enhanced nuclear spin relaxation in $H_2O@Open-C_{60}$ and $H_2@Open-C_{60}$," *Org. Lett.* **15**, 4746-4749 (2013).
13. S. Aoyagi, N. Hoshino, T. Akutagawa, Y. Sado, R. Kitaura, H. Shinohara, K. Sugimoto, R. Zhang and Y. Murata: "Cubic dipole lattice of water molecules trapped inside carbon cages," *Chem. Commun.* **50**, 524-526 (2014).
14. E. E. Maroto, M. Izquierdo, S. Filippone, M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu and N. Martin: "Catalytic stereodivergent functionalization of $H_2@C_{60}$," *Chem. Commun.* **50**, 740-742 (2014).
15. L. Garbuio, Y. Li, S. Antonello, J. A. Gascon, R. G. Lawler, X. Lei, Y. Murata, N. J. Turro and F. Maran: "Interaction of $H_2@C_{60}$ and nitroxide through conformationally constrained peptide bridges," *Photochem. Photobiol.* **90**, 439-447 (2014).

(2)著書、解説等

1. 梶弘典、鈴木不律、若宮淳志、村田靖次郎、佐藤徹、田中一義: "量子化学計算による有機 EL 電荷輸送材料の解析"、月刊ディスプレイ、**19**、49-52 (2013).

(3)招待講演

1. Y. Murata: "Recent Progress on the Synthesis and Reaction of Novel Endofullerenes," A Life in Science: A Meeting on Endofullerene Molecular Systems in Memory of Nicholas J. Turro, New York, USA, May

(2013).

2. 村田靖次郎: “小分子内包フラーレンの有機合成”、「分子システム研究」第2回春季勉強会、静岡県御殿場市、2013年6月.
3. 村田靖次郎: “フラーレンの骨格変換反応を用いた機能性有機化合物の合成”、高分子同友会講演会、東京都中央区、2013年7月.
4. Y. Murata, Y. Morinaka, T. Futagoishi, R. Zhang, M. Murata, A. Wakamiya: “Synthesis and Reactions of Novel Endohedral Fullerenes,” 15th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, Taipei, Taiwan, Aug. (2013).
5. Y. Murata: “Novel Endohedral Fullerenes: Synthesis and Reactions,” The Third Symposium on "Carbon Nanoforms", Madrid, Spain, Sep. (2013).
6. Y. Murata: “Organic Synthesis of Endohedral Fullerenes and Their Reactions,” 5th International Symposium on Emergence of Highly Elaborated π -Space and Its Function, Higashiokazaki, Japan, Oct. (2013).
7. 村田靖次郎: “フラーレンの骨格変換反応を駆使した内包フラーレンの有機合成”、京都府立大学講演会、京都府京都市、2013年12月.
8. 村田靖次郎: “最先端有機化学の力: 内包フラーレンの有機合成”、第254回生存圏シンポジウム、京都府京都市、2014年2月.

(4)特許出願

1. 若宮淳志、遠藤克、村田靖次郎: “高効率ペロブスカイト型太陽電池の製造方法”、特願 2014-008540、2014年1月21日.
2. 若宮淳志、佐藤基、村田靖次郎: “ポリマー、光吸収材料、光電変換材料、電荷輸送材料、有機太陽電池用材料および化合物”、特願 2014-048097、2014年3月11日.

(5)会議主催等

該当無し

(6)受賞

1. 二子石師: “第44回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム若手奨励賞”、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、2013年8月6日.

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

1. 日経産業新聞、“零下265度で凍らぬ水”、2013年12月18日.
2. 日刊工業新聞、“太陽電池・有機EL向け有機材 溶けやすい骨格開発”、2014年3月26日.

(1)原著論文

1. T. Nakamura, M. Schmies, A. Patzer, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Weiler, O. Dopfer, and M. Fujii: “Solvent migration in microhydrated aromatic aggregates: Ionization-induced site switching in the 4-aminobenzonitrile–water cluster”, *Chem. Eur. J.* **20**, 2031–2039 (2014).
2. M. Miyazaki, A. Takeda, M. Schmies, M. Sakai, K. Misawa, S. Ishiuchi, F. Michels, K. Müller-Dethlefs, O. Dopfer, and M. Fujii: “Ionization-Induced $\pi \rightarrow \text{H}$ Site-Switching in Phenol–CH₄ Complexes Studied by IR Dip Spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 110–116 (2014).
3. S. Ishiuchi, H. Sone, and M. Fujii: “Laser Desorption Supersonic Jet Spectroscopy of Octopamine by Its Hydrochloride Salt”, *Chem. Lett.* **42**, 1166–1167, (2013).
4. S. Urashima, M. Miyazaki, M. Fujii, and H. Saigusa: “IR-UV Double Resonance Spectroscopy as Implemented by Polarized Laser Schemes: Probing Orientations of Vibrational Transition Dipole Moments”, *Chem. Lett.* **42**, 1070–1072 (2013).
5. M. Miyazaki, H. Kang, C. M. Choi, N. S. Han, J. K. Song, N. J. Kim, and M. Fujii: “Mode-specific deactivation of adenine at the singlet excited states”, *J. Chem. Phys.* **139**, 124311-1–5 (2013).
6. S. Ishiuchi, K. Yamada, S. Chakraborty, K. Yagi, and M. Fujii: “Gas-phase Spectroscopy and Anharmonic Vibrational Analysis of the 3-Residue Peptide Z-Pro-Leu-Gly-NH₂ by the Laser Desorption Supersonic Jet Technique”, *Chem. Phys.* **419**, 145-152 (2013).
7. Y. Shimozone, K. Yamada, S. Ishiuchi, K. Tsukiyama, and M. Fujii: “Revised conformational assignments and conformational evolution of tyrosine by laser desorption supersonic jet laser spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5163-5175 (2013).
8. T. Nakamura, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Weiler, M. Schmies, O. Dopfer, and M. Fujii: “IR Spectroscopy of the 4-Aminobenzonitrile-Ar Cluster in the S₀, S₁ Neutral and D₀ Cationic States”, *ChemPhysChem* **14**, 741-745 (2013).
9. M. Schmies, A. Patzer, S. Kruppe, M. Miyazaki, S. Ishiuchi, M. Fujii, and O. Dopfer: “Microsolvation of the 4-Aminobenzonitrile Cation (ABN⁺) in a Nonpolar Solvent: IR Spectra of ABN⁺-Ln (L=Ar and N₂, n≤4)”, *ChemPhysChem* **14**, 728-740 (2013).
10. M. Miyazaki, A. Kawanishi, I. Nielsen, I. Alata, S. Ishiuchi, C. Dedonder, C. Jouvet, and M. Fujii: “Ground State Proton Transfer in Phenol-(NH₃)_n (n≤11) Clusters Studied by Mid-IR Spectroscopy in 3-10 μm Range”, *J. Phys. Chem. A* **117**, 1522-1530 (2013).
11. T. Shimizu, R. Yoshino, S. Ishiuchi, K. Hashimoto, M. Miyazaki, and M. Fujii: “Structure of 1-naphthol–water clusters in the S₁ state studied by UV–IR fluorescence dip spectroscopy and ab initio molecular orbital calculations”, *Chem. Phys. Lett.* **557**, 19-25 (2013).
12. W. Y. Sohn, S. Ishiuchi, M. Miyazaki, J. S. Kang, S. Y. Lee, A. Min, M. Y. Choi, H. Kang, and M. Fujii: “Conformationally resolved spectra of Acetaminophen by UV-UV hole burning and IR dip spectroscopy in gas phase”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 957-964 (2013).

(2)著書、解説等

なし

(3)招待講演

1. M. Fujii: “Water migration dynamics studied by picosecond time-resolved IR spectroscopy”, The XVIth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Oita, Japan, May. (2013).
2. M. Miyazaki, K. Tanabe, M. Weiler, and M. Fujii: “Real Time Dynamics of Ionization Induced Water Reorientation in Acetanilide–Water Cluster”, The 15th Asian Chemical Congress, Sentosa, Singapore, Aug. (2013).
3. M. Fujii: “Time-Resolved Vibrational Spectroscopy on Water Migration Dynamics in Molecular Clusters”, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Kobe, Japan, Aug. (2013).
4. S. Ishiuchi: “Gas-phase spectroscopy of small peptides – conformation vs excited state dynamics”, Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation,

Hiroshima, Japan, Mar. (2014).

5. 藤井正明:「多波長レーザー赤外分光法の開発と気相クラスター内ダイナミクスの直接観測」、日本化学会第94春季年会学術賞受賞講演、名古屋大学・東山キャンパス、2013年3月28日.

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. Core-to-Core International Symposium on Ionization Induced Switching, The University of Manchester, UK, Dec. 16th (2013).
2. 中長期テーマシンポジウム「複雑系のための分子科学—複雑さと柔らかさ」、日本化学会第94春期年会、名古屋大学・東山キャンパス、2013年3月27日.

(6)受賞

1. 石内俊一：分子科学会第6回分子科学奨励賞、分子科学会、2013年9月.
2. 宮崎充彦：日本分光学会奨励賞、日本分光学会、2013年11月.
3. 藤井正明：日本化学会第31回学術賞、日本化学会、2014年3月.

(7)その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

【大阪大学グループ】

(1)原著論文

1. K. Nakatani, H. Ishikawa, S. Aono, and Y. Mizutani: "Heme-Binding Properties of Heme Detoxification Protein from *Plasmodium falciparum*", *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, **439**, 477–480 (2013)
2. H. Sawai, H. Sugimoto, Y. Shiro, H. Ishikawa, Y. Mizutani and S. Aono: "Structural Basis for Oxygen Sensing and Signal Transduction of the Heme-based Sensor Protein Aer2 from *Pseudomonas aeruginosa*," *Chem. Comm.*, **48**, 6523–6525 (2012)
3. K. Yamada, H. Ishikawa, M. Mizuno, N. Shibayama, and Y. Mizutani: "Intersubunit communication via changes in hemoglobin quaternary structures revealed by time-resolved resonance Raman spectroscopy: Direct observation of the Perutz mechanism", *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12461–12468 (2013)
4. S. Yano, H. Ishikawa, M. Mizuno, H. Nakamura, Y. Shiro, and Y. Mizutani: "Ultraviolet Resonance Raman Observations of the Structural Dynamics of Rhizobial Oxygen Sensor FixL on Ligand Recognition", *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15786–15791 (2013)
5. Y. Sudo, M. Mizuno, Z. Wei, S. Takeuchi, T. Tahara, and Y. Mizutani: "The Early Steps in the Photocycle of a Photosensor Protein Sensory Rhodopsin I from *Salinibacter ruber*", *J. Phys. Chem. B*, **118**, 1510–1518 (2014)

(2)著書、解説等

1. 水野操、水谷泰久: "タンパク質分子における“熱”エネルギーの散逸過程”、熱測定、**40**、139-145 (2013)

(3)招待講演

1. 水谷泰久: “時間分解振動分光法を用いたタンパク質の構造ダイナミクス研究”、第13回日本蛋白質科学会年会、とりぎん文化会館、平成25年6月
2. 水野操: “光受容蛋白質の短寿命活性種の構造ダイナミクス観測: 紫外共鳴ラマン分光法による実験的アプローチ”、第13回日本蛋白質科学会年会、とりぎん文化会館、平成25年6月
3. Yasuhisa Mizutani: "Propagations of displacement and energy in proteins", Telluride Science Research Center Workshop on Protein Dynamics, Telluride, Colorado, USA, August (2013)
4. Misao Mizuno: "Observation of primary protein dynamics by ultraviolet resonance Raman spectroscopy", 7th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Kobe, August (2013)
5. 水野操: “塩化物イオンポンプのタンパク質ダイナミクス”、平成25年度生理研研究会「膜機能分子の機能・構造ゆらぎの時空間スペクトル解析」、岡崎コンファレンスセンター、平成25年9月
6. 水谷泰久: “ロドプシン研究に共鳴ラマン分光法が寄与したもの、そしてこれから”、分子研研究会「ロドプシン研究の故きを温ねて新しきを知る」、岡崎コンファレンスセンター、平成25年11月
7. Misao Mizuno: "Picosecond protein dynamics observed by time-resolved ultraviolet resonance Raman spectroscopy", 8th Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Kobe, January (2014)
8. 水野操: “時間分解紫外共鳴ラマン分光法によるタンパク質の高速構造ダイナミクス観測”、高エネ機構フォトンファクトリー、第2回先進的観測技術研究会 ー時間分解計測の最前線ー、高エネルギー加速器研究機構、平成26年2月
9. Haruto Ishikawa: "Oxygen-dependent allosteric control of heme proteins", Haruto Ishikawa, Workshop "What is soft molecular system?", Nagano, March (2014)

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

Yasuhisa Mizutani: (Vice-chair) Sixteenth International Conference on Time-resolved Vibrational Spectroscopy, May 19-24, 2013, Beppu, Japan

(6)受賞

なし

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

(1)原著論文

1. S. Takaishi, M. Hada, N. Ishihara, B. K. Breedlove, K. Katoh, and M. Yamashita, "Coordination Mode-Tuned Stacking Motif in $A[\text{Ni}(\text{pdt})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A=\text{Na}$ and K ; $\text{pdt}=2,3\text{-pyrazinedithiol}$) and its Physical Properties", *Polyhedron (Invited)*, 52, 333-338(2013)
2. T. Komeda, H. Isshiki, J.Liu, K. Katoh, M. Shirakata, B. Breedlove, and M. Yamashita, "Switching of the Kondo Resonance of a 2,3-Naphthalocyaninato Phthalocyaninato Tb(III) Double-Decker Complex via Surface Chirality", *ACS Nano*, 7, 1092-1099(2013)
3. T. Komeda, H. Isshiki, J. Liu, T. Morita, K. Katoh, and M. Yamashita, "First Observation of a Kondo Resonance for a Stable Neutral Pure Organic Radical, 1,3,5-Triphenyl-6-Oxoverdazyl, Adsorbed on Au(111)", *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 651-658(2013)
4. R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Crystal Structure and Magnetic Properties of A Dinuclear Iron(III) Complex with A Face-to-Face Encounter Bis(Salen)-Type Ligand", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 716-719(2013)
5. M. L. Mercurie, L. Pilia, E. Sessini, P. Deplano, M. Yamashita, K. Kubo, M. Niwa, H. Ito, H. Tanaka, S. Kuroda, J. Yamada, "New BDH-TTP/ $[\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{O}_5)_3]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Fe}$, Ga) Isostructural Molecular Metal", *Inorg. Chem.*, 52, 423-430(2013)
6. M. Ren, D. Pinlowicz, M. Yoon, K. Kim, L. -M. Zheng, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Dy(III) Single-Ion Magnet Showing Extreme Sensitivity to (de)hydration", *Inorg. Chem.*, 52, 8342-8348(2013).
7. M. Shin, S. Takaishi, S. Kumagai, Y. Ueda, B. K. Breedlove, H. Matsuzaki, H. Okamoto, Y. Wakabayashi, and M. Yamashita, "Smallest Optical Gap for Quasi-One-Dimensional Iodo-Bridged Platinum Compounds via Chemical Pressure", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 42, 6277-6280(2013)
8. R. Ishikawa, R. Miyamoto, H. Noyori, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Slow Relaxation of the Magnetization of an Mn^{III} Single-Ion, *Inorg. Chem.*, 52, 8300-8302(2013)
9. R. Ishikawa, M. Nakano, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, "Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Discrete Cyano-Bridged Heterodinuclear Complexes Composed of $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{Salen})$ -Type Complex and $\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6$ Anion ($\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}$, Mn , and Cr)", *Polyhedron (Invited)*, 64, 346-351(2013)
10. M. Damjanovic, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Enders, "Combined NMR Analysis of Huge residual Dipolar Couplings and Pseudocontact Shifts in Terbium(III)-Phthalocyaninato Single-Molecule Magnets *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 14349(2013)
11. K. Maruyama, J. Li, W. Takahashi, S. Hotta, S. Takaishi, and M. Yamashita, "Fabrication of one-dimensional grating structure on organic single-crystal surface, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 53, 02BC19-1- 4(2013)
12. T. Morita, K. Katoh, B. K. Breedlove, M. Yamashita, "Dual Magnetic Relaxation Processes Observed for a Tetranuclear Terbium(III) Single-Molecule Magnet with a Fused Phthalocyninato Ligand Having Two Coordination Sites", *Inorg. Chem.*, 52, 13555-13561(2013)
13. H. Iguchi, S. Takaishi, D. Jiang, J. Xie, M. Yamashita, A. Uchida, and H. Kawaji, "Negative Differential Resistance in MX- and MMX-Type Iodide-Bridged Platinum Complexes, *Inorg. Chem.*, 52, 13812-13814(2013)
14. H. Iguchi, A. Nafady, S. Takaishi, M. Yamashita, and A. M. Bond, "Solid-State Electrochemistry of Semiconducting MMX-Type Diplatinum-Iodide Chain Complexes, *Inorg. Chem.*, accepted(2014)
15. K. Katoh, R. Asano, A. Miura, Y. Horii, T. Morita, B. Breedlove, and M. Yamashita, "Effect of f-f Interactions on Quantum Tunneling of the Magnetization: Mono- and Dinuclear Dy(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Single-Molecule magnets with the Same Octacoordination Environment, *Dalton Trans. (Front Cover)*, In press(2014)
16. H. Matsuzaki, M. Iwata, K. Iwano, S. Takaishi, M. Takamura, S. Kumagai, M. Yamashita, and H. Okamoto, "Excitation-Photon-Energy Selectivity of Photo-Conversion in Halogen-Bridged Pd-Chain

(2)著書、解説等

1. M. Yamashita and H. Okamoto eds., “Material Design and New Physical Properties in MX- and MMX-Chain Compounds”, Springer(2013)
2. W. -X. Zhang, R. Ishikawa, B. K. Breedlove, and M. Yamashita, “Single-Chain Magnets: Beyond the Glauber Model”, RSC Advances, 3, 3772-3798(2013)
3. 山下正廣、加藤恵一, “「単分子量子磁石」を用いた「量子分子スピントロニクス」の実現を目指して (下) π ラジカルで近藤共鳴を制御する, 現代化学, 503, 48-52 (2013)
4. 山下正廣、加藤恵一, “ダブルデッカー型フタロシアニン Ln(III) 単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの最前線”, まぐね, 8, 133-139(2013)
5. 山下正廣, “単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの現状と展望”, 第二次先端ウォッチング調査: 融合領域の創成, 分子エレクトロニクスから分子スピントロニクスへの展望 (日本化学会), 39-43(2013)
6. 堀井洋司、加藤恵一、山下正廣, “進化を続ける次世代型なの分子磁石: 高温動作する単分子磁石を目指して!!”, 化学, 69, 45-50(2013)
7. H. Iguchi, S. Takaishi, and M. Yamashita, “Recent Progress in MMX-Chain Complexes: Unique Electronic States and Characteristics Developed by Introducing Binary Counterions”, Chem. Lett., Highlight Review(Invited), 43, 69-79(2014)
8. 山下正廣, “単分子量子磁石を用いた量子スピントロニクスの最前線 –野茂とイチローはどちらがえらいか?–”, 日本磁気学会、印刷中(2014)

(3)招待講演

1. 山下正廣, “単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス”, 東京理科大、2013 年 4 月
2. M. Yamashita, “Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, ICMBM, Cyprus, May(2013)
3. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, CC3DMR, Korea, June(2013)
4. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, MRS Meeting, Singapore, July(2013)
5. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China, August(2013)
6. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, IUPAC, Turkey, August(2013)
7. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, ACC, Singapore, August(2013)
8. 山下正廣, “単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス”, 九工大、2013 年 8 月
9. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China-Japan Joint Symposium on Organic Semiconductors, China, September(2013)
10. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, Japan-Germany President Meeting, Germany, September(2013)
11. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China, October(2013)
12. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China, October(2013)
13. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, Japan-Canada Joint Symposium, Okinawa, November(2013)
14. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, ACCC, Korea, November(2013)
15. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, Japan-Russia Joint Symposium, Himeji, November(2013)

16. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, Japan-France Joint Symposium, Nara, November(2013)
17. 山下正廣、“単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス”、名古屋大学、2013 年 11 月
18. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, India, December(2013)
19. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China, December(2013)
20. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, China, December(2013)
21. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, Italy, December(2013)
22. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, PACCON, Thailand, January(2014)
23. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, USA, February (2014)
24. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, USA, February(2014)
25. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, ICAC. Fiji, March(2014)
26. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, UK, March(2014)
27. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, UK, March(2014)
28. M. Yamashita, “Frontier of Quantum Molecular Spintronics Based on Single-Molecule Magnets”, UK, March(2014)

(4)特許出願

なし

(5)会議主催等

1. 日本化学会東北支部創立 70 周年国際会議、2013 年 9 月 29-31 日
2. 第 1 回東北大学リーディング大学院研究会、2014 年 2 月 21-23 日

(6)受賞

1. 吉田健文：日本結晶学会（熊本）、2013 年 9 月、ポスター賞
2. 熊谷翔平：日本化学会東北支部創設 70 周年国際会議、2013 年 9 月、ポスター賞

(7) その他特筆すべき事項（新聞記事等）

なし

編集

田原 太平

独立行政法人 理化学研究所

田原分子分光研究室

〒351-0198 埼玉県和光市広沢 2-1

Tel. 048-467-7928 / Email. tahei@riken.jp

