

1P081

チオール分子で保護された金クラスターの  
励起状態と発光特性の解明

(北大院総合化学<sup>1</sup>, 北大院理<sup>2</sup>, 京大 ESICB<sup>3</sup>)

○蝦名 昌徳<sup>1</sup>, 岩佐 豪<sup>2,3</sup>, 武次 徹也<sup>2,3</sup>

Excited states and photophysical properties of thiolate-protected  
icosahedral gold cluster

(Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Kyoto Univ. ESICB<sup>2</sup>)

○Masanori Ebina<sup>1</sup>, Takeshi Iwasa<sup>1,2</sup>, Tetsuya Taketsugu<sup>1,2</sup>

**【序論】**有機配位子で保護された金クラスターはバルク状態とは異なり、表面保護配位子や金属コアのサイズなどに依存した特異な光物性を示す。中でもチオール分子で保護された 25 量体金クラスターは特異的に安定であり二重発光を示すこと、および構造として金 13 量体のコアが金チオール錯体配位子で保護されていることが実験的に明らかにされており、その光物性に関する研究も広く行われている。また表面保護配位子の電子供与性が増加するに従い発光強度が増加することも報告されている[1]。二重発光は、金クラスターの Au<sub>13</sub> コアと表面保護配位子の部分のそれぞれが関与した機構[2]、および金クラスター内の sp-d バンド間遷移と sp バンド内遷移による機構[3]が報告されているが、いまだ真の発光機構の結論はでていない。これまでの理論計算から、金クラスターの安定性や基底状態の詳細、吸収スペクトルに関与する励起状態やその緩和過程が明らかにされている[4]。本研究ではチオール分子で保護された、25 量体金クラスターを対象とし、二重発光の機構解明を行った。

**【計算手法】**計算コストを抑えるために配位子を簡略化した[Au<sub>25</sub>(SMe)<sub>18</sub>] (Figure 1, SMe = methanethiolate)を対象に計算を行った。PBE/def-SV(P)の計算レベルで、RI 近似のもと Turbomole7.0.1 で時間依存密度汎関数法 (TDDFT)を使用することによって励起状態の構造最適化を行った。なお、B3LYP 汎関数で[Au<sub>25</sub>(SMe)<sub>18</sub>]を構造最適化した後吸収スペクトルの計算を行ったところ、励起エネルギーがより実験に近い値 (<0.2 eV) が得られたが PBE 汎関数を用いたときと定性的な描像は変わらなかった。さらに実験で報告されている、配位子が異なる[Au<sub>25</sub>(SEtPh)<sub>18</sub>] (SEtPh = phenylethanethiolate)についても計算を行ったが、[Au<sub>25</sub>(SMe)<sub>18</sub>]の励起エネルギーと分子軌道に大きな違いは見られなかった。そこで計算コストを考慮し、PBE 汎関数を用いて[Au<sub>25</sub>(SMe)<sub>18</sub>]について全ての計算を行った。

**【結果と考察】**励起状態の構造を最適化して発光エネルギーを見積もり、実験結果と比較したところ、二重発光はそれぞれ最低励起状態 ( $S_1$ )および第7励起状態 ( $S_7$ )から起きていると考えられ、Kasha 則に従わない発光が関与していることが示唆された (Figure 2)。これらの遷移はそれぞれ、 $Au_{13}$  コアの超原子状態 D 軌道(LUMO)から超原子状態 P 軌道(HOMO)への遷移 ( $S_1$  状態)、もしくは LUMO から Au とチオール分子の d、p 軌道(HOMO-3)への遷移 ( $S_7$  状態)に帰属された。

状態密度 (DOS: Figure 3)から、HOMO と LUMO を占める割合は  $Au_{13}$  コアでは約 60%、表面保護配位子(アルキル部分を除く)では約 35%、HOMO-3では  $Au_{13}$  コアでは約 46%、表面保護配位子(アルキル部分を除く)では約 50%であった。さらに  $S_1$  および  $S_7$  状態における構造最適化後の DOS から、基底状態では縮退していたバンドが励起状態 ( $S_1, S_7$ )において分裂することが観測された。この結果は、励起に伴い結合距離が配位子方向へと伸びることで金クラスターの構造が歪んだことを示唆している。

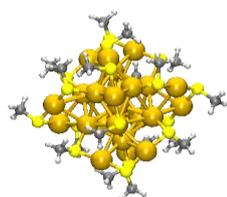


Figure 1:  $[Au_{25}(SMe)_{18}]^-$  の構造

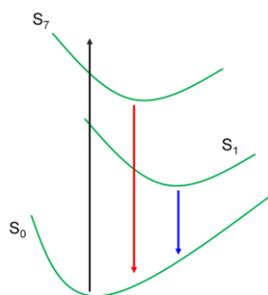


Figure 2: 推定発光機構

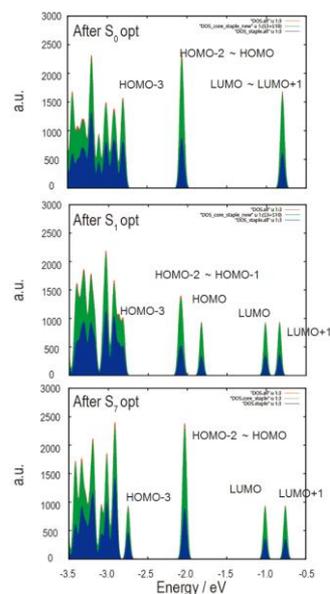


Figure 3: DOS の計算結果

- [1] Z. Wu and R. Jin, *Nano Lett.*, **2010**, *10*, 2568.
- [2] S. H. Yau *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 15979.
- [3] S. Link *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 3410.
- [4] i) M. Zhu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5883. ii) X. Chen *et al.*, *Phys. Status. Solidi. B*, **2016**, *253*, 458.

## 1P082

### 精密制御された金クラスター助触媒が水分解光触媒活性に与える影響の解明と高活性化に向けた効果的手段の探索

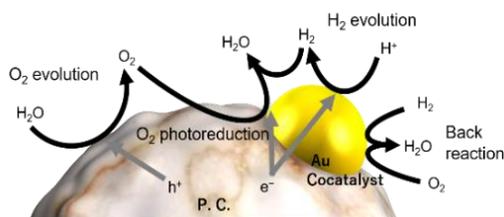
(東理大院総合化学<sup>1)</sup>, 東理大理<sup>2)</sup>) ○熊澤里菜<sup>1)</sup>, 藏重亘<sup>1,2)</sup>, 石井大樹<sup>1)</sup>, 高山大鑑<sup>2)</sup>, 岩瀬顕秀<sup>1,2)</sup>, 工藤昭彦<sup>1,2)</sup>, 根岸雄一<sup>1,2)</sup>

### Elucidation of the Effect of Precise Control of Cocatalyst on the Photocatalytic Activity and Exploration of Effective Methods for High Activation

(Grad. Sch. of Chem. Sci. Technol., Tokyo Univ. of Sci.<sup>1)</sup>, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.<sup>2)</sup>)  
ORina Kumazawa<sup>1)</sup>, Wataru Kurashige<sup>1,2)</sup>, Daiki Ishii<sup>1)</sup>, Tomoaki Takayama<sup>2)</sup>, Akihide Iwase<sup>1,2)</sup>, Akihiko Kudo<sup>1,2)</sup>, Yuichi Negishi<sup>1,2)</sup>

#### [序]

水分解光触媒は無尽蔵に存在する水と光から、クリーンなエネルギーである水素を生成できるため、注目を集めている。水分解光触媒反応を効率よく進行させるためには、助触媒として金属ナノ粒子を担持させる必要がある。私たちはこれまでに、原子レベルで組成が制御された金クラスターを助触媒の前駆体として用いることで、微小金クラスターを単分散に光触媒上に担持させることに成功し、金クラスター助触媒が水分解光触媒活性に与える影響が明らかにされつつある[1-3]。一方でこれまでの研究では、生成する水素と酸素についてのみ調べており、実際の水分解反応中で生じてしまう、副反応(水素と酸素が水になる逆反応や、酸素が電子と反応してしまう光酸素還元反応など(Scheme 1))については言及してこなかった。もしこうした副反応についても明らかにすることができれば、金クラスター助触媒と水分解光触媒活性の相関について、より深い理解を得ることが可能となる。そこで本研究ではまず、水分解光触媒反応を反応毎に分割することで、金クラスター助触媒の各反応に対する効果を厳密に調査した。その結果、金クラスター助触媒は高い水素生成能を有しているにも関わらず、酸素共存下ではそのポテンシャルを有効に利用できていないことが明らかとなった。またこうした知見を基に、酸素の影響を軽減させたところ、金クラスター助触媒のもつ高い水素生成能を活かした高活性水分解光触媒の創製が可能となった。



Scheme 1. The detail of water-splitting reaction.

#### [実験]

本実験では、助触媒の前駆体としてグルタチオン保護金 25 量体クラスター ( $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$ ) を用い、光触媒には  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を用いた。既報の方法で合成した  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  と  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  を水中で攪拌し、光触媒に対して 0.1 wt% の  $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}$  を  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  に吸着させた ( $\text{Au}_{25}(\text{SG})_{18}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ )。その後減圧下、300 °C で 2 時間焼成することで配位子を除去し、金クラスターを  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  に担持させた ( $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ )。また比較の為に、同様の担持量の金ナノ粒子を担持した光触媒を光電着法により作成した ( $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ )。こうして作成した光触媒の水分解活性を、流通系内部照射型反応管を用い、アルゴン流通条件下にて測定した。各光触媒の純粋な水素の生成能については、酸素生成の犠牲試薬としてメタノールを 10% 加えた水溶液中に照射を行うことで評価した。さらに、流通気体に空気を混入させ、酸素が共存することで光触媒活性にどのような影響を与えるのかを調べた。また、水分解反応における酸素の影響を軽減させるために、予め光電着により酸化クロム膜をコーティングした  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) の作成も行った。

#### [結果と考察]

Fig. 1 に  $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の TEM 像を示す。 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の TEM 像には、~1 nm 程度の粒子が単分散に観測された。このことは本実験手法を用いることで、前駆体に用いた金クラスターを凝集させることなく、 $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上へ担持可能であることを示している。このようにして作成した光触媒の活性を Table 1 に示す。まず、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  および  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の水分解活性につ

いては、両者の活性に大きな違いは観測されなかった(Entry 1, 2)。このことは本実験条件においては、助触媒サイズの違いが水分解活性にほとんど影響を与えないことを示している。しかしながら、活性サイトである助触媒の反応表面積が両者で大きく異なっていることを考慮に入れると、こうした結果には疑問が残る。そこでこれら光触媒の純粋な水素の生成能を評価したところ、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の水素生成量は、 $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  のそれよりも 2 倍以上大きいことが分かった(Entry 3, 4)。これは、酸素による副反応が大きく影響していると考えられる。実際、同様の条件下において酸素を加えると、両者共に水素生成量は減少したが、こうした水素生成量の減少は  $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の方がより顕著に観測された(Entry 5, 6)。このことは、金クラスター助触媒を用いた場合の方が、酸素による副反応が進行しやすいことを示している。これらの結果より、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  は、高い水素生成能を有しているがその一方で、酸素による副反応も進行しやすいため、結果として水分解活性に違いが観測されなかったと結論した。しかしこうした結果から、酸素による副反応を抑制することができれば、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  のもつ高い水素生成能を水分解活性へと利用できるかと予想される。酸素による副反応を抑制する方法の一つとして、酸化クロム膜による助触媒表面のコーティングが提案されている[4]。しかしこの方法を私たちの実験系に適応した場合、金クラスター助触媒を単分散に光触媒上に担持することは困難であった。そこで私たちは、予め酸化クロム膜を  $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  上にコーティングさせ、そこに金クラスターを担持させた ( $\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ )。Fig. 2 に  $\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  の TEM 像を示す。Fig. 1 と同様、非常に粒径の小さな金クラスターが観測され、興味深いことに金クラスターは酸化クロム膜の中に存在していることが分かった。このことはこうした手法により、前駆体に用いた金クラスターのサイズをほぼ維持したまま、酸化クロム膜でコーティングされた金クラスター助触媒の担持が可能であることを示している。このようにして作成した光触媒の水分解活性を測定したところ、 $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  のそれに比べて活性は大きく向上した(Fig. 3)。これは、金クラスター助触媒が酸化クロム膜にコーティングされたことで、酸素による副反応が抑制されたためと推測される。以上のように、水分解光触媒反応における金クラスター助触媒の効果が明らかとなり、得られた知見を基に酸素の影響を抑制することで、水分解光触媒の高活性化を実現した。

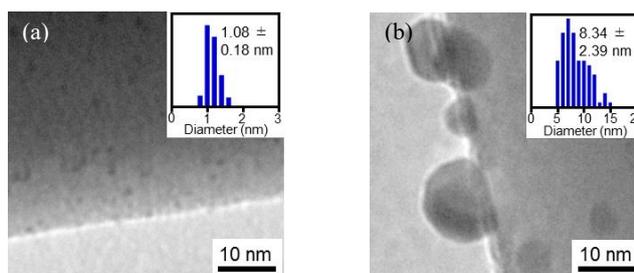


Fig 1. TEM images of (a)  $\text{Au}_{25}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  and (b)  $\text{Au}_{\text{NP}}\text{-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

Table 1. Results of activities.

Entry	Cocatalyst	Reactant Solution	Flow gas	H <sub>2</sub> (μmol/h)	O <sub>2</sub> (μmol/h)
1	$\text{Au}_{25}$	Water	Ar	153	65
2	$\text{Au}_{\text{NP}}$	Water	Ar	172	77
3	$\text{Au}_{25}$	MeOH aq	Ar	4733	-
4	$\text{Au}_{\text{NP}}$	MeOH aq	Ar	2142	-
5	$\text{Au}_{25}$	MeOH aq	Ar+Air	1402	-
6	$\text{Au}_{\text{NP}}$	MeOH aq	Ar+Air	1250	-

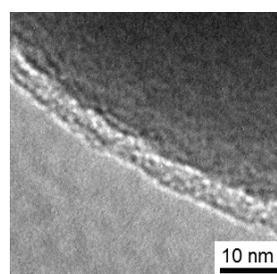


Fig 2. TEM image of  $\text{Au}_{25}/\text{Cr-BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .

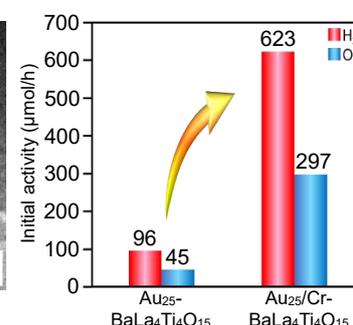


Fig 3. Water-splitting activity.

- [1] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *Nanoscale*, 2013, 5, 7188.  
 [2] Y. Negishi, A. Kudo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 11214.  
 [3] W. Kurashige, Y. Negishi *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 320-321, 238.  
 [4] K. Maeda, K. Domen *et al.*, *Angew. Chem.*, 2006, 118, 7970.

## 1P083

### サイズおよび組成の制御された金属クラスターの酸素還元能の評価

(東理大院総合化学<sup>1</sup>, 東理大理<sup>2</sup>)

○前川 珠里<sup>1</sup>, Bharat Kumar<sup>1</sup>, 原澤 敦也<sup>1</sup>, 藏重 亘<sup>1,2</sup>, 根岸 雄一<sup>1,2</sup>

### Characterization of oxygen reduction reaction of size and chemical composition controlled metal clusters.

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Technol., Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, Fac. of Sci., Tokyo Univ. of Sci.<sup>2</sup>)

○Juri Maekawa<sup>1</sup>, Bharat Kumar<sup>1</sup>, Atsuya Harasawa<sup>1</sup>, Wataru Kurashige<sup>1,2</sup>, Yuichi Negishi<sup>1,2</sup>

#### 【序】

白金は燃料電池の電極材料として広く利用されている。しかしながら白金は、極めて高価な貴金属であるため、コスト低減には、少ない白金使用量、またはその他の金属を用いて高い触媒活性を得ることが重要な課題となっている。金属粒子を微粒子化することは、その有効な手段の一つである。粒径 2~4 nm の白金微粒子を電極材料に用いると、反応に寄与する表面積の割合が増加し、触媒効率が高まる。そのため、こうしたサイズの白金微粒子が電極材料として用いられている。一方で東工大のグループは、独自に開発した特殊な球状高分子を用いて、更にサイズの小さな 1 nm 程度のサイズ領域で、粒径が制御された白金クラスターを精密かつ系統的に合成することに成功しており、これらの白金クラスターは、粒径 2~4 nm の白金微粒子よりも高い酸素還元触媒能を有することを明らかにした[1]。もしこうしたサイズの白金クラスターをより簡便な方法にて合成することができれば、実用化に向けた応用研究もさらに進展してゆくものと予想される。そこで本研究では、高い触媒活性が期待されるサイズ領域において、白金クラスターのサイズ選択的合成に取り組み、合成した白金クラスターの酸素還元触媒能について評価した。

#### 【実験】

白金クラスターはポリオール還元法を用いて合成した。始めに、エチレングリコールに塩化白金酸 (0.20 mmol) と水酸化ナトリウム (2.5 mmol) を溶解させ、130°Cにて様々な攪拌時間 (攪拌時間: 30~180 分) で反応を行った。次に、配位子であるフェニルエタンチオール (0.20 mmol) とトルエンを混合させた溶液を加え、さらに 10 分攪拌し続けた。有機相を分取した後、超純水とメタノールにより不純物を取り除き、目的の白金クラスターを得た。白金クラスターの構成原子数については、マトリックス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量分析により評価した。合成した白金クラスターをカーボンブラックに吸着させ、2-プロパノール、超純水および Nafion 分散液を加えて触媒インクを調製した。最後にこの触媒インクを用いて電極を作成し、回転ディスク電極法と Koutecky-levich 式 (式 1) を用いて各クラスターの活性化支配電流を求めた。

#### Koutecky – Levich plot

$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_{lim}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

$I_k$  : Kinetically-controlled current

$I_{lim}$  : Limiting current

#### 【結果と考察】

Figure 1 に、合成した白金クラスターの MALDI 質量スペクトルを示す。いずれのスペクトル中にも、白金の原子数に由来する解離ピークが観測されており、攪拌時間が長くなるにつれて、クラスターサ

イズが増大してゆくことが分かった。得られたスペクトルから、白金クラスターの白金原子数はそれぞれ、Pt<sub>50-60</sub>、Pt<sub>62-72</sub>、Pt<sub>77-87</sub>、Pt<sub>145-155</sub>と見積もられた。このことは、本実験で用いた合成法により、目的のサイズ領域の白金クラスターを合成可能であること、また攪拌時間を調節することで、白金クラスターのサイズを容易に変化させられることを示している。

Figure 2には、白金クラスター担持後のカーボンブラックの代表的な透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。カーボンブラック上には非常に粒径の小さな白金クラスターが吸着している様子が見てとれる。このことは白金クラスターが、劣化および凝集することなくカーボンブラック上に吸着されることを示している。一方で Figure 3には、カーボンブラックへ吸着後の白金クラスターのMALDI質量スペクトルを示す。スペクトル中には、吸着前の白金クラスターと同程度の位置にピークが観測された(Figure 1)。この結果は、合成した白金クラスターのサイズだけではなく、化学組成もほぼ変化させることなく、カーボンブラック上に吸着可能であることを示している。

このようにして作成した白金クラスター担持電極を用いて、単位白金量当たりの活性化支配電流密度を求めた(Figure 4)。電流密度はPt<sub>50-60</sub>からPt<sub>62-72</sub>にかけて減少した後、Pt<sub>77-87</sub>にかけて増加、その後Pt<sub>145-155</sub>にかけて再び減少した。Pt<sub>145-155</sub>については、Pt<sub>77-87</sub>を含んではいないものの、電流密度が減少していることを考慮に入れると、Pt<sub>145-155</sub>自身の電流密度はPt<sub>77-87</sub>のそれよりも低いと考えられる。以上の結果は、こうしたサイズ領域において、Pt<sub>77-87</sub>を電極材料として用いることが高い酸素還元能を実現させる上で有効な手段であることを示唆していると共に、電流密度は白金クラスターのサイズと共に連続的に変化するわけではなく、不連続であることを示している。金属クラスターは構成原子数が一原子異なるだけでその化学的、物理的性質が大きく変化する。本実験結果は、こうした量子サイズ効果の一例と考えることができ、高い酸素還元触媒能を有する白金クラスターを創製する上での設計指針に繋がると期待される。

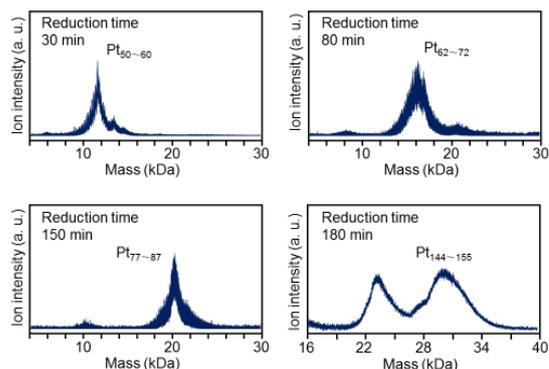


Figure 1. 各クラスターのMALDI質量スペクトル。

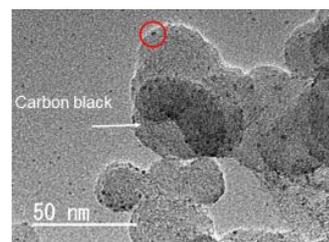


Figure 2. 白金クラスター吸着後のカーボンブラックのTEM像。

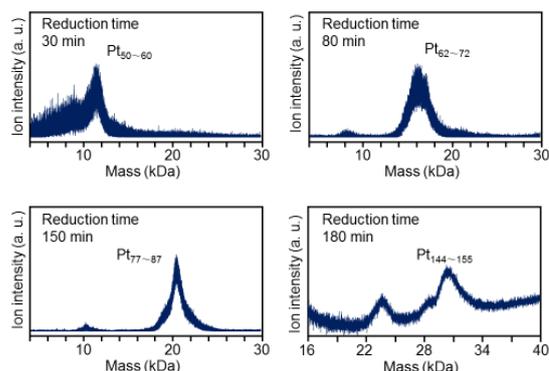


Figure 3. カーボンブラック上の白金クラスターのMALDI質量スペクトル。

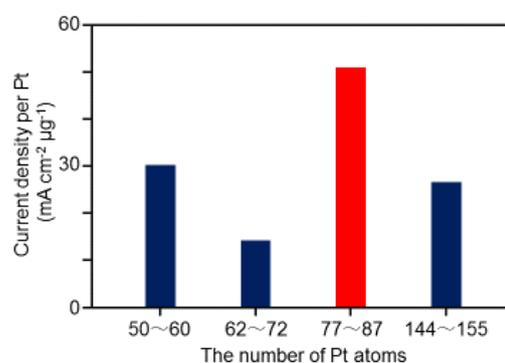


Figure 4. 活性化支配電流密度。

1P084

層状粘土鉱物を吸着媒とした保護剤を含まない銅ナノ粒子の合成  
(中大・理工) ○宮川雅矢、澁澤朱音、前田夏穂、田中秀樹

Synthesis of copper nanoparticles  
adsorbed on layered clay minerals without capping agents  
(Chuo Univ. Faculty of Sci. and Eng.)

○Masaya Miyagawa, Akane Shibusawa, Kaho Maeda, Hideki Tanaka

**【序】** Pt や Au のナノ粒子は高い触媒活性を示すが希少な金属であるため、最近では代替として Cu が注目されている。しかし、一般に Cu ナノ粒子は酸素耐性が低く、大気下では表面が酸化されて Cu<sub>2</sub>O とのコアシェル構造を形成する[1]。これまでに、保護剤に着目して大気下で安定な Cu ナノ粒子の合成が試みられてきたが[2]、保護剤は Cu ナノ粒子の触媒活性を低下させる可能性がある。大気下での安定性と高い触媒活性の両立について、我々はガスバリア性を有する吸着媒上に Cu ナノ粒子を合成できれば、保護剤を含まずに高い酸素耐性を Cu ナノ粒子に付与できると考えられる。そこで、高いガスバリア性が特徴的な層状粘土鉱物を用いて検討をすることにした。

層状粘土鉱物は代表的な無機層状物質で、Si-O または Al-O 骨格が二次元方向に広がった厚さ約 1 nm の超薄層（ナノシート）が積層している。中でも、サポナイト（Sapo）、モンモリロナイトに代表されるスメクタイト族では層電荷が負であり、水中で剥離して金属イオンを容易に吸着する。一方で、カオリン族のカオリナイト（KL）は水中で剥離せず、層電荷をもたないため金属イオンを吸着しづらい。このような粘土の種類の違いは、Cu<sup>2+</sup>を還元して得られる Cu ナノ粒子の粒径や形状に影響すると予想されるが、粘土を用いた金属ナノ粒子の合成例はほとんどなく、したがってそのような比較検討はこれまでに報告されていない。本研究では Sapo と KL を用いて Cu ナノ粒子を合成し、粘土の種類の違いが Cu ナノ粒子の形態に与える影響を調べた。また、得られたナノ複合体（Cu-Sapo, Cu-KL）の保護剤の有無と酸化耐性を評価した。

**【実験】** 酢酸銅水溶液にエタノール、カオリナイト（日本粘土学会参考試料, JCSS-1101）を加え、紫外光を照射して Cu-KL を得た。合成サポナイト（日本粘土学会参考試料, JCSS-3501）を水に分散させ、酢酸銅水溶液、エタノールを加え、紫外光を照射して Cu-Sapo を得た。Cu ナノ粒子の表面プラズモン共鳴（SPR）は紫外可視分光法（UV-vis）、形状と粒径は走査型電子顕微鏡（SEM）または走査型透過電子顕微鏡（STEM）、酸化状態は X 線回折法（XRD）と X 線光電子分光法（XPS）、保護剤の有無は赤外分光法（IR）で明らかにした。XPS バンドのフィッティング解析には 30% の Gaussian と 70% の Lorentzian 混合関数（GL 関数）を用いた。

**【結果と考察】** 紫外光を照射すると、Cu-Sapo は赤褐色、Cu-KL は暗い赤褐色を呈した。光照

射後の試料を静置すると Cu-KL はすみやかに二層に分離した。このとき、沈殿物のみが色を呈し、上澄みは無色透明だった。KL は水中で分散しないため、沈殿した粘土上に Cu ナノ粒子が生成していることが示唆された。照射後の懸濁液の UV-vis 消光スペクトルを Fig. 1 に示す。Cu-Sapo では 565 nm に、Cu-KL では 596 nm に Cu ナノ粒子の SPR に由来する吸収バンドが現れた。前者は球状の Cu ナノ粒子に特徴的な波長だった。一方で、後者はそれよりも長波長側に現れ、Cu ナノディスクに関する既報[3]と類似したため、KL ではディスク状の Cu ナノ粒子が生成していることが示唆された。SEM, STEM 観察から、Sapo では約 15 nm の球状 Cu ナノ粒子が、KL では約 80 nm のディスク状 Cu ナノ粒子が生成したことが確認できた。粘土の種類によって Cu ナノ粒子の粒径、形状が異なった理由について、前者では吸着によって粒子成長が抑えられる状態で  $\text{Cu}^{2+}$  が還元された一方で、後者では  $\text{Cu}^{2+}$  の還元反応が溶液中で起こり、さらにそこで結晶核が生成、成長した後に KL に吸着したことが考えられる。

Cu-Sapo と Cu-KL の XRD パターンを Fig. 2 に示す。どちらも、 $43.3^\circ$  と  $50.7^\circ$  にそれぞれ Cu の (111), (200) 面に帰属されるピークが現れた。 $36.4^\circ$  に現れる  $\text{Cu}_2\text{O}$  の (111) 面のピークは見られなかったため、酸化物を含まない Cu ナノ粒子が得られたことがわかった。特に、Cu-KL は空気中に放置しても、月単位でまったく酸化されなかった。調製直後と 1 ヶ月後の Cu-KL の XPS スペクトルを Fig. 3 に示す。 $932.2 \text{ eV}$  に現れた Cu  $2p_{3/2}$  のピークは、どちらも一つの GL 関数で再現できたことから、Cu-KL ではアモルファスな酸化物も生成していないこと、粉末試料を空気中に放置してもまったく酸化されないことがわかった。さらに、Cu-KL と Cu-Sapo の IR スペクトルはそれぞれ KL, Sapo のそれとよく一致し、特に酢酸イオンの C=O 伸縮振動に由来する吸収バンドは見られなかったことから、Cu ナノ粒子は保護剤なしで粘土に吸着していることがわかった。

【引用文献】 [1] N. Nishida, A. Miyamoto, T. Tsukuda, H. Tanaka, Chem. Lett., 2013, 42, 168.  
 [2] N. Nishida, M. Miyashita, N. Hashimoto, H. Murayama, H. Tanaka, Eur. Phys. J. D, 2011, 63, 307.  
 [3] M. Schwind, S. Hosseinpour, C. Langhammer, I. Zorić, C. Leygraf and B. Kasemo, J. Electrochem. Soc., 2013, 160, C487.

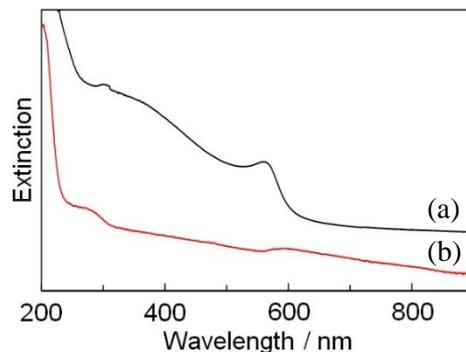


Fig. 1. (a) Cu-Sapo と (b) Cu-KL の UV-vis 消光スペクトル.

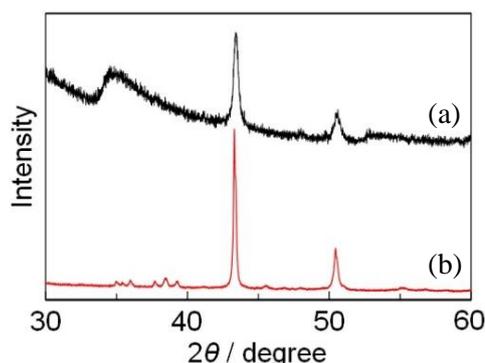


Fig. 2. (a) Cu-Sapo と (b) Cu-KL の XRD パターン.

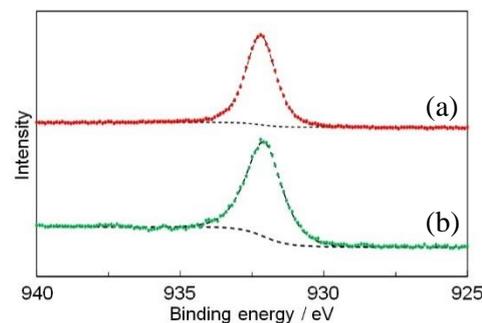


Fig. 3. Cu-KL の XPS スペクトル：(a)調製直後、(b) 1 ヶ月後.

## ホウ素集積 dendrimer による還元カプセルの構築

(東工大化生研) ○神戸 徹也, 今岡 享稔, 山元 公寿

Synthesis of reducing capsules based on boron-assembled dendrimers  
(Laboratory for Chemistry and Life Science, Tokyo Institute of Technology)

○Tetsuya Kambe, Takane Imaoka, Kimihisa Yamamoto

【序論】 dendrimer は単一成分からなる樹状高分子であり、内部空間にゲスト分子を取り込むカプセル特性を有する。特に側鎖への金属集積を利用したナノ粒子構築は粒径分散を抑制できることから注目されている。

我々が開発したフェニルアゾメチン dendrimer は、中心に向け電子密度勾配が高くなる樹状高分子であり、内層から順に金属塩の集積が可能である。<sup>[1]</sup> この内層からの段階的集積挙動を利用することで、構成原子数を精密に制御した金属クラスターを合成できることを見出した。<sup>[2,3]</sup> しかしながらこの手法で合成できるクラスターは dendrimer への錯形成能が必須であり、バリエーション構築の障壁となっていた。

本研究では還元剤である  $\text{BH}_3$  を dendrimer に集積させることで還元 dendrimer の構築を行った。この還元 dendrimer は作用する還元電子数を制御できるため、金属種によらず構成個数を規定した金属クラスターの構築が期待できる。(Figure 1)

【実験】テトラフェニルメタンコアのフェニルアゾメチン dendrimer (DPAG1, G2 and G4) に対し、4 等量の  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  を加え dendrimer に錯形成させた。(Figure 2) 最内層イミンへの錯形成を UV-vis,  $^1\text{H NMR}$  タイトレーション、マスペクトルにより確認した。

4 等量の  $\text{BH}_3$  を集積させた DPAG4 に対し、 $\text{AgCl}$  および  $\text{PtCl}_4$  を作用させることでクラス

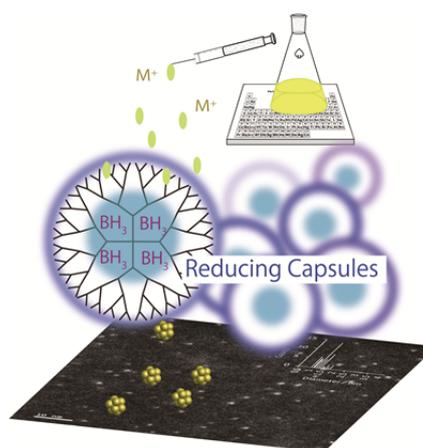


Figure 1. Cluster fabrication via RTDPAG4.

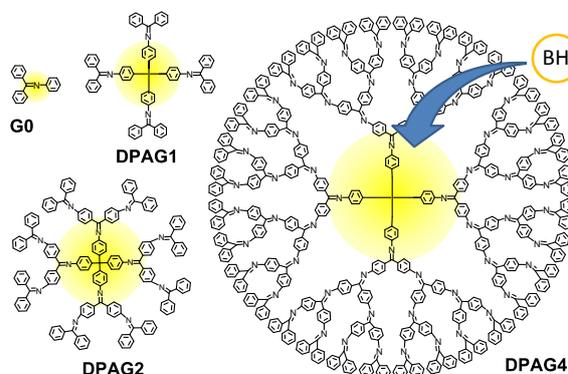


Figure 2. Introduction of  $\text{BH}_3$  units into the DPAs.

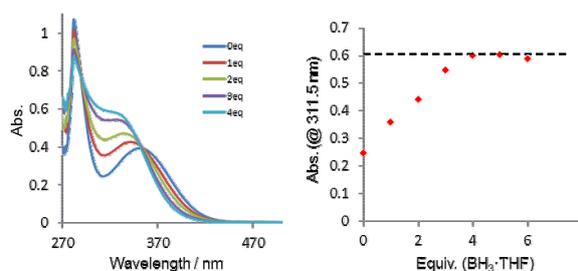


Figure 3. (a) UV-Vis absorption spectral change in DPAG1 during the addition of  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ . (b) The absorption plots at 311.5 nm in (a).

ター構築を行った。 dendリマー内に集積された4分子のBH<sub>3</sub>は24電子還元剤として働くことが期待される。AgClおよびPtCl<sub>4</sub>との反応によるクラスター構築を検討した。得られたクラスターは走査透過型電子顕微鏡で観察し、粒径と分散を測定した。

【結果と考察】DPAG1溶液にBH<sub>3</sub>·THF溶液を滴下し紫外可視吸収スペクトル変化を観察した。この変化は4等量で飽和した。(Figure 3) また、<sup>1</sup>H NMRにより追従したところ、最外層オルト位<sup>1</sup>Hの高磁場側へのシフトが観測された。このシフトはホウ素の配位によるDPAG1の電子供与を阻害したためと考えられる。さらにESI-Tof MSスペクトルにより、[4BH<sub>3</sub>@DPAG1-H]<sup>+</sup>に相当するピークが観測された。上記内容により、DPAG1へのBH<sub>3</sub>の精密な配位集積が明らかとなった。この集積挙動はDPAG2およびG4でも同様に観測された。(Figure 4) BH<sub>3</sub>の錯形成定数はBF<sub>3</sub>と比較して弱いことが分かった。

4等量のBH<sub>3</sub>を集積させたDPAG4 (4BH<sub>3</sub>@DPAG4)はBH<sub>3</sub>の還元特性に基づく24電子の還元能を有している。従って、反応させる金属の価数に従ったクラスター個数の制御が期待できる。そこでAg(I)であるAgCl、およびPt(IV)であるPtCl<sub>4</sub>との反応を検討した。反応後のサンプルをTEMグリッドに担持して観測した結果、いずれもクラスターを生成していることが分かった。それぞれの粒径は1.2 ± 0.2 nm, 0.67 ± 0.14 nmとなり、Ag<sub>24</sub>およびPt<sub>6</sub>クラスターとして妥当なサイズであることが分かった。(Figure 5)

#### 【参考文献】

- [1] K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature*, **415**, 509 (2002).  
 [2] K. Takanashi, A. Fujii, R. Nakajima, H. Chiba, M. Higuchi, Y. Einaga, K. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 1563 (2007).  
 [3] K. Yamamoto, T. Imaoka *Acc. Chem. Res.*, **47**, 1127 (2014).

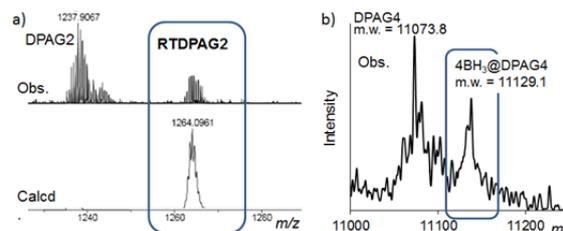


Figure 4. (a) ESI-Tof MS spectra of 4BH<sub>3</sub>@DPAG2. (b) A MALDI MS spectrum for 4BH<sub>3</sub>@DPAG4.

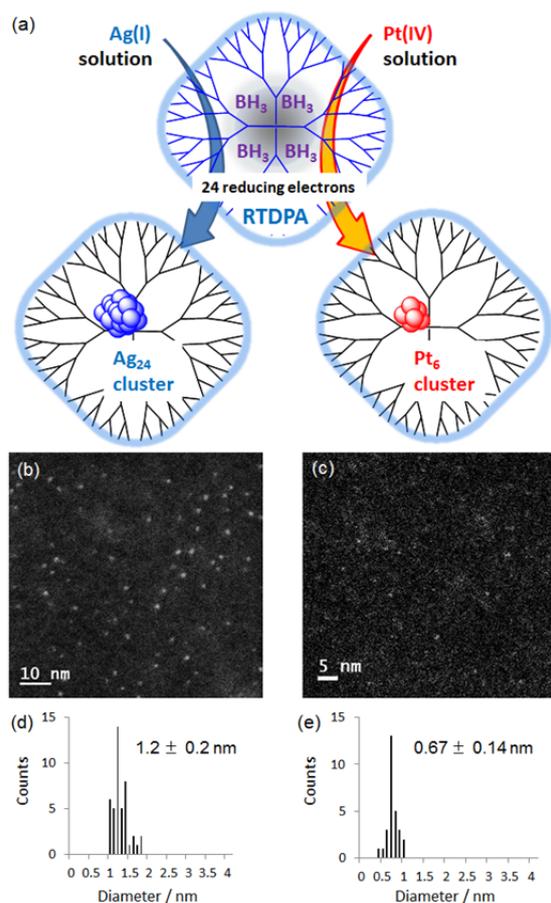


Figure 5. (a) Illustration of cluster fabrication process using RTDPAs with 24 reducing electrons. STEM images and size dispersions of (b, d) Ag<sub>24</sub> and (c, e) Pt<sub>6</sub>.

配位高分子を原料とした  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤの合成(北大理<sup>1</sup>, 北大院総化<sup>2</sup>, 北大院理<sup>3</sup>) ○田島信哉<sup>1</sup>, 黒島佳希<sup>2</sup>, 平井健二<sup>3</sup>, 佐田和己<sup>3</sup>

## Zn-doped CdS nanowires derived from coordination polymers

(Faculty Sci., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>; Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>; Dept. Chem., Hokkaido Univ.<sup>3</sup>)○Shinya Tajima<sup>1</sup>, Yoshiki Kuroshima<sup>2</sup>, Kenji Hirai<sup>3</sup>, Kazuki Sada<sup>3</sup>

## 【序】

近年、配位高分子 (CP) を前駆体とした金属化合物の合成法に注目が集まっている。特に、CP ナノ粒子を嫌気下で焼成することで、CP の形状を維持した金属化合物ナノ粒子の合成が可能であり、高い触媒能を有することが報告されている<sup>[1]</sup>。また、これまでに報告されている CP の多くはカルボン酸系配位子を用いた構造

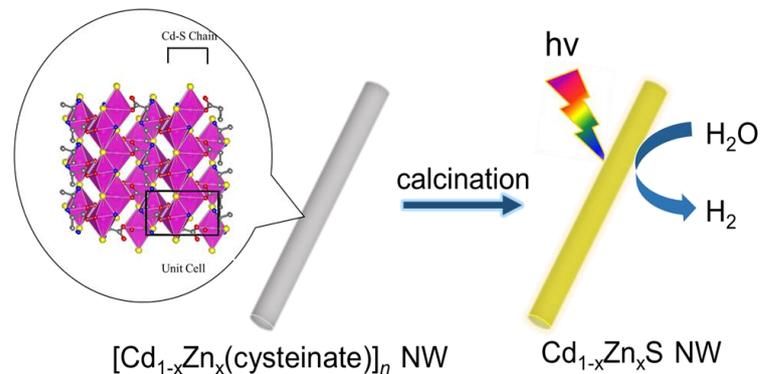


Fig 1. CP の焼成による硫化物ナノワイヤの合成

体であるため、焼成後に得られる化合物は金属酸化物に限定されてきた。本研究では、硫黄配位子を用いた CP ナノワイヤを前駆体とすることで、金属硫化物ナノワイヤの合成法を検討した。特に、CP においては、複数種のイオンを任意の組成で混合することが可能であり、金属化合物の固溶体の合成も容易である<sup>[2]</sup>。 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ と L-システインからなる固溶体 CP ナノワイヤを合成した。この固溶体 CP ナノワイヤを焼成することにより、 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤの合成を行い、光触媒反応への応用を検討した (Fig.1)。

## 【実験】

過塩素酸カドミウム、L-システインの混合水溶液を pH8 に調製し、 $37^\circ\text{C}$  で 4 日間静置することで CP ナノワイヤ $[\text{Cd}(\text{cysteinate})]_n$  を合成した。また、過塩素酸カドミウム、過塩素酸亜鉛、L-システインの混合溶液から固溶体ナノワイヤ ( $[\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{cysteinate})]_n$ ) を合成した。これらのナノワイヤを窒素フロー下  $500^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成した。焼成によって得られた黄色粉末を走査型電子顕微鏡 (SEM) によって観察し、X 線回折 (XRD)、可視紫外吸収スペクトル (UV-Vis)、ICP 測定、窒素ガス吸着測定によって同定を行った。可視光照射下での触媒評価 (水素発生) はガスクロマトグラフィー (GC) によって行った。硫化ナトリウム、亜硫酸ナトリウム水溶液に 50 mg のナノワイヤを加え十分に分散させた後、凍結脱気操作及び窒素バブリングを行った。高圧水銀ランプを用いて 400 nm 以上の可視光を 3 時間照射し、1 時間ごとに GC 測定により  $\text{H}_2$  発生量を定量した。

## 【結果と考察】

$[\text{Cd}(\text{cysteinate})]_n$  ナノワイヤを窒素フロー下  $500^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成することにより黄色の粉末が得ら

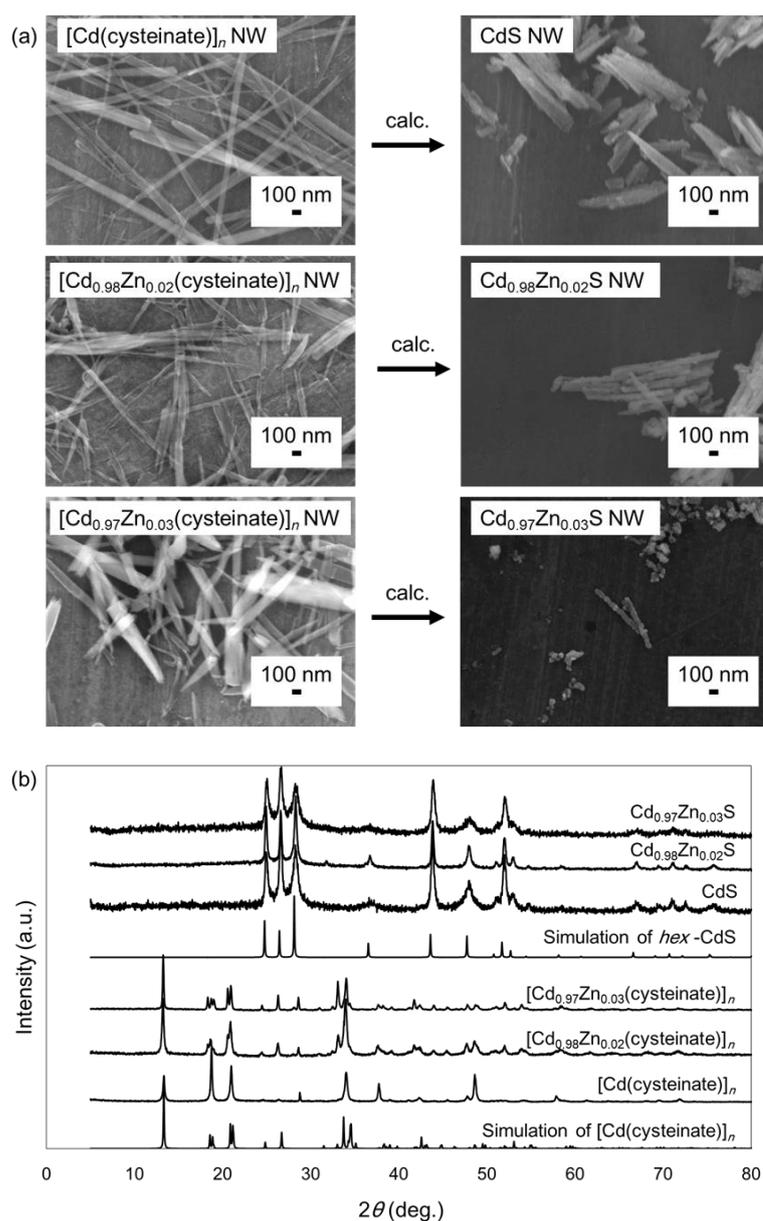
れた。SEM 観察により、焼成後もナノワイヤの形状を維持していることが確認された(Fig. 2a)。XRD 測定により、CdS 由来の回折ピークが観測され、CP ナノワイヤの焼成により CdS ナノワイヤが得られたことが明らかになった(Fig. 2b)。UV-Vis 測定では、可視光領域(500 nm)に CdS 由来の吸収が観測された。

また、CP 合成時に  $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  を混合した固溶体 CP ナノワイヤ ( $[\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{cysteinate})]_n$ ) を焼成することにより、同様に黄色粉末を得た。SEM 観察からは、焼成前後においてナノワイヤが観察された(Fig. 2a)。XRD 測定より、得られた粉末は CdS と同じ結晶構造を有するが、高角側 (ZnS 側) への回折ピークのシフトが確認された(Fig. 2b)。また、ICP 測定より、物質質量比で 2 mol% の  $\text{Zn}^{2+}$  を含んでいることが確認され、 $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$  ナノワイヤが得られたことが明らかとなった。また、UV-vis 吸収スペクトル測定により、 $\text{Zn}^{2+}$  の固溶による吸収帯の短波長シフトが見られた。続いて、 $\text{Cd}_{0.98}\text{Zn}_{0.02}\text{S}$  ナノワイヤの触媒能の評価を試みた。

CP を原料とした CdS ナノワイヤは、通常の液相法で合成した CdS ナノワイヤよりも高い光触媒活性を示した。従来のナノマテリアルの形状制御には有機保護剤が一般に用いられてきたが、表面に存在する有機保護剤が反応基質の接近を阻害し、触媒活性を低下させることが課題となっていた<sup>[3]</sup>。本研究で開発した  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  ナノワイヤはかさ高い保護剤を用いておらず、従来法と比較して高い触媒能を有することが明らかとなった。

#### 【参考文献】

- [1] Lux, L.; Williams, K.; Ma, S. *CrystEngComm*, **2015**, *17*, 10.  
 [2] Furukawa, T.; Horike, S.; Kobayashi, H.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Foo, M. L.; Kubota, Y.; Tanaka, M.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13341.  
 [3] Javadi, M.; Yang, Z.; Veinot, J. G. C. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6101.



**Fig 2.** 焼成前後のナノワイヤの (a) SEM 画像, 及び(b) X線粉末回折パターン.

## 1P087

赤外スペクトルに対するマトリックス効果の計算化学的検討 (3)

(産総研)○伊藤文之

A computational study of matrix effect on infrared spectra of embedded molecules (3)  
(AIST) ○Fumiyuki Ito

【序】マトリックス単離された分子は気相と同様なスペクトルを示す事が知られているが、ホスト-ゲスト相互作用により振動構造が変化する系がいくつか知られており、蟻酸二量体 (FAD) もそのひとつである。我々は FAD の希ガスマトリックスにおける振動スペクトルの変化について、密度汎関数法を用いた計算を行ってきた<sup>1-3)</sup>。本研究では、第一溶媒和圏に限られていた計算を ONIOM 法を用いより大きな系まで拡張して行ったので、その結果について報告する。

### 【モデルと計算手法】

全ての計算は Gaussian09(Rev. A2)を用いて行った。今までの研究結果を踏まえ、FAD は Ar fcc 格子(111)面の 4 置換サイトに存在すると仮定した。最近接の Ar のみ考慮した FAD-Ar<sub>26</sub> クラスタを DFT 計算、第二溶媒和圏の Ar<sub>68</sub> 個の相互作用を MM で扱う ONIOM 法(B971/6-31+G(2d,p):UFF)により、FAD の振動スペクトルに対するホスト-ゲスト効果を算出した。第二溶媒和圏の Ar の座標は固定し、最近接の Ar については拘束条件を解き FAD とともに構造最適化・振動計算を行った。

### 【結果と考察】

第二溶媒和圏まで考慮した FAD-Ar<sub>94</sub> クラスタに対し行った ONIOM 計算の結果から、以下の事が明らかになった。

(1) ホスト-ゲスト効果による振動数シフト (マトリックスシフト) は、ほぼ最近接 Ar の効果のみで、第二溶媒和圏の寄与は無視できる。

(2) 第一溶媒和圏の Ar の座標を最適化すると、Ar 原子は再配列し (図 1) マトリックスシフトは減少して実測値に近づく (図 2)。この傾向は FAD の面外振動 (out-of-plane bending) に対し特に顕著だった。また、Ar の再配列により FAD の重心からの Ar の動径分布は狭くなることがわかった。

第 2 溶媒和圏以遠の Ar の効果を検討するため、FAD のみ DFT・全ての Ar 原子を MM で扱う ONIOM 計算を、Ar fcc の単位格子の 6×6×6 構造まで行った (図 3)。それによると、第二溶媒和圏以遠の Ar の座標を最適化しても振動スペクトルに影響は無いことがわかる。比較のため、Ar を連続誘電体として扱った PCM 計算の結果も示してあるが、Ar の溶媒和の効果はどの振動モードに対しても小さい低波数シフトを示し、傾向が全く異なる事がわかった。詳細は当日発表する。

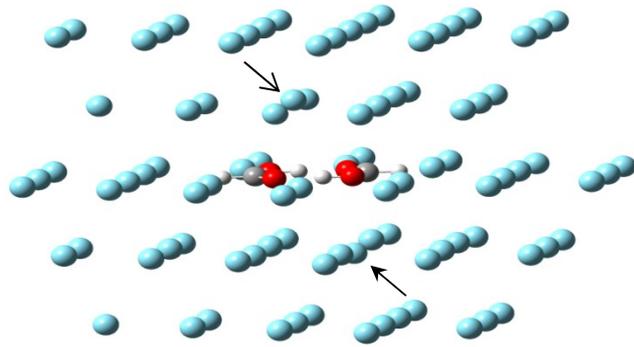


図 1

FAD-Ar<sub>94</sub> において、第一溶媒和圏の Ar を ONIOM 法で構造最適化したもの。面外の Ar の乱れ (↓) がわかる。

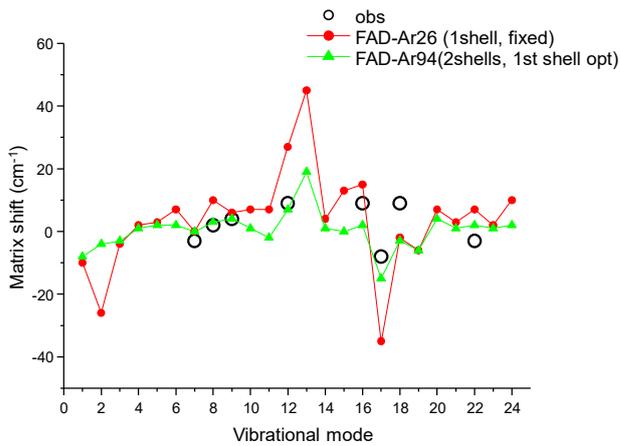


図 2

ONIOM 法によるマトリックスシフトの計算値と実測の比較

ONIOM(B971/6-31+G(2d,p):UFF)

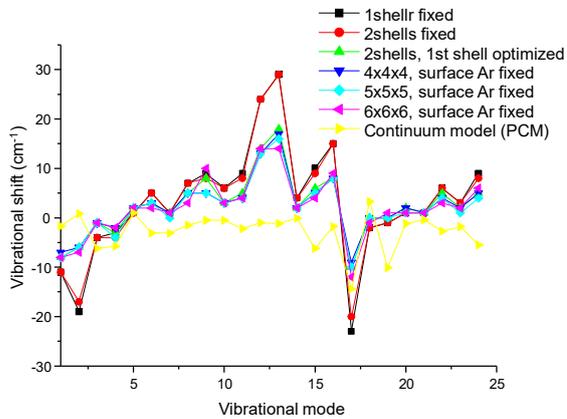


図 3

マトリックスシフトの溶媒和圏の大きさに対する依存性。

【参考】 1) 伊藤文之、第一回分子科学討論会、2P118(2007). 2) 伊藤文之、日本化学会第 92 春季年会、2A1-46(2012). 3) F. Ito, J. Chem. Phys. 133, 214502(2010).

1P088

有機ナノ結晶における励起状態ダイナミクスの理論研究

(筑波大学計算科学研究センター) ○鬼頭-西岡 宏任, 重田 育照

Theoretical Study on Excitation Dynamics in Organic Nano Crystal

(Center for Computational Science, University of Tsukuba)

○Hiroataka Kitoh-Nishioka, Yasuteru Shigeta

[序]

有機ナノ結晶はバルク分子性結晶とは異なった光・電子物性を示すことから、新規材料としての応用が期待されている。最近の単一分子分光技術の発展により、有機ナノ結晶が示す吸収・蛍光スペクトルのサイズ・形状効果を高精度で観測できるようになってきた[1]。無機半導体ナノ粒子(量子ドット)の光学特性のサイズ効果は、「量子閉じ込め」機構により説明されるが、弱い分子間力による有機分子の集合体である有機ナノ粒子にはこの機構が当てはまらない。そこで、熱揺らぎや界面の影響を強く受けることで生じる「構造閉じ込め」という新しい概念が実験的に提案されている[1]が、この機構を検証した理論研究は無く、その実態も不明なところが多い。

本研究では、実験的に良く調べられているペリレンナノ結晶を対象として、古典分子動力学(MD)シミュレーション、量子化学計算、kinetic Monte Carlo 法などを組み合わせることで励起状態ダイナミクスシミュレーションを実行し、その光物性[1,2]に「構造閉じ込め」機構がどのように働いているかを明らかにすることを目指した。

[分子動力学シミュレーション]

ペリレンナノ結晶の界面構造緩和や熱構造揺らぎを再現するために、 $\alpha$ -ペリレンバルク結晶構造から  $5 \times 5 \times 5$  スーパーセルを取り出し、水中での古典 MD シミュレーションを行った。筑波大計算科学研究センターの HA-PACS 上で GPU 版 GROMACS を使い、300K、1 気圧の NPT シミュレーションを 220ns 実行した後に得られた構造(緑色)をバルク結晶(青色)に重ね合わせたものが図 1(a)である。界面では大きな構造緩和が起こっている一方、内部ではバルク結晶と良く重なっている。図 1(b)は、ナノ結晶内部のペリレン( $3 \times 3 \times 3$  スーパーセルに対応)について、バルク結晶に対する RMSD を 140ns から 220ns まで計算した結果で、約  $0.65 \text{ \AA}$  を中心に安定して揺らいでいることが分かる。

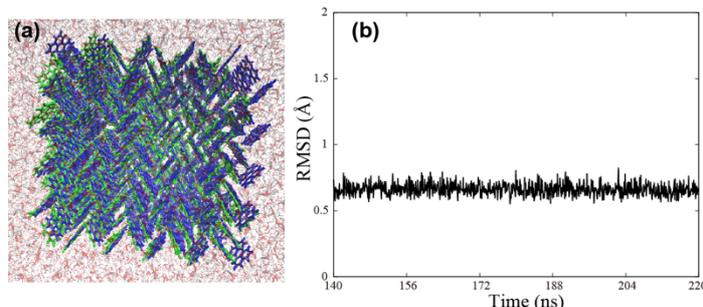


図 1(a)ナノ結晶(緑)の MD スナップショット(NPT、 $t=220\text{ns}$ )とバルク結晶(青色)の重ね合わせ。(b)ナノ結晶内部構造のバルク結晶に対する RMSD

## [励起子相互作用計算]

MDシミュレーションで観測された界面や内部の構造の乱れが励起状態ダイナミクスに与える影響を調べるためには、MD スナップショットに対して量子化学計算を実行し、励起子サイトエネルギー、励起子間相互作用、励起子・格子相互作用などのパラメータを求める必要がある。そこでまず、ペリレンバルク結晶に対する励起子相互作用計算を例に、有機ナノ結晶に適用する理論手法を説明する。

バルクのペリレン結晶はユニットセル当たり4つのペリレン分子を持ち、図2(a)のように二量体になっている。光吸収直後の自由偏在励起子状態から、自分の作り出した構造の歪みによって局在励起子状態(自己束縛励起子、エキシマー)へトラップされて蛍光を出す。ナノ結晶では、このエキシマー蛍光にサイズ・形状効果が現れる。そこでまず、 $C_i$ 対称性を持つこの二量体を結晶構造から取り出し、時間依存密度汎関数法(TD-LC-BLYP/6-31G(d))計算を実行した。この二量体はH会合体のため、フレンケル(FE)励起子分裂した低エネルギー側は光学遷移禁制、高エネルギー側は遷移許容になる。電荷移動(CT)励起子の影響も考慮するため、遷移原子電荷を参照値としてTD-DFT計算から得られたS4までの励起エネルギー(表1)を透熱基底表示にユニタリー変換[3]することで、FE型/CT型励起子間相互作用を求めた(図2(b))。FE-CTエネルギーギャップは0.157eVと小さく、FE-CT相互作用は0.122 eVと大きいため、S1状態で約10%、S2状態で約44%CT状態が混成していることが分かった。

表 1 バルク結晶二量体に対する垂直励起エネルギー

State	$\Gamma$	E(eV)	$f_{osc}$
S1	Ag	3.092	0.0000
S2	Au	3.246	0.4912
S3	Ag	3.442	0.0000
S4	Au	3.528	0.1587

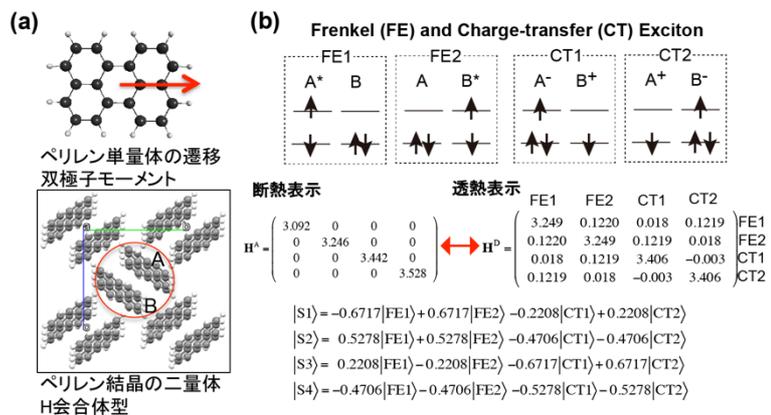


図 2(a)ペリレンバルク結晶(b)垂直励起エネルギーのユニタリー変換から得られた励起子相互作用(eV)

ペリレン結晶の光物性の解析では、上述したように FE-CT 混成を正しく考慮する必要がある。講演では、ナノ結晶の内部や界面に対してこの励起子相互作用計算を行い、励起状態ダイナミクスがバルク結晶と比べてどのように変化するかを報告する。

[文献]

1. T. Asahi, et al. *Acc. Chem.* **41**, 1790-1798 (2008).
2. (a)T. Seko et al. *Chem. Phys. Lett.* **291**, 438-444 (1998). (b) H. Kasai, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L221-L223 (1996). (c) H. Oikawa, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L111-L113 (2003). (d)H. Ishino, et al. *Phys. Rev. B* **84**, 041303 (2011).
3. J. Arago and A. Troisi *J. Chem. Phys.* **142**, 164107 (2015).

## 熱電変換特性の向上に寄与するナノワイヤ材料設計

(京大国際センター, エジプト日本科技大)

○中村 康一

定常状態での半導体キャリア速度分布関数はボルツマン輸送方程式から緩和時間を用いて導出でき、ゼーベック係数や熱伝導率のキャリア拡散由来成分などの熱電変換特性を表す指標が表現される。これらは状態密度 (DOS)  $g(\varepsilon)$  を用いて露わに表現され、例えば温度  $T$  におけるゼーベック係数  $S$  は

$$S = -(1/eT) \left[ \left( \int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) \varepsilon v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon / \int g(\varepsilon) \tau(\varepsilon) v^2(\varepsilon) (df_0/d\varepsilon) d\varepsilon \right) - \varepsilon_F \right]$$

として導出できる<sup>[1,2]</sup>。ただし積分区間はキャリア電子またはホールが占有しているエネルギー領域とする。キャリア速度の2乗  $v^2(\varepsilon)$ 、フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  およびフェルミディラック分布  $f_0$  は第一原理バンド計算から導出でき、緩和時間  $\tau(\varepsilon)$  はエネルギーの冪関数として取り扱うことによって、ゼーベック係数を *ab initio* に予測することができる<sup>[3]</sup>。

このように熱電変換特性を表す指標は DOS と密接に関連するが、三次元系において伝導帯の谷の周辺のバンドエネルギー面が回転楕円体で表現できる場合、フェルミ面近傍での三次元での伝導帯 DOS および典型的な閉じ込め効果によって得られる低次元系での伝導帯 DOS は、縮退する谷の数  $N$ 、次元  $D$  に応じた定数  $g_D$ 、量子井戸の深さ  $a$ 、主方向に対する有効質量の幾何平均  $m_d$ 、谷底のエネルギー  $\varepsilon_0$  を用いて

$$g(\varepsilon) = (N/g_D a^{3-D}) \left( 2m_d/\hbar^2 \right)^{D/2} (\varepsilon - \varepsilon_0)^{D/2-1}$$

と表現できるので<sup>[1]</sup>、次元に応じて  $g(\varepsilon)$  の形状は大きく異なり、材料の低次元化による DOS の変化が熱電変換特性の向上に大きく寄与することが知られている<sup>[4]</sup>。実際にその影響は相当に大きいですが、通常材料系ではエネルギー準位の数が多く、二次元の場合に見られる階段関数状の  $g(\varepsilon)$  は小刻みに増加して三次元での関数曲線とよく似た形となるため (図 1)、ゼーベック係数の *ab initio* シミュレーションでは三次元から

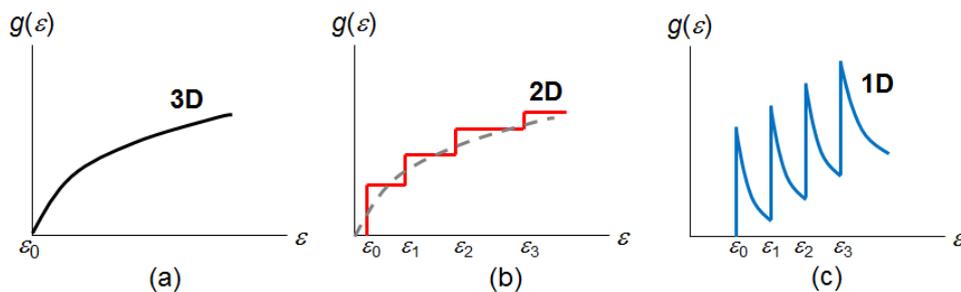


Fig. 1. Density of state for typical (a) 3D, (b) 2D and (c) 1D material systems

二次元への低次元化の効果はほとんど観察できない<sup>[3]</sup>。すなわち、低次元化による熱電変換特性向上をめざすには一次元ナノワイヤを設計する必要があり、本研究ではそのシミュレーションの具体例を示すとともに、より効率的に熱電変換特性を向上させるための DOS 変化をもたらすナノワイヤの条件について考察した。

単結晶シリコンや 3C-SiC の〈001〉方位ナノワイヤでは、バルクやナノシートよりも有意に大きな絶対値のゼーベック係数が得られ (図 2・3)、異なる DOS 形状を与える一次元への低次元化の効果が明確に発現することが示された<sup>[5]</sup>。さらに 200K 以下の低温領域で高い熱電変換特性を与えることが知られている Bi-Sb 系について三方晶結晶を切り出したナノワイヤモデルを導入し (図 4)、その表面構造や組成比の違いが DOS 形状やゼーベック係数のシミュレーション値、フォノン特性、熱伝導率等に及ぼす影響を解析した。詳細は当日に発表する。

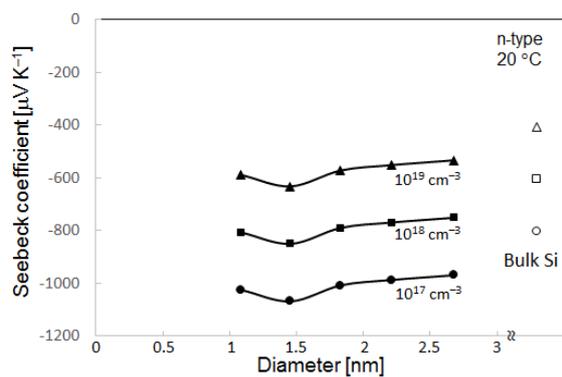


Fig. 2. Wire diameter dependence of Seebeck coefficient for n-type Si<001> nanowire models at 20°C, where the scattering constant is 0. Circle, square, and triangle plots respectively mean the carrier concentration of  $1 \times 10^{17}$ ,  $1 \times 10^{18}$ , and  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

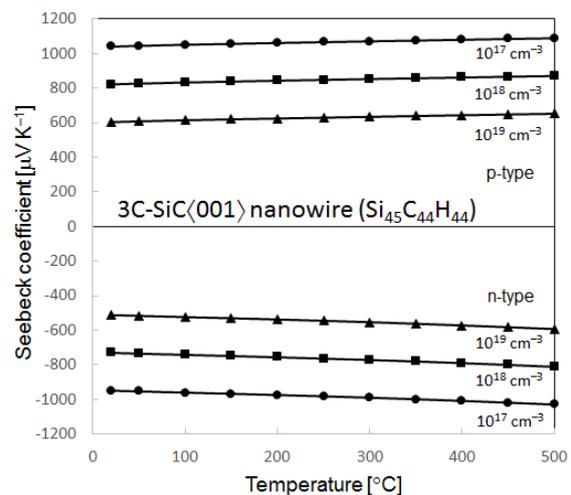


Fig. 3. Temperature and concentration dependences of Seebeck coefficients for 3C-SiC<001> ( $\text{Si}_{45}\text{C}_{44}\text{H}_{44}$ ) nanowire models, where the scattering constant is 0.

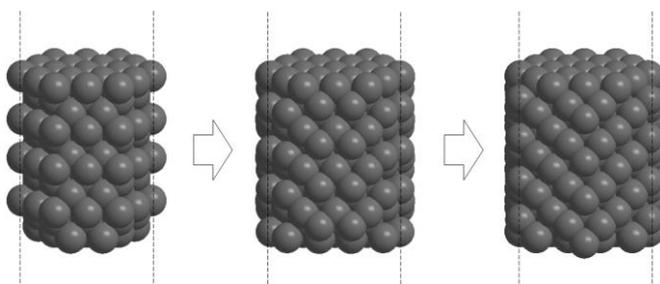


Fig. 4. Surface structures of Bi-Sb nanowire models with about 2 nm diameter for simulation. Atoms in figure correspond to 2 unit cells.

- [1] P. Pichanusakorn and P. Bandaru, *Mater. Sci. Eng. R* **67**, 19 (2010).
- [2] M. Lundstrom, *Fundamentals of Carrier Transport* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
- [3] K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 06GJ07 (2016).
- [4] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727; 16631 (1993).
- [5] K. Nakamura, 8th Int. Conf. on Mater. Struct. & Micromech. of Fracture (Brno, 2016).

1P090

カーボンナノチューブ内部空間におけるジメチル  
アミノニトロスチルベンの配向に関する密度汎関  
数法計算 (京工織大) 山本航、湯村尚史、若杉隆

Density functional theory calculations of on orientation of  
dimethylaminonitrostilbene inside carbon nanotubes

(Kyoto Institute of Technology) Wataru Yamamoto, Takashi Yumura,  
Takashi Wakasugi

[緒言] カーボンナノチューブはグラフェンシートを円筒状にした材料で、直径数ナノメートル程度の細孔を有する。このナノ細孔にはさまざまな分子を詰め込むことが可能であり、この性質を利用してチューブ内部に様々な機能を付与することが期待される[1]。その一例として、チューブ内部に *p,p'*-dimethylaminonitrostilbene (DANS) を取り込んだという実験報告[2] が挙げられる。DANS 分子は共役分子の末端にジメチルアミノ基とニトロ基が存在するため分極を有する。このため DANS 分子は二次の非線形光学特性を有する。さらに、この分子をチューブ内部に一系列に配列させることによる非線形光学特性の増強が観察されている。この知見は一次元の制限された空間を利用して分子の機能の最大化に成功した例である。しかし DANS 分子がチューブ内部でどのように配向しているかなどの知見が得られていないのが現状である。そこで、本研究ではチューブのナノ空間内部に存在する DANS 分子集合体の配置を調べるため密度汎関数法 (DFT) 計算を行った。

[計算方法] チューブホストと DANS ゲストには弱い  $\pi$ - $\pi$  相互作用が働くものと考えられる。従って、遠距離力を考慮した DFT 計算(B97D)[3]を実行することで、 $n$  個 ( $1 \leq n \leq 3$ ) の DANS 分子のチューブ内部での挙動に関する知見を得た。チューブホストとして 8.5~14.1 Å の直径を持つ有限長水素終端アームチェア( $m,m$ )チューブを考えた( $m=6\sim 10$ )。  $n$  個の DANS 分子を内包したチューブの構造( $n \times \text{DANS} @ (m,m)$ )の最適化には、基底関数として DANS 部分には 6-31++G\*\* 基底、チューブ部分には 6-31G\*\* 基底を使用した。

本研究では  $n \times \text{DANS} @ (m,m)$ 最適化構造における安定化エネルギー ( $E_{\text{stabilize}}$ ) を以下の式で見積もった。

$$E_{\text{stabilize}}(n \times \text{DANS} @ (m,m)) = E(n \times \text{DANS} @ (m,m)) - (E((m,m)) + n \times E(\text{DANS}))$$

さらに、 $n$  個の DANS 分子がチューブに内包される際の配置の安定性に関する知見を得るため、以下のように  $\Delta E$  を定義した。

$$\Delta E = E_{\text{stabilize}}(n \times \text{DANS} @ (m,m)) - n \times E_{\text{stabilize}}(1 \times \text{DANS} @ (m,m))$$

負の  $\Delta E$  値は、一系列に  $n$  個の DANS 分子が並ぶ一列配置よりも  $n$  個が互いに積層した  $n$  列配置の方が安定化することを示している。また、エネルギー的に安定な配置の二次の非線形光学特性における超分極率  $\beta$  は振動子強度  $f$  の二乗に比例するため、 $f$  および吸収波長  $\lambda$  を時間依存密度汎関数法計算 (TD-DFT) により算出した。

[結果・考察] DANS 一分子または二分子がチューブに内包されたホスト-ゲスト構造の  $E_{\text{stabilize}}$  を算出したところ、すべての構造で負の値をとった。この結果は、このホスト-ゲスト材料がエネルギー的に安定であることを示唆している。さらに、 $E_{\text{stabilize}}$  はチューブ直径に依存することがわかった。 $|E_{\text{stabilize}}|$  が最大化するチューブは、一分子内包の場合は (7,7) チューブ、二分子内包の場合は (8,8) チューブであった。この構造でのホスト-ゲスト間の炭素原子間距離は 3.8 Å 程で、2×DANS@(8,8) の場合ではさらに、ゲスト同士の炭素原子間は 3.9 Å 程と近接していた。これらの原子間隔は、ホスト-ゲストおよびゲスト-ゲスト間に有効な安定化相互作用が働く距離に相当する。

次に  $\Delta E$  を算出し DANS 分子がチューブ内部でどのように配置するかを予測した。その結果、 $m=6,7$  の場合では一列配置が、 $m=8,9$  の場合では二列配置が、 $m=10$  の場合では三列配置がエネルギー的に安定であることがわかった。これらの最適化構造の典型例を図 1 に示す。以上の計算結果は、チューブ内部での DANS の配置を決定するうえで、チューブ直径が重要な役割を演じることを示唆している。実際、チューブの内部空間にある程度余裕がある場合、チューブホストと DANS ゲストとの安定化エネルギーを最大にするようにゲストを配置するものの、内部空間に余裕がない場合、ホストとゲストとの相互作用と隣接するゲストとの鎖間相互作用のバランスでゲストの配置が決定されるものと考えられる。

以上の結果を踏まえ、エネルギー的に安定な  $n \times \text{DANS}@(m,m)$  構造の分子配置における TD-DFT 計算を行った。その結果、一分子の場合と比較して一列に  $n$  個の分子が並ぶ配置の振動子強度  $f$  値はほぼ  $n$  倍になることがわかった。この時、吸収波長  $\lambda$  の変化は見られなかった。一方、 $n \times \text{DANS}@(m,m)$  構造の分子配置の  $f$  値は、一分子の時と比べ 0.9 $n$  倍程度大きくなった。この場合の吸収波長は短波長側シフトすることがわかった。つまり、DANS 分子のチューブ内部での配置が光学特性に影響することが示唆される。以上の知見から、チューブ内部の DANS 分子の光学特性の制御においてチューブ直径が重要になることが予測される。

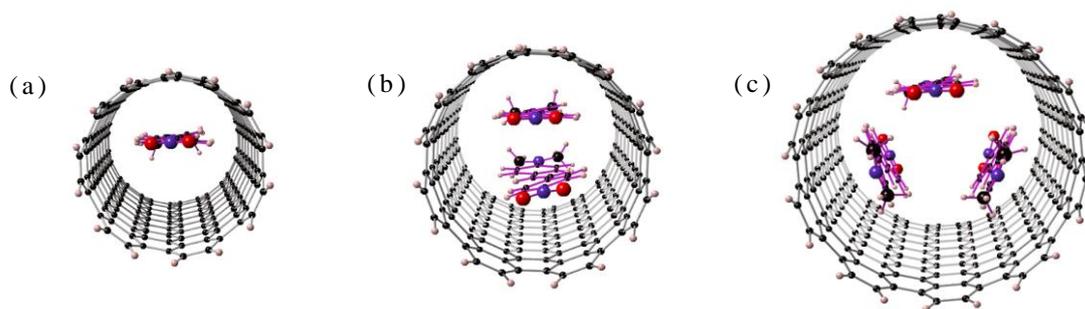


図 1. 最も顕著  $E_{\text{stabilize}}$  値を有する構造. (a)  $1 \times \text{DANS}@(7,7)$ , (b)  $2 \times \text{DANS}@(8,8)$ , および (c)  $3 \times \text{DANS}@(10,10)$ .

#### [参考文献]

- [1] (a) Yamashita, H.; Yumura, T. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9681. (b) Yumura, T.; Yamashita, H. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5510.  
 [2] Cambré, S. et al., *Nature Nanotech.* **2014**, *10*, 248.  
 [3] (a) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787 (b) Grimme, S. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 03108.

## ホタルルシフェリン酸化反応経路の理論的研究

(東大物性研<sup>1</sup>、名大院・情報科学<sup>2</sup>) ○樋山みやび<sup>1</sup>、秋山英文<sup>1</sup>、古賀伸明<sup>2</sup>

## Theoretical study for oxidation reaction of firefly luciferin

(1ISSP, Univ. Tokyo, 2Nagoya Univ.) ○Miyabi Hiyama<sup>1</sup>, Hidefumi Akiyama<sup>1</sup>, Nobuaki Koga<sup>2</sup>

【序論】ホタル生物発光は、ホタルルシフェラーゼタンパク質中でルシフェリン酸化反応によりおきる化学発光である[1]。この反応はルシフェリンールシフェラーゼ反応と呼ばれている。図1にホタルルシフェリン酸化反応を示す。この反応ではホタルルシフェラーゼタンパク質中でルシフェリンアニオン(LH<sup>-</sup>)がアデノシン三リン酸(ATP)と Mg<sup>2+</sup>の存在下で、ルシフェリルアデノシンリン酸(LH-AMP)中間体を形成し、ジオキセタノンを経由してオキシルシフェリンアニオン(OL<sup>-</sup>)の励起状態が生成する。

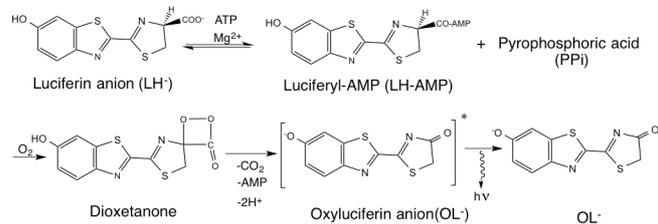


図1：ホタルルシフェリン酸化反応

反応の理解には、初期状態・遷移状態・終状態に関与する化学種の構造変化が重要となる。

ジオキセタノンからケト型オキシルシフェリンアニオン(keto-OL<sup>-</sup>)の励起状態が生成される経路に着目した気相中・タンパク質中のモデル計算が報告されている[2, 3]。これまで発光体の電子励起状態に着目した水溶液中のルシフェリン吸収とオキシルシフェリン光ルミネッセンスの研究[4, 5]から、pH 7付近ではプロトン脱離した共役塩基の存在が報告された。このため、中間体や発光体については複数の候補があり、pHに応じて反応経路が異なる可能性がある。そこで本研究では、LH-AMP・ジオキセタノン・keto-OL<sup>-</sup>およびそれらの共役塩基を考慮することにより、タンパク質内の環境に相当する pH 領域での反応経路を明らかにすることを目的とする。

【計算方法】本研究では、タンパク質の環境として考えられる pH 7-9 を仮定した。図2に keto-OL<sup>-</sup>の生成経路に関与する化学種を示す。LH<sup>-</sup>・LH-AMP・ジオキセタノンのフェノール基からプロトン脱離した共役塩基も考慮した。経路(a)-(d)それぞれの化学種について、密度汎関数(DFT)法および時間依存DFT(TDDFT)法と B3LYP-D3/6-31+G(d, p)を用いて基底(S<sub>0</sub>)状態および OL<sup>-</sup>の第一励起(S<sub>1</sub>)状態の安定構造を求めた。-1 価のジオキセタン中間体の初期構造は Chung らの構造を参考にした。振動解析から pK<sub>a</sub>を求めることにより、共役塩基の相対自由エネルギーを求めた。溶媒効果は連続誘電体モデル(PCM)により取り入れた。電子状態計算には Gaussian09 を用いた。酸素は一重項と三重項があり得るので、LH<sup>-</sup>と一重項酸素(三重項酸素)を含む反応系を R<sub>a</sub><sup>S</sup>(R<sub>a</sub><sup>T</sup>)、と呼ぶことにする。また、LH-AMP と一重項酸素(三重

項酸素) を含む系を  $I_{1a}^S$  ( $I_{1a}^T$ )、LH-AMP の共役塩基と一重項酸素 (三重項酸素) を含む系を  $I_{1b}^S$  ( $I_{1b}^T$ ) と呼ぶ。ジオキセタン中間体の系は  $I_{2a}$ 、その共役塩基の系は  $I_{2b}$  と呼ぶ。生成系は keto-OL<sup>-</sup> の系を  $P_a$ 、その互変異性のエノール型 OL<sup>-</sup> の系を  $P_b$ 、エノレート型 OL<sup>-</sup> を含む系を  $P_c$  と呼ぶ。

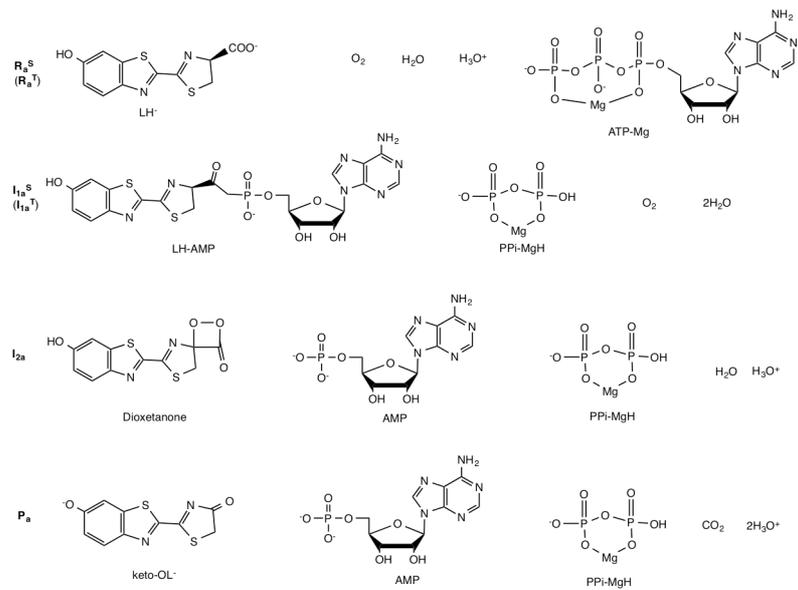


図 2 : keto-OL<sup>-</sup>生成経路に関する化学種

【結果】分散力補正により全エネルギーが低くなるのは、ルシフェリン、ATP-Mg、PPI-MgH、Oxy、AMP、LH-AMP であることがわかった。特に、ATP-Mg (-0.058au) と LH-AMP (-0.09au) は、それぞれ 1.6eV と 2.4eV ほど安定化するため、分散力補正の影響は大きいと言える。LH-AMP 中間体は収束が遅く、分散力補正を入れない計算では、ベンゾチアゾール環とアデニル環がずれた構造になる。分散力補正により、ベンゾチアゾール環とアデニル環が向かい合わせの構造が得られる。

図 3 に化学種の全エネルギーに対する反応経路のエネルギープロファイルを示す。図 3 より、 $I_{1a}$  はとても安定であることがわかった。タンパク質など外的環境が無ければオキシルルシフェリン生成反応はおきにくいということになる。これは、実験的に「ルシフェリン化学ルミネッセンスおきにくい」という結果[6]と一致した。

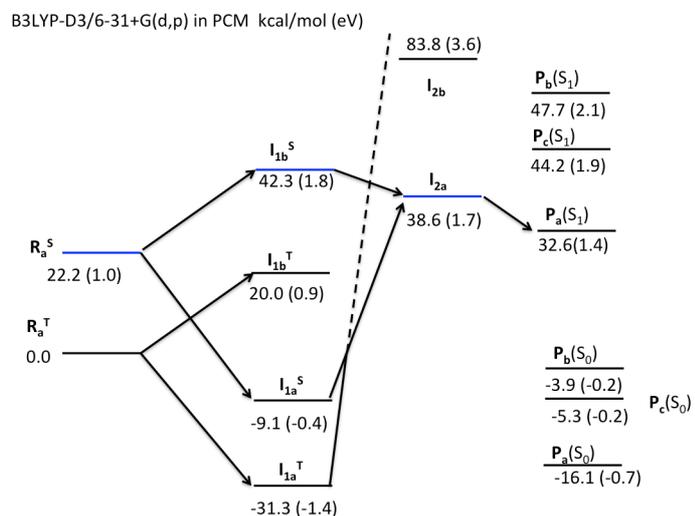


図 3 : 反応経路のエネルギープロファイル

#### 参考文献

- [1] O. Shimomura, Bioluminescence: Chemical Principles and Methods 1-29 (World Scientific, New Jersey, 2006). [2] L. W. Chung et al. (2008) JACS 130, 12880. [3] I. Naviez et al. (2011) Chem Phys Chem 12, 3064. [4] M. Hiyama et al. (2013) Photochem. Photobiol. 89, 571. [5] M. Hiyama et al. (2015) Photochem. Photobiol. 91, 74. [6] H. H. Seliger et al. (1962) Science. 238, 683 - 685.

1P092

## 高圧下における光誘起赤外分光計測系の開発

(分子科学研究所<sup>1</sup>、分子研装置開発室<sup>2</sup>)

○黒井邦巧<sup>1</sup>、木村幸代<sup>2</sup>、青山正樹<sup>2</sup>、古谷祐詞<sup>1</sup>

### Development of the pressure variable light-induced FTIR measurement system

(Institute for Molecular Science (IMS)<sup>1</sup>, IMS Equipment Development Center<sup>2</sup>)

○Kunisato Kuroi<sup>1</sup>, Sachiyo Kimura<sup>2</sup>, Masaki Aoyama<sup>2</sup>, Yuji Furutani<sup>1</sup>

【序】 タンパク質分子は多くの内部自由度を持つため、構造が柔軟であり、圧力による影響を受けやすい。さらに反応における平衡定数や速度定数への圧力摂動からは、反応体積や活性化体積などの体積変化量が得られる。つまり、圧力摂動の解析から、安定状態や遷移状態における構造について体積変化の観点から知見を与えうる。このように、圧力はタンパク質分子を物理化学的に解析するための摂動として有用であり、例えばタンパク質反応に圧力摂動を用いることによって、反応の体積変化を通じた解釈や、常圧では検出できなかった反応中間体の検出を可能にする。

時間分解フーリエ変換赤外分光(TR-FTIR)法は、タンパク質分子内のアミノ酸残基のプロトン化状態の変化や微細な2次構造変化などを捉えることが可能な手法であり、これまでタンパク質反応の解析に威力を発揮してきた。例えば代表的な光受容性タンパク質であるバクテリオロドプシン(BR)では、光誘起TR-FTIR法を用いた研究からタンパク質内部のプロトン輸送経路が明らかにされている。このようにタンパク質反応の解析に有用なTR-FTIR法であるが、これが高圧下で適用されたことは意外にも少ない。多くの手法が適用されてきたBRにおいても、高圧下での可視域での過渡吸収や共鳴ラマン分光法による測定は報告されているものの、光誘起TR-FTIR法を高圧下で適用した報告例は存在しないようである。また、一般的に赤外分光法によるタンパク質分子への圧力効果の解析は、定常状態における測定がほとんどである。このような経緯のもと、我々は高圧下での光誘起TR-FTIR計測を行うことが可能な系を開発している。本討論会では開発の経過報告を行う。

【装置の概要】 圧力セルは、赤外光を透過し、加圧機構が単純なダイヤモンドアンビルセル(DAC) (図1(a))を用いることにした。DACおよび、加圧装置の仕様は、株式会社シンテックと打ち合わせを行いながら決定した。図1(b)は加圧装置である。これは、DACを固定し、ハンドルを回すことで下からピストンが押し上げられ、徐々に圧力を発生させる原理になっている。DAC上部の3本のネジを固定することで圧力を保ったままDACを取り外すことができる。加圧装置は、圧力の細かいコントロールを想定して、ピストン上昇が0.1 μm単位で制御可能な仕様にした。ピストン移動量はデジタル表示の1目盛あたり0.1 μmである。光誘起TR-FTIR計測を行うためには、このDACを分子研で用いているFTIR分光器(Vertex80, Bruker Optics)の試料室に設置する必要がある。DAC内部の微小な開口部(直径1.4 mm以下)に赤外光、試料励起光を集光させるためには、開口位置が集光点位置に合うように位置

を精密に制御しないとイケない。また、測定時の温度も制御、計測できることが望ましい。このような要請を満たす、分光器内部に取り付け可能なDACのセルホルダーの開発を分子研装置開発室と共に取り組んだ。図 1(c)にセルホルダーの図を示す。セルホルダー位置は、市販の XY ステージと Z ステージを組み合わせて、3方向にマイクロメーターにより微調整が可能な仕様である。セルホルダー内部には、恒温水を循環させる流路があり、DACの温度を制御できるようになっている。DACの温度は熱電対によって計測するが、熱電対の導線を取り付けたまま、DACを取り外しできるようにセルホルダーにスリットを入れた。赤外分光器の試料室内にホルダーを設置し、BR試料の光励起の為に光学系を組んだ。赤外光を透過するGe板に微小なミラーを張り付け、試料励起用ナノ秒レーザーパルス光(波長 532 nm)をミラーで反射させる工夫を施すことで、励起光と赤外光をほぼ同軸に導入できるようにした。



図 1(a) (b) (c) 各装置の図。詳細は本文参照。

### 【結果】

予備的な実験として BR の定常状態での赤外吸収スペクトルを測定した。直径 1 mm の穴を開けた金属ガスケットを用いて、そこに BR、重水、圧力を検定するための硫酸バリウム粉末を封入してアンビルで挟んだ。図 2(a)に加圧とともに高波数シフトする硫酸イオンの対称伸縮振動モードのバンドと、そのピーク位置より算出された圧力を示す。これより、加圧装置の目盛と発生圧力の間で、図 2(b)のような線形関係が得られた(目盛が 0 で既に圧力が発生しているのは、試料封入時にネジによる締め付けを行っているためである)。図 2(c)には、重水とともに封入した BR 試料の、各圧力で測定した赤外吸収ス

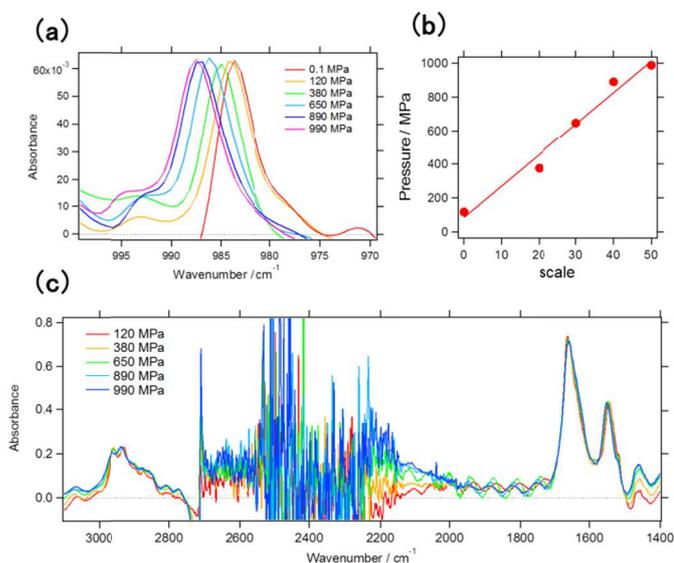


図 2 (a)硫酸イオンの振動バンドの圧力シフトと算出された対応圧力 (b)加圧装置の目盛と発生圧力の関係 (c)BRの赤外スペクトルの圧力依存性

ペクトルを示す。3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ の領域に膜脂質の炭化水素 C-H 伸縮振動に由来するバンドと、1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ の領域に BR のアミド I (~1660  $\text{cm}^{-1}$ )、アミド II (~1545  $\text{cm}^{-1}$ )のバンドが確認できた。現在、計測条件を最適化しながら、BRの光誘起 TR-FTIR 測定を試みている。

1P093

時間分解蛍光分光法による

緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* の光環境応答に関する研究

(神戸大院・理<sup>1</sup>, 神戸大院・工<sup>2</sup>, 神戸大・分子フォト<sup>3</sup>)

○関戸 彩乃<sup>1</sup>, 藍川 晋平<sup>2</sup>, 近藤 昭彦<sup>2</sup>, 秋本 誠志<sup>1,3</sup>

Light adaptation of a green alga *Chlamydomonas reinhardtii*,  
probed by time-resolved fluorescence spectroscopy

(Kobe Univ.) ○Ayano Sekido, Shimpei Aikawa, Akihiko Kondo, Seiji Akimoto

【序】光合成生物は、光エネルギーを利用するために光合成タンパク質の中に多数のアンテナ色素を持ち、捕らえたエネルギーを反応中心へと伝達する。光合成タン

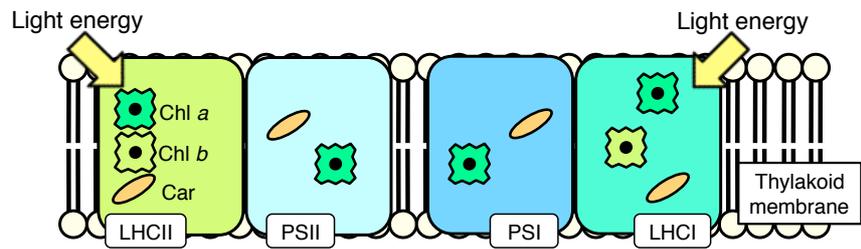


Fig. 1 *Chlamydomonas reinhardtii* の光合成色素タンパク質複合体。

パク質や色素は光環境に応答して変化する。緑藻は光合成タンパク質が陸上植物と類似していることから、植物の光応答を調べるためのモデルとして研究されてきた。緑藻や陸上植物はチラコイド膜に光化学系 I (PSI) と光化学系 II (PSII) を持っており、集光性クロロフィルタンパク質複合体 (LHC) として PSI と PSII にそれぞれ LHCI と LHCII が結合している (Fig. 1)。また、多くの酸素発生型光合成生物が主要色素として持つクロロフィル (Chl) *a* に加えて、Chl *b* を持つ。Chl *b* は主にアンテナである LHCI や LHCII に含まれており、構造としては Chl *a* の C7 位のメチル基がアルデヒド基になったものである (Fig. 2)。この構造の違いによって、Chl *b* は Chl *a* とは異なる波長の光を吸収する。カロテノイド (Car) はアンテナ色素としての役割の他に、過剰な光エネルギーを熱として散逸することで細胞を保護する役割を担っている。

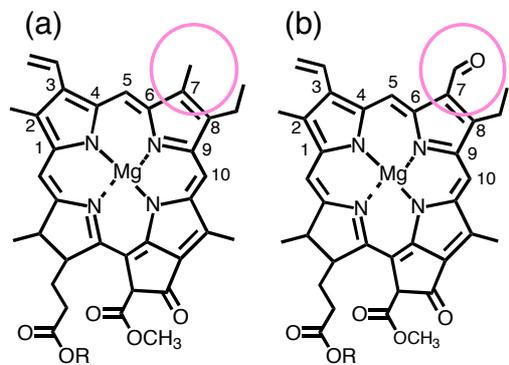


Fig. 2 クロロフィルの分子構造。  
(R: フィチル基)  
(a) Chl *a* (b) Chl *b*.

陸上植物や緑藻において、光強度の変化に対する応答がこれまでに研究されており、色素タンパク質組成や励起エネルギー移動過程に影響を及ぼすことが報告された。光化学系間の駆動バランスを保ったり、細胞を光阻害から保護したりするための機構が確認された[1]。しかし、緑藻の励起エネルギー移動過程への波長の異なる光(光質)の影響はまだ明らかになっていない。そこで本研究では、光質の異なる LED を用いて緑藻 *Chlamydomonas reinhardtii* を培養し、液体窒素温度 (77 K) においてピコ秒時間分解蛍光分光法により励起エネルギー移動過程を測定することで、緑藻への培養光質の影響について検討した。

【実験】前培養として *C. reinhardtii* を1週間蛍光灯で培養した後、青 (462 nm)、緑 (514 nm)、黄 (591 nm)、赤 (667 nm)、白色の LED と蛍光灯で6日間培養した細胞 (それぞれ、Blue、Green、Yellow、Red、White (コントロール)、Flu とする) をサンプルとして用いた。この6種類のサンプルについて定常吸収・定常蛍光発光・定常蛍光励起スペクトル、およびピコ秒時間分解蛍光スペクトル (TRFS) の測定を行った。測定は全て 77 K で行い、TRFS の測定では 408 nm の光を励起光として使用した。各波長の蛍光減衰曲線を共通の時定数を用いて解析することで、Fluorescence decay-associated spectra (FDAS) を得た。

【結果と考察】 Fig. 3 は White、Blue、Red の定常吸収スペクトルである。~680 nm のピークは Chl a (Q<sub>y</sub> 帯)、~650 nm は Chl b (Q<sub>y</sub> 帯)、400-500 nm は Car を示す。Red の Chl b 領域の吸収強度が小さいことから、Red は過剰な光エネルギーの吸収を防ぐためにアンテナ色素である Chl b を減少させることが示唆された。Blue、Red ともに Car の相対量が増加した。これは Car によって過剰な光エネルギーを消光するためだと考えられる。

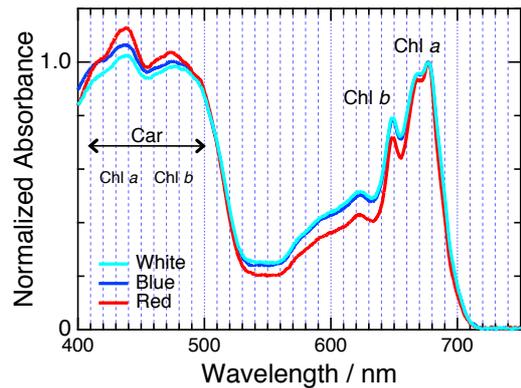


Fig. 3 定常吸収スペクトル。

FDAS は、6つの寿命成分で得られた。White、Blue、Red の結果を Fig. 4 に示す。励起エネルギー移動の速い過程 (10 ps) において、~678 nm に正のピーク、~687、710-715 nm に負のピークが観測された。これは、LHC から PSII や PSI へのエネルギー移動を表している。Blue では、他の2サンプルに比べ PSII、PSI のピーク位置が異なり、特に PSI では~5 nm の短波長シフトが観測された。これは、Blue ではエネルギーを受けとる Chl が異なることを示唆している。Red では、他の2サンプルに比べ PSII のピークが小さく、PSI のピークが大きく観られた。これは、Red では LHC で集められたエネルギーが PSI へと移動する状態へと変化したことを示唆している。~1.0 ns の成分に関して、Blue では PSII、Red では PSI における消光が見られた。Green、Yellow は White と Red の中間的な挙動を示した。Flu は他の5色の光質で培養した細胞とは全く違う挙動を示した。

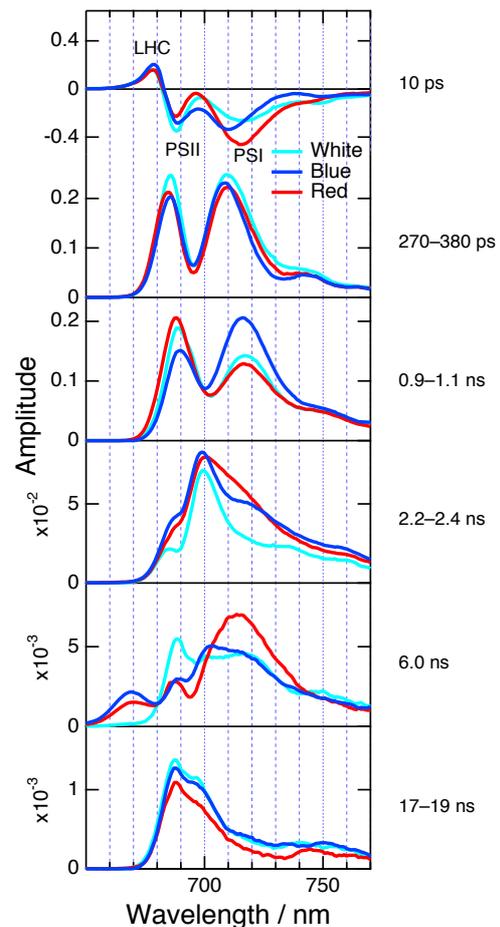


Fig. 4 白、青、赤の LED で培養した細胞の FDAS

【参考文献】

[1] Minagawa, Tokutsu, The plant Journal (2015) 82, 413.

## TG法による光応答性DNAの反応ダイナミクスの観測

(京大院理<sup>1</sup>、名大院工<sup>2</sup>) ○端村航<sup>1</sup>、中曽根祐介<sup>1</sup>、大威英晃<sup>2</sup>、  
神谷由紀子<sup>2</sup>、浅沼浩之<sup>2</sup>、寺嶋正秀<sup>1</sup>

### Photoreaction dynamics of light responsive DNA studied by the transient grating method

(Kyoto Univ.<sup>1</sup>, Nagoya Univ.<sup>2</sup>) ○Wataru Hashimura<sup>1</sup>, Yusuke Nakasone<sup>1</sup>, Hideaki Ooi<sup>2</sup>, Yukiko Kamiya<sup>2</sup>, Hiroyuki Asanuma<sup>2</sup>, Masahide Terazima<sup>1</sup>

**【序】** DNAの塩基間にアゾベンゼンを導入し、二重鎖の会合・解離を光でスイッチングできるようにした「光応答性DNA」が開発されており、遺伝子発現の光制御や光駆動型DNAナノマシンなどへの応用が期待されている[1]。アゾベンゼンはtrans体からcis体への異性化、cis体からtrans体への異性化反応を、それぞれ紫外光、青色光で誘起することができる。このアゾベンゼンをDNAの側鎖にリンカーを介して導入すると、trans体の状態では隣接する塩基対とのスタッキング相互作用により二重鎖を安定化するが、cis体は非平面構造を持つため立体反発により二重鎖を不安定化する。したがって、このアゾベンゼンの光異性化を利用することによって可逆的に二重鎖の会合・解離を光制御することが可能となる(図1)。本研究はこの光応答性DNAに対して過渡回折格子法(TG法)を適用し、溶液中での分子拡散過程を時間分解で観測することにより、解離・会合のダイナミクスを調べた。また、アゾベンゼンの導入数や導入位置を変えたサンプル同士の結果を比較することで、反応ダイナミクスについてどのような変化がみられるかを検討した。

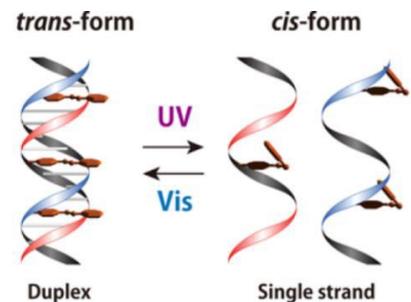


図1 アゾベンゼンの光異性化を利用したDNA二重鎖の形成・解離制御

**【実験】** 12塩基の中央にアゾベンゼンを1つ組み込んだ合成DNAと、その相補鎖となるノーマルなDNAを混合した試料を基本的なサンプル(kihon)として用意した。この他に、合成DNAのアゾベンゼン導入個数を変えたもの(Azo2, Azo3)および、アゾベンゼンの導入位置を変えたもの(5-Azo, 3-Azo)を、それぞれ比較対象として用意した。

サンプル名	配列
kihon	5'-GGTATC <b>X</b> GCAATC-3'
Azo2	5'-GGT <b>X</b> TCGC <b>X</b> AATC-3'
Azo3	5'-GGT <b>X</b> ATC <b>X</b> GCA <b>X</b> ATC-3'
5-Azo	5'-GGT <b>X</b> ATCGCAATC-3'
3-Azo	5'-GG <b>X</b> TATCGCAATC-3'

図2 合成DNAサンプルの配列(Xの位置にアゾベンゼンを挿入)

各サンプルの具体的な配列を図2に示している。各試料と混合する相補鎖はすべて同じものを使用した。

TG測定ではtrans体またはcis体を適切な光照射によって蓄積した後、trans体からcis体への異性化反応はYAGレーザーの3倍波(355nm)で、cis体からtrans体への異性化反応は色素レーザー(462nm)でトリガーした。プローブ光にはHe-Neレーザー(633nm)を使用した。

## 【結果と考察】アゾベンゼン導入個数および励起レーザーパワーによる TG 信号の変化

*Azo2* と *Azo3* について、異性をトリガーするレーザーパワーを変えたときの TG 信号の変化を測定した (図 3)。測定温度は 45°C ( $T_m$  よりやや低い) であり、信号は異性を起こしたアゾベンゼンの個数によって規格化している。

紫外光励起(trans 体→cis 体)により得られた TG 信号では、10~300 ms にみられる分子拡散信号の強度がレーザーパワーを増加させるとともに増大している。この結果は、会合反応を起こす分子数の割合が強光下で増加していることを示している。このパワー依存性は *Azo3* でも同様の傾向がみられた。一方、青色光励起(cis 体→trans 体)により得られた TG 信号では、解離反応の収率を示す分子拡散信号の強度がレーザーパワーの増加とともに減少している。この傾向は *Azo3* でも同様であった。比較用として行った *kihon* サンプルでは (Azo の個数が一個)、解離・会合反応ともにレーザーパワーに依存しなかったことから、上記の結果は異性化されるアゾベンゼンの個数に由来するものと考えられる。

これらの結果は、アゾベンゼンの異性化数と解離・会合反応の収率から説明できる。45°C という条件下では会合状態が安定であるため、アゾベンゼン導入個数を増やした場合、レーザーパワーを上げ DNA 鎖内でより多くのアゾベンゼンを異性化することが、解離反応を引き起こすために必要である。そのため、解離反応測定においてはレーザーパワーが強い程、分子拡散信号の強度が増大した。一方、会合反応については、DNA 鎖内のすべてのアゾベンゼンを異性化させずとも十分に反応が進行するため、レーザーパワーを上げた場合、アゾベンゼンの異性化数に対する DNA の会合反応数の比は減少するのである。現在は反応速度に対するアゾベンゼンの異性化数の影響を調べている。

### アゾベンゼン導入位置による TG 信号の変化

図 4 に、*kihon*、*5-Azo*、*3-Azo* の各サンプルについて、同条件下での紫外光励起(trans 体→cis 体)により得られた TG 信号を示す。10 ms~300 ms にみられる分子拡散信号が、アゾベンゼン導入位置が中央から外れるほど減少している。この結果はアゾベンゼン導入位置が中央に近いほど、解離反応が起こりやすいことを示している。

本討論会では、これらの結果に、別条件での結果を加えて、Azo の位置や個数と反応収率・速度との関係性を議論する予定であり、これらは DNA の解離・会合反応の分子機構の理解を深める上で重要な知見であり、また効率的な光応答性 DNA のデザインにも重要な情報となる。

1. Kamiya et al. *Acc Chem Res.* 2014 ; 47(6):1663-72.

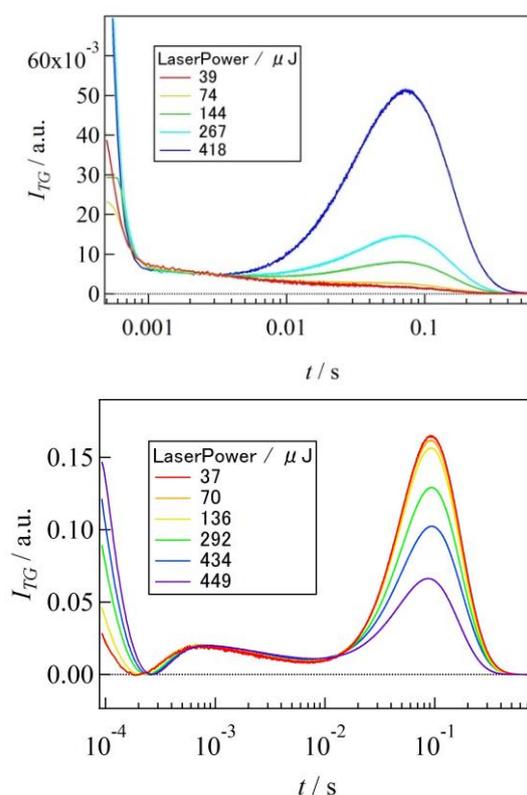


図 3 異なる励起レーザーパワーで測定した際の TG 信号。上) 紫外光励起による解離反応を捉えた信号。下) 青色光励起による会合反応を捉えた信号。

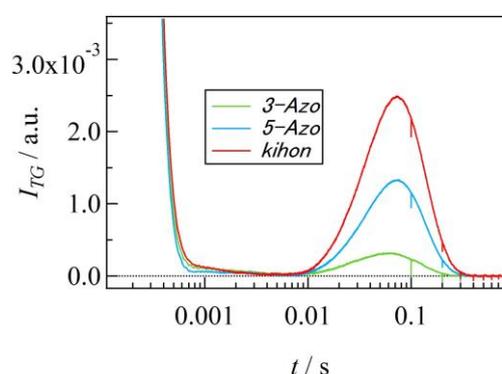


図 4 各サンプルを紫外光励起することで得られた TG 信号の比較

# 1P095

## ピコ秒時間分解蛍光分光法によるフィコビリソームから光化学系への励起エネルギー移動過程に関する研究

(神戸大院・理<sup>1</sup>、神戸大院・工<sup>2</sup>、神戸大・分子フォト<sup>3</sup>)

○植野 嘉文<sup>1</sup>、藍川 晋平<sup>2</sup>、近藤 昭彦<sup>2</sup>、秋本 誠志<sup>1,3</sup>

### Excitation energy transfer processes from phycobilisomes to photosystems probed by picosecond time-resolved fluorescence spectroscopy

(<sup>1</sup>Grad. Sch. Sci., Kobe Univ., <sup>2</sup>Grad. Sch. Eng., Kobe Univ., <sup>3</sup>Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.)

○Yoshifumi Ueno<sup>1</sup>, Shimpei Aikawa<sup>2</sup>, Akihiko Kondo<sup>2</sup>, Seiji Akimoto<sup>1,3</sup>

【序論】 酸素発生型光合成生物であるシアノバクテリアや紅藻は、2種類の光化学系(PSIとPSII)とフィコビリソーム(PBS)と呼ばれる光捕集アンテナを持つ。光化学系にはクロロフィル(Chl)とカロテノイド(Car)が含まれ、PBSにはフィコビリンが含まれる。PBSに吸収された光エネルギーは励起エネルギーの形で光化学系に伝達される(Fig. 1)。PBSは主にPSIIの

光捕集アンテナとして機能するが、PSIIが過剰に励起されるような環境では、PSIへもエネルギーが伝達される。PBSからPSIへのエネルギー移動経路として、①PBSからPSIへの直接的なエネルギー移動(PBS→PSIエネルギー移動)、②PBSからPSIIへのエネルギー移動後のPSIIからPSIへのエネルギー移動(PBS→PSII→PSIエネルギー移動)、が考えられている(Fig. 2)。

上記のエネルギー移動経路のどちらが/どちらも存在するかは現在も議論が続いている[1]。本研究では、ピコ秒時間分解蛍光分光法により数種のシアノバクテリアと紅藻における細胞中でのPBSから光化学系への励起エネルギー移動過程を検討した。

【実験】 サンプルとして、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803、*Synechococcus* sp. PCC 7002、*Arthrospira platensis*、および紅藻 *Cyanidioschyzon merolae* の無傷細胞を使用した。それらの細胞に関して、時間分解蛍光を液体窒素温度(77 K)で測定した。時間分解蛍光は、時間相関単一光子計数法で測定し、励起波長を408 nmと633 nmとした。408 nmと633 nmは、そ

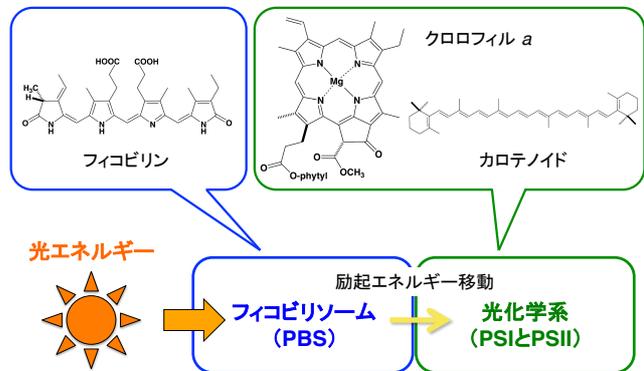


Fig. 1 シアノバクテリアや紅藻が持つ色素の分子構造と励起エネルギー移動の概略図

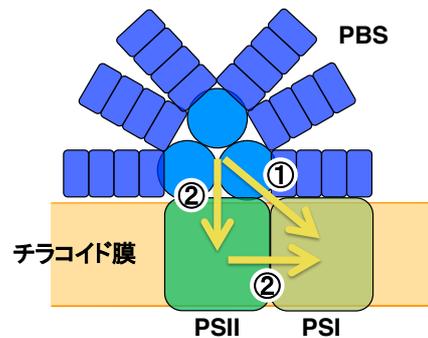


Fig. 2 PBS から PSI への励起エネルギー移動経路

- ①PBS→PSI エネルギー移動
- ②PBS→PSII→PSI エネルギー移動

れぞれ PSs (Chl と Car) と PBS を選択励起する。

【結果と考察】 Fig. 3 は、77 K におけるシアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 と *Arthrospira platensis* の 408 nm 励起 (青) と 633 nm 励起 (赤) の時間分解蛍光スペクトル (TRFS) を示す。675–700 nm は PSII 由来の蛍光領域、700–750 nm (*Arthrospira platensis* では 700–775 nm) は PSI 由来の蛍光領域である。励起後 47–76 ns 後のスペクトルは、PSII 反応中心の電荷再結合に由来する遅延蛍光スペクトルを示す[2]。PSI 自体は励起後 47–76 ns 後に遅延蛍光を示さないため、遅延蛍光スペクトルにおいて PSI 蛍光領域から蛍光が観測されることは、PSII→PSI エネルギー移動の存在を示す[2]。PBS 選択励起であっても両光化学系から蛍光が観測されるため、PBS から PSI へエネルギーが伝達されることが分かる。

*Synechocystis* sp. PCC 6803 では、遅延蛍光スペクトルにおいて PSI 蛍光領域に明白なピークが観測され、その波長は~725 nm であった。PSI 蛍光のピーク波長は、励起波長に関わらず、励起直後から時間とともに長波長シフトし、励起後 4 ns 後には~730 nm に到達した。この最長蛍光波長は、遅延蛍光スペクトルで観測された波長より長波長側であった (Fig. 3 破線)。これらの結果は、PBS→PSII→PSI エネルギー移動だけでなく PBS→PSI エネルギー移動も存在することを示す。シアノバクテリア *Synechococcus* sp. PCC 7002 と紅藻 *Cyanidioschyzon merolae* においても同様の結果が得られた。

*Arthrospira platensis* は、~760 nm に蛍光ピークを示す低エネルギー-Chl を持つことが知られている。PSs 選択励起と比較して PBS 選択励起では励起直後において PSI 蛍光が短波長にピークを示した。遅延蛍光スペクトルでは、~730 nm と~760 nm の両方にピークが観測され、他のサンプルと異なり、励起後 3.5–4 ns 後のスペクトルにおいて観測された蛍光波長と明白な違いがなかった (Fig. 3 破線)。これらの結果から PBS から光化学系へのエネルギー移動経路が生物種で異なることが示唆される。

#### 【参考文献】

[1] D. Kirilovsky, *Photosynth. Res.*, **126**, 3 (2015).

[2] M. Yokono et al., *Nat. Commun.*, **6**, 6675 (2015).

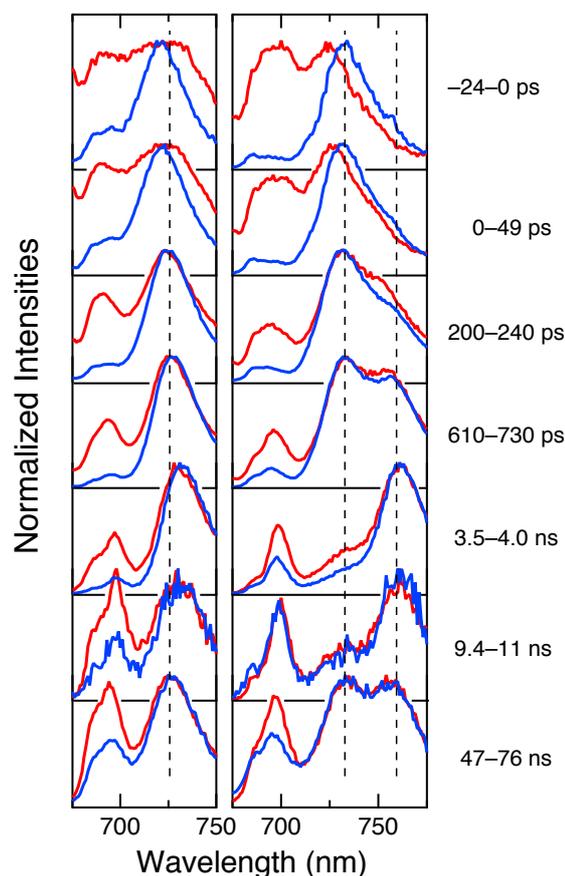


Fig. 3 シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 (左) と *Arthrospira platensis* (右) のピーク波長で規格化された TRFS (77K)。青線が PSs 選択励起、赤線が PBS 選択励起の結果を表し、破線が遅延蛍光における PSI 蛍光のピーク波長を示す。

## 生体高分子識別に向けた微小電流計測法の開発

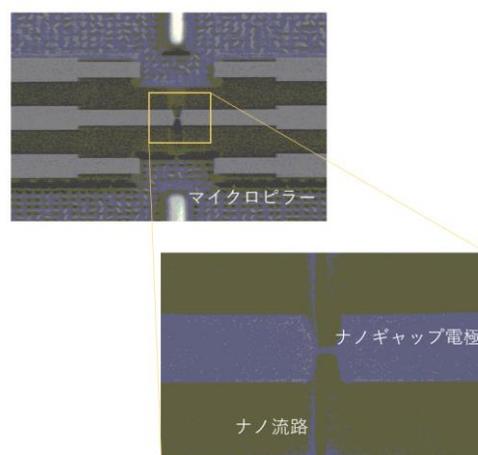
(大阪大学・産業科学研究所) ○大城 敬人, 筒井 真楠, 横田 一道, 谷口 正輝

生体高分子は、生物物本体を構成し、さまざまな機能発現する構成要素で、DNA・RNAなどの核酸塩基鎖、タンパク質のペプチド鎖、糖鎖がある。我々は、こうした生体高分子の構造や配列を知る方法として、トンネル電流を指標として単分子識別法を提案している。この方法論を用いることで、より高速・安価に配列を読み取ることができることが期待できる。

本研究では、ナノ流路に単分子識別能をもつギャップ電極を重ね合わせたデバイスにより、ロングリードが可能分子制御付きギャップで電極デバイス(図)を作成し、これを用いた生体高分子の識別や配列情報についての読み取りの原理実証を行った。

デバイスの原理実証として用いる、ナノ流路をもつ金ギャップ電極の作製法は以下の通りである。まず、銅基板あるいはシリコン基板表面に絶縁層となるポリイミド膜をスピコートし、その上に電子線描画法を用いて、金ナノ接合を形成する。その後、ポリイミドのエッチングを行い、free-standing な金ナノ接合を作製する。次に、この金ナノ接合部を機械的破断によりギャップを生成後、 piezo素子をもちいて電極間距離をトンネル電流測定可能な距離(サブナノメートルスケール)に固定する。試料となる生体高分子として、核酸塩基のモノマーやオリゴマーをリン酸緩衝溶液に 0.1-10 $\mu$ M 濃度の水溶液を調整して用いる。電流計測は、ギャップ電極間に 0.1-0.4V のバイアス電圧をかけ、両端に流れる電流をアンプして、National Instruments の PXIe システム(データ取得速度 10-100kHz)で計測を行っている。

溶液中の核酸塩基鎖は、ナノギャップ電極間を通る時、分子を介したトンネル電流が流れるため、分子由来の電気的なシグナルが計測される。この時、通過する核酸塩基の種類が転移するごとにコンダクタンス変化が起こる。この分子シグナルのコンダクタンスは、核酸塩基モノマーの相対コンダクタンスをもとに、通過した核酸塩基分子種の識別し、リード方向の時間変化やリード数の変化について統計的解析を行った。このとき、核酸塩基種ごとのコンダクタンスの大小は、分子軌道計算の結果から考察すると、各分子の電子状態 HOMO の関係していると考えられる。試料核酸塩基鎖の配列ごとのコンダクタンスの分布から、ナノ流路を介した分子挙動に摂動を与えることで、分子の流動性や配向制御に寄与し、核酸塩基分子識別とその配列情報を読み取りに影響を与えると考えられ、その結果リシーケンシングが可能であることが示唆された。



ナノ流路付きギャップ電極デバイスの SEM 像: DNA 溶液は、マイクロピラー部分より入れて、ギャップ電極を通過する。

1P097

時間分解 EPR 法による PSII 反応中心に生成する初期電荷分離構造の解析

(神戸大院・理<sup>1</sup>・名古屋大院・理<sup>2</sup>・静岡大院・理<sup>3</sup>)

○見延玲奈<sup>1</sup>・長谷川将司<sup>1</sup>・片桐秀輔<sup>3</sup>・酒井貴弘<sup>2</sup>・長嶋宏樹<sup>2</sup>・立川貴士<sup>1</sup>・  
三野 広幸<sup>2</sup>・小堀康博<sup>1</sup>

Time resolved EPR study on the orientation of the primary charge-separated state of  
the PSII reaction center

(Kobe University<sup>1</sup>, Nagoya University<sup>2</sup>, Shizuoka University<sup>3</sup>)

○Minobe Reina<sup>1</sup>, Hasegawa Masashi<sup>1</sup>, Katagiri Shusuke<sup>3</sup>, Sakai Takahiro<sup>2</sup>,  
Nagashima Hiroki<sup>2</sup>, Tachikawa takashi<sup>1</sup>, Mino Hiroyuki<sup>2</sup>, Kobori Yasuhiro<sup>1</sup>

【序論】光合成は二酸化炭素と水から糖と酸素を生成する化学反応であり、生命活動を支える重要な役割を果たしているが、水を高いエネルギー変換効率で分解することから、反応機構に対する特に高い関心が持たれている。近年、植物の PSII の X 線構造結晶が 1.9 Å の分解能で得られ[1]、PSII の反応初期過程の解明に大きな期待が寄せられているが、いまだその解明には至っていない。PSII 反応中心の光反応初期において、アクセサリクロロフィル (Chl<sub>D1</sub>) の励起一重項状態を経由した電荷分離過程によってフェオフィチン (Pheo<sub>D1</sub>) に電子が伝達され、P<sub>D1</sub>P<sub>D2</sub> スペシャルペアの P<sub>D1</sub>

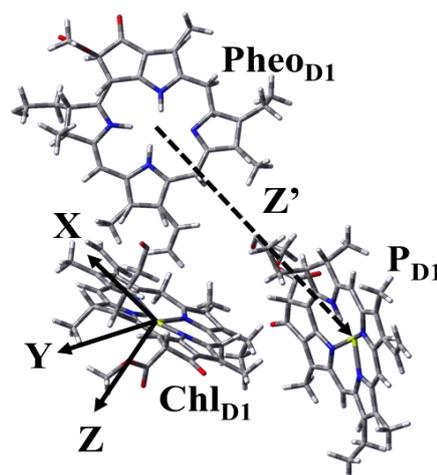


Figure 1. PSII 反応中心の X 線構造の一部(PDBID : 3WU2)

部位に正孔が生じた光電荷分離状態 (P<sub>D1</sub><sup>+</sup>・Pheo<sub>D1</sub><sup>-</sup>) が生成することが示唆されている。その後、Pheo<sub>D1</sub> は D<sub>1</sub> 側のキノン A (Q<sub>A</sub>) へと電子を流しさらに D<sub>2</sub> 側のキノン B (Q<sub>B</sub>) へと段階的に電子が移動する。光合成において電子伝達が行われる PSII 反応中心からキノンを除去したものを試料として用いることで、後続への電子移動が抑制され、光電荷分離状態と電荷再結合過程の観測が可能となる。本研究では、PSII 反応中心における初期電荷分離状態と再結合による励起三重項状態の立体配置を決定することを目的として、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)測定を行った。

【実験】ホウレン草から精製した PSII 膜断片標本を可溶化し、イオン交換クロマトグラフィーにかけてキノン分子を除去した PSII RC 標本を EPR 測定チューブに入

れ、脱気をせずにそのまま TREPR 測定に用いた。測定温度は 77 K で行い、励起光源には Nd:YAG laser 第二高調波(波長:532 nm, パルス幅:5 ns)を用いた。

【結果と考察】 Figure 2 に実験から得られた TREPR スペクトルを示す。キノン分子を除去した PSII 反応中心では光励起された  $\text{Chl}_{\text{D1}}$  から始まる段階的な電子伝達反応が  $\text{Pheo}_{\text{D1}}$  で抑制され、 $\text{Chl}_{\text{D1}}$  からのホール移動によって生じた  $\text{P}_{\text{D1}}^{+\cdot}$  と  $\text{Pheo}_{\text{D1}}^{-\cdot}$  で構成される電荷分離状態が生成する。このラジカル対の一重項状態と三重項状態との重ね合わせによるラジカル対機構を経て、 $\text{Chl}_{\text{D1}}$  励起三重項に再結合することが知られている。レーザー照射後  $0.8 \mu\text{s}$  のスペクトルでは A/E/E/A/A/E の信号が見られた。このスペクトル幅の広い信号は、ラジカル対の一重項(S)状態と  $\text{T}_0$  三重項状態の混合(S- $\text{T}_0$ 混合)を経て再結合過程により生成した励起三重項  $\text{Chl}_{\text{D1}}$  に帰属される。また、早い時間領域においてもラジカル対に由来する信号は観測されなかった。スペクトル解析の結果、 $^3\text{Chl}_{\text{D1}}^*$  のゼロ磁場分裂テンソル主軸方向の各成分(X,Y,Z)の三重項生成収量には異方性が見られた。以上のことは、初期電荷分離状態の S- $\text{T}_0$  の変換効率に異方性が存在することを示している。得られたスペクトルと各磁場における径時変化について、確率 Liouville 方程式を用いて、S- $\text{T}_0$  mixing における g テンソルや核結合定数の異方性を考慮した一重項前駆体モデル[2]に基づきシミュレーションを行い、初期電荷分離状態と三重項 Chl の立体配向を得た。シミュレーションの結果、PSII の X 線構造とは異なっており、キノン分子を除去した PSII RC 標本では三分子の立体配置が天然型の PSII とは異なっていることが示唆された。

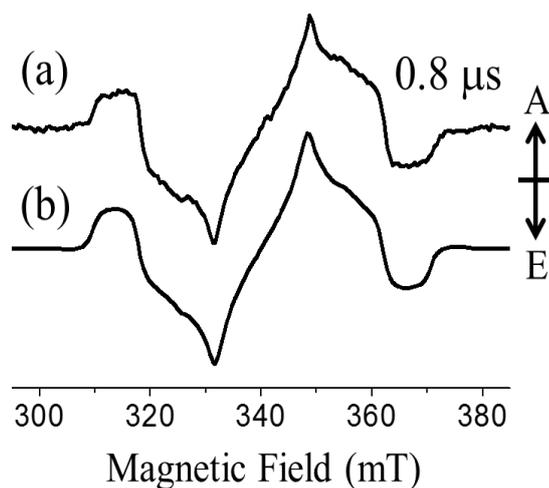


Figure 2. TREPR スペクトル(a)とシミュレーションスペクトル(b)

[1] Umena, Y.; Kawakami, K.; Shen, J.; Kamiya, N. *Nature*, **2011**, *473*, 55–60.

[2] Kobori, Y.; Ponomarenko, N.; Norris, J. R. Jr. *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 8078–8088.

## 水処理に用いられる硝化汚泥及び嫌気グラニューールの顕微ラマン分光分析

(関学大院・理工<sup>1</sup>, 筑波大院・生命環境科学<sup>2</sup>, チューリッヒ大<sup>3</sup>) ○島端要典<sup>1</sup>,  
豊福雅典<sup>2,3</sup>, 野村暢彦<sup>2</sup>, 重藤真介<sup>1</sup>

### Chemical Component Analysis of Nitrate Sludges and Anaerobic Granules Used in Wastewater Treatment by Raman Microspectroscopy

(Kwansei Gakuin University<sup>1</sup>, University of Tsukuba<sup>2</sup>, University of Zurich<sup>3</sup>)  
○Y. Shimabata<sup>1</sup>, M. Toyofuku<sup>2,3</sup>, N. Nomura<sup>2</sup>, S. Shigeto<sup>1</sup>

**【序】** 現在、様々な種類の微生物を含んだ生物学的な有機汚泥が排水処理に広く用いられている。しかし、生物有機汚泥の多くは複合微生物群であるため、その化学組成や機能については完全には理解されていない。本研究では、汚泥中にどのような化学種が存在するのかを分析し、化学組成と汚泥が持つ排水処理機能との関係を解明することを目的とし、実際に排水処理で用いられている二種の汚泥、硝化汚泥及び嫌気グラニューール（図 1）、の顕微ラマン分光分析を行った。硝化汚泥は好気性微生物を含んだ汚泥の一種で、硝化・脱窒反応により排水の浄化を行う。嫌気グラニューールは嫌気性細菌であるメタン菌と細胞外マトリクスから形成されているが、その詳細な形成メカニズムはまだ明らかになっていない。

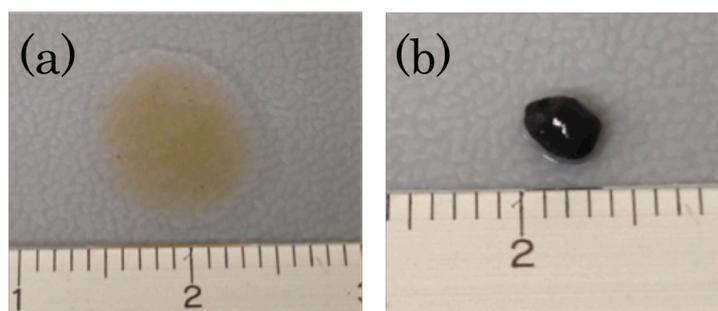


図 1. 本研究で用いた硝化汚泥(a)及び嫌気グラニューール(b)の写真。

**【実験】** 本研究では、共焦点顕微ラマン分光装置（Renishaw, inVia）を用いて硝化汚泥及び嫌気グラニューールの空間分解ラマンスペクトルを測定した。硝化汚泥は約 0.1 mL、嫌気グラニューールはすり潰したものと密な構造のものをそれぞれスライドガラスに載せ測定試料とした。励起波長は 532, 785 nm で、典型的なレーザーパワーは試料部において約 3 mW であった。

【結果と考察】 硝化汚泥及びすり潰した嫌気グラニューール中で観測された代表的な空間分解ラマンスペクトルを図 2(A),(B)にそれぞれ示す。スペクトル a はいずれの試料においても確認された硫酸塩のラマンスペクトルで、 $993\text{ cm}^{-1}$  に  $\text{SO}_4^{2-}$  全対称伸縮振動の特徴的なラマンバンドを示す。これは汚泥中で最も豊富に観測された成分である。他に硝化汚泥中ではフタロシアニン化合物 (図 2(A), スペクトル b) <sup>[1]</sup> や金属硫化物 (図 2(A), スペクトル c) <sup>[2]</sup>, 嫌気グラニューール中では炭酸塩 (図 2(B), スペクトル b) や硫黄結晶 (図 2(B), スペクトル c) のラマンスペクトルが観測された。

硝化汚泥・嫌気グラニューールそれぞれで観測されたラマンスペクトル d はカロテノイドに特徴的なバンドを含んでいる。これらのスペクトルの  $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  領域には C-C 伸縮振動に由来するラマンバンドが現れるが、硝化汚泥中 (図 2(A), スペクトル d) では強いバンドが 1 本、 $1156\text{ cm}^{-1}$  に観測されたのに対して、嫌気グラニューール中 (図 2(B), スペクトル d) では強度の近い 2 本のバンドが  $1126, 1154\text{ cm}^{-1}$  に観測された。この結果は、これらの汚泥中にはカロテノイドの共役二重結合部分のシーストランス異性体が存在することを示唆している<sup>[3]</sup>。

密な構造の嫌気グラニューールから得られたラマンスペクトルに関しては発表当日に詳細を示すが、グラニューール表層部においては硫黄結晶及びカロテノイドのラマンスペクトルが観測された。本研究の結果から、硝化汚泥及び嫌気グラニューールは微生物学的に見て不均一な凝集体であるだけでなく、硫黄やカロテノイドなどの多様な化学種からなることが明らかとなった。

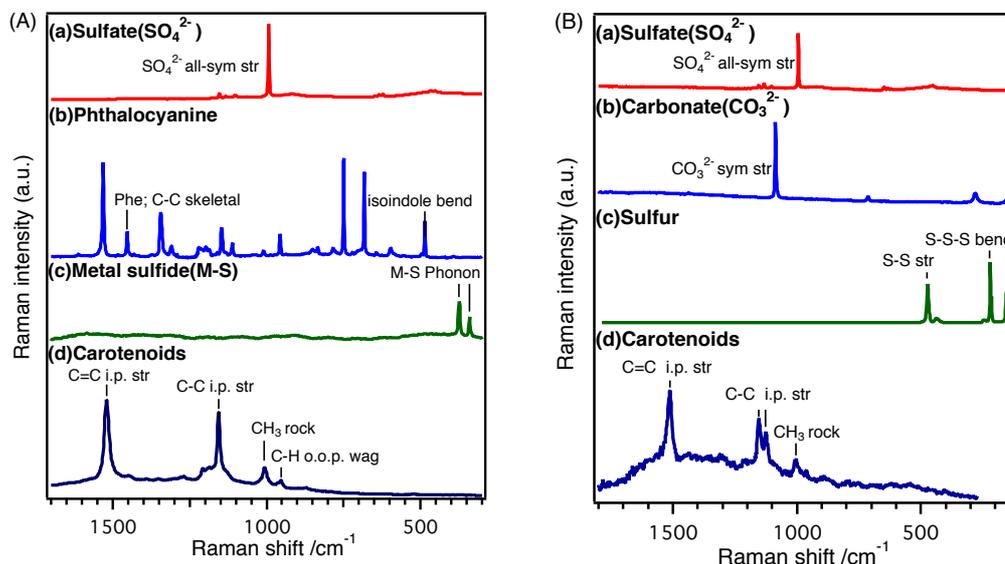


図 2 .硝化汚泥(A)及びすり潰した嫌気グラニューール(B)中で観測された成分の空間分解ラマンスペクトル

[1]D. Verma, R. Dash, K. S. Katti, D. L. Schulz, A.N. Caruso, *Spectrochim. Acta Part A*. **70**, 1183 (2008)

[2]S. N. White, *Chem. Geol.* **8**, 259 (2008)

[3]Y. Koyama, I. Takatsuka, M. Nakata and M. Tasumi, *J. Raman. Spectrosc.* **44**, 19 (1988)

輪帯状位相板を用いた超解像顕微鏡の分解能評価

(NTT-AT<sup>\*</sup>、北里大学<sup>\*\*</sup>、ブダペスト工科大学<sup>\*\*\*</sup>、オリンパス<sup>\*\*\*\*</sup>)

○永井宏明<sup>\*</sup>、奥哲<sup>\*</sup>、小平晃<sup>\*</sup>、熊谷寛<sup>\*\*</sup>、Nandor Bokor<sup>\*\*\*</sup>、池滝慶記<sup>\*\*、\*\*\*\*</sup>

The consideration of the resolution of super-resolution microscopy with annular wave plate

(NTT-AT<sup>\*</sup>、Kitasato Univ.<sup>\*\*</sup>、Budapest Univ. of Technology and Economics<sup>\*\*\*</sup>、Olympus<sup>\*\*\*\*</sup>)

○Koumei Nagai<sup>\*</sup>、Satoshi Oku<sup>\*</sup>、Akira Kodaira<sup>\*</sup>、

Hiroshi Kumagai<sup>\*\*</sup>、Nandor Bokor<sup>\*\*\*</sup>、Yoshinori Iketaki<sup>\*\*、\*\*\*\*</sup>

【序】 蛍光抑制と波面制御光学系による超解像顕微鏡法(SRM)では、照明光として波長の異なる2色の光を用いる。第1のレーザー光(ポンプ光)で第1励起電子状態(S<sub>1</sub>)へ遷移させた色素分子を第2のレーザー光(イレース光)で照射すると、誘導放出や誘導吸収が生じてS<sub>1</sub>分子のポピュレーションが減少するので結果的に分子からの蛍光を抑制することができる<sup>1)</sup>(図1)。ドーナツ型の消去ビームがガウス分布のポンプ光と共に染色試料上に集束すると試料上の蛍光スポットは焦点面の中心部近傍で回折限界以下に縮小する。このスポットでサンプルを走査することで、超解像顕微鏡蛍光画像を取得することができる。ドーナツ状のイレース光は螺旋状の位相分布を有する位相板(spiral phase plate : SPP)又は輪帯状の位相分布を有する位相板(annular phase plate : APP)を光路上に挿入することで生成する(図2)。

SPPを用いた蛍光抑制は焦点面では極めて小さい蛍光スポットを生成できるので横方向の空間分解能は高いが、光軸方向の空間分解能は高くない。一方、APPでは光軸方向の分解能が高い事は示されていたが、SSPのような横方向の空間分解能を得る事ができないと考えられていた<sup>2)</sup>。本研究では、理論的ベクトル光学モデル<sup>3)</sup>に基づいて高い開口数(NA)を有する対物レンズ系ではAPPによって回折限界以下の空間分解能を得ることができることを示した。

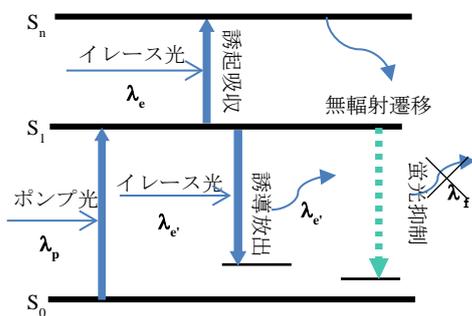


図1. 2波長の光による蛍光抑制

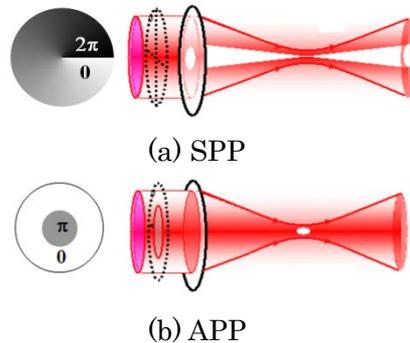


図2. 位相板による位相変調

【解析方法】 APPを透過したイレースを集光したときの3次元強度分布はガウシアンビームを含め、輪帯開口のフラウンホーファー回折の式を用いて解析的に表現できる<sup>3)</sup>。

図3に波長( $\lambda$ )と集束ビームの位相変調を記述するためのベクトル解析モデルを示す。ここでは焦点距離を単位長としている。高 NA( $=\sin \alpha$ )の対物レンズによりイレース光が焦点面に集光されたとき、焦点面内の電界ベクトル成分( $E_x, E_y$ )の他に光軸方向( $z$ )に沿った電界ベクトル成分( $E_z$ )が作成される。瞳面( $z=0$ )上の点  $P(\xi, \eta, 0)$  の  $\xi\eta$  面上の方位角を  $\phi$ 、 $P$  を発して焦点面に向かう光が光軸と成す角を  $\theta$  として、像平面内の点  $(x, y, z)$  における電界ベクトルは以下で表せる。

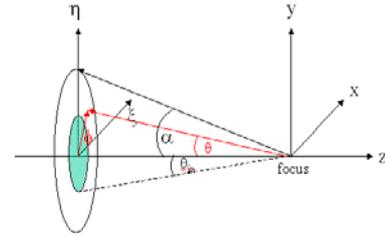


図3. ベクトル解析モデル

$$\vec{E}(\lambda) = \begin{pmatrix} E_x(\lambda) \\ E_y(\lambda) \\ E_z(\lambda) \end{pmatrix} = \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} d\phi d\theta H(\theta, \phi) f(x, y, z) \sqrt{\cos \theta} \sin \theta \begin{pmatrix} -\cos \theta \cos^2 \phi - \sin^2 \phi \\ (1 - \cos \phi) \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$f(x, y, z) = e^{-i \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (x\xi + y\eta) - \frac{1}{2} z (\zeta^2 + \eta^2) \right]}, \quad (2)$$

ここで、 $H(\theta, \phi)$  は位相板によって変調された位相分布を示す。

【結果と考察】図4.にポンプ光( $\lambda_p$ )の波長 532nm、イレース光( $\lambda_p$ )の波長 647nm としたときの焦点面上の断面強度プロファイルを示す。NA が小さいレンズ(0.45)の時は APP によって生成されたダークスポットのプロファイルは焦点近傍で鍋底型形状となり SPP によるプロファイルよりも遙かに大きい。一方、NA が大きいレンズ(0.965)の場合は焦点近傍の APP によるプロファイルは SPP のそれと同様の形状となった。次に、蛍光色素として Rhodamine6G を用いた場合の APP による焦点面内の蛍光強度プロファイルを計算した(図.5)。NA=0.45 の時は APP による FWHM はポンプ光の半分程度しか縮小しないが、NA=0.965 の場合は FWHM が 1/3 まで縮小する。この結果は、APP は従来から示されていた深さ方向の高分解能のみならず横方向においても高い空間分解能を提供することができることを示している。

APP は構造がシンプルで作製が容易である事からこれを用いることで非常に実用的な 3次元超解像顕微鏡システムを容易に実現することができると考えている。

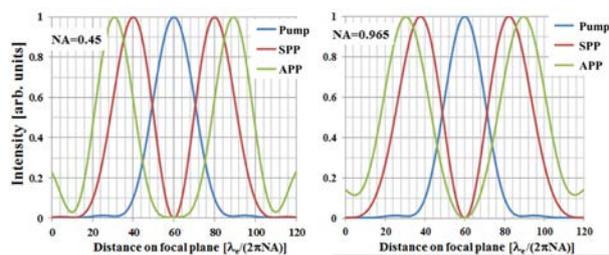


図.4 焦点面上におけるダークスポットの断面強度プロファイル

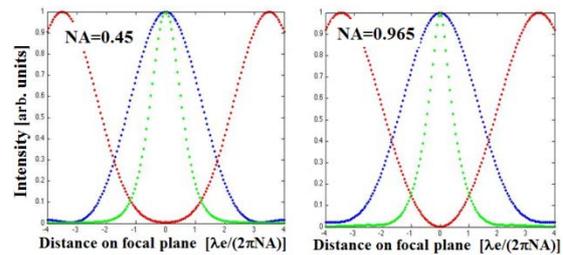


図.5 蛍光スポット強度プロファイル

(・ Erase ・ Pump ・ Cross sectional profile for SRM)

【謝辞】この開発は国立研究開発法人科学技術振興機構の研究成果展開事業（先端計測分析技術・機器開発プログラム）による成果である。

- 1) Iketeki, et al., *CLEO2000*, San Francisco, USA, 7-11 May, 2000, paper CThL5.
- 2) 池滝慶記, 渡邊武史, 第2回分子科学討論会, 福岡, 2008年9月24-27日, 4P046.
- 3) B. Richards, and E. Wolf, *Proc. R. Soc. A*253, 358(1959).

## 1P100

分子動力学シミュレーションによる DIF-1 レセプター活性化過程の解析

(上智大院・理工)○姜 天龍, 南部 伸孝, 齊藤 玉緒

Theoretical molecular dynamics simulation of the DIF-1 receptor activation

(Sophia Univ.)○Kyo Tenryu, Nanbu Shinkoh, Saito Tamao

**【緒言】**細胞性粘菌 *Dictyostelium discoideum* は通常単細胞のアメーバ状態で、土壌中に生息する真核微生物である。飢餓状態を条件にして細胞同士が集合し、一連の発生過程を経て、最終的に孢子と柄の2種類のみの分化した細胞からなる子実体と呼ばれる構造を形成する。ゲノム解析の結果から *D. discoideum* において I 型 PKS と III 型 PKS がハイブリッドした非常にユニークな構造を持つ新規ポリケタイド酵素 Steely の存在が確認されている。Steely は acetylCoA を出発物質として、Phlorocaprophenone (PCP) を合成し、最終的に Differentiation Inducing Factor-1 (DIF-1) と呼ばれる塩素化合物を合成する。DIF-1 は柄細胞の分化を誘導する因子であると言われており、非常に重要な生理的機能を持ちながら、その誘導経路は未知の部分が多い。DIF-1 による分化誘導研究の第一歩として DIF-1 レセプターの探索が行われてきたが、DIF-1 のような低分子の場合には非特異的な結合が起きやすく、レセプター探索は非常に難しい。実際未だに実験により解明することができていない。この 40 年間不明であった問題を解決するために、分子動力学シミュレーションを用いた DIF-1 レセプターの探索と解析を行った。

**【計算方法】**DIF-1 をリガンド分子とした docking simulation を行うために、最初に Gaussian 09 を用い DIF-1 の構造最適化計算を B3LYP/cc-pVDZ レベルで行った。そして docking simulation において非常に重要な DIF-1 の双極子モーメント及び疎水性・親水性の情報を決定した。同時に *D. discoideum* の柄分化過程の本質であるオートファジー細胞死に必要なとされる Histidine Kinase M (DhkM) をレセプター候補として以下に述べる計算を行った。DhkM の結晶解析情報がなかったため、予めゲノム情報に基づき比較モデリング法及び *ab initio* モデリング法を用いた DhkM の立体構造予測を行った。更に得られた構造のコア部分を探し、それについて Molecular Dynamics (MD) 計算により立体構造探索を行った。MD 計算は AMBER9 プログラムパッケージを用いて行い、分子力場には AMBER99 force field を用い、合計 66 ns 時間発展させた。立体構造の変化を動的に観測し、得られたそれぞれの pocket を binding site として Sybyl を用い docking simulation を行った。Docking simulation の結果を解析し、立体構造及びエネルギーの観点から評価を行った。結果の検証に、DIF-2、DIF-3 を用い同様な計算を行った。

**【結果と考察】**構造最適化計算の結果より、DIF-1 はほぼ平面構造をとっており、塩素と側鎖がそれぞれ親水性和疎水性を示していることがわかった(Fig.1)。DhkM のコア部分 (残基 1073~1498) に対する MD 計算の途中経過は Fig.2 に示した。Sybyl により得られた pocket の中、Fig.3 に示した pocket CYAN は docking simulation で docking total score = 4.7601、Crash score = -2.2194、水素結合数 7 という親和性の高い値を示し、立体構造

及び親水性・疎水性などのような相互作用の観点から評価しても優れた binding モデルであると考えられた (Fig.4、Fig.5)。このモデルに基づいた binding メカニズムを予測し、DIF-1 と類似した分子 DIF-2、DIF-3 を対象とした docking simulation で検証を行ったところ、実験と一致した結果が得られた。詳細はポスタープレゼンテーションを参照する。最後にエネルギーの観点から binding モデルを評価した結果、binding 後のポテンシャルエネルギーの差は-372 kcal/mol となった。この反応過程は自発的に進むこと及び熱変化により制御されていることがわかった。従って今回の binding モデルは一般的なりガンドとレセプターの binding モデルに当てはまると考えられる。以上の結果より、DIF-1 のレセプターが DhkM である可能性が非常に高いことが判明した。また DIF-1 と binding するために必要となるアミノ酸残基の予測ができた。

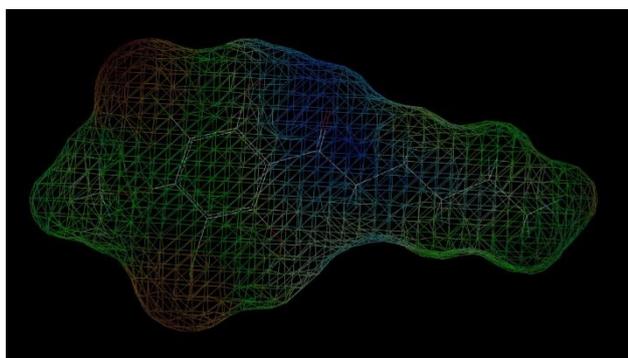


Fig.1 DIF-1 における親水性と疎水性の状態分布  
赤い部分は親水性、青い部分は疎水性を示している

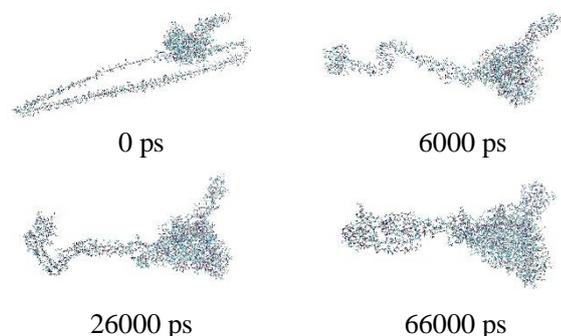


Fig.2 MD 計算による DhkM 立体構造変化の探索

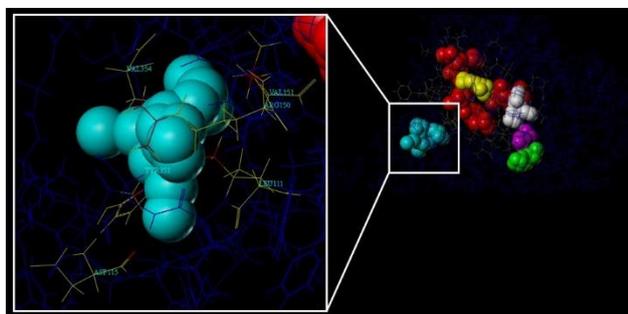


Fig.3 予測した DIF-1 のよい binding site を含む pocket (LEU111 ASP115 ARG150 VAL151 TYR351 VAL354)、異なる色のボールは異なる pocket が占める空間領域を表している

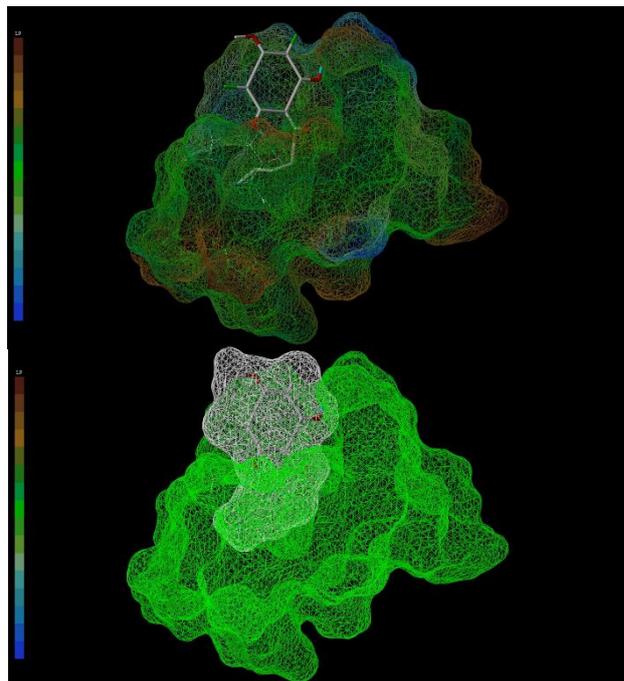


Fig.4 DIF-1 と予測した binding site の docking simulation 結果 (立体構造と水素結合)

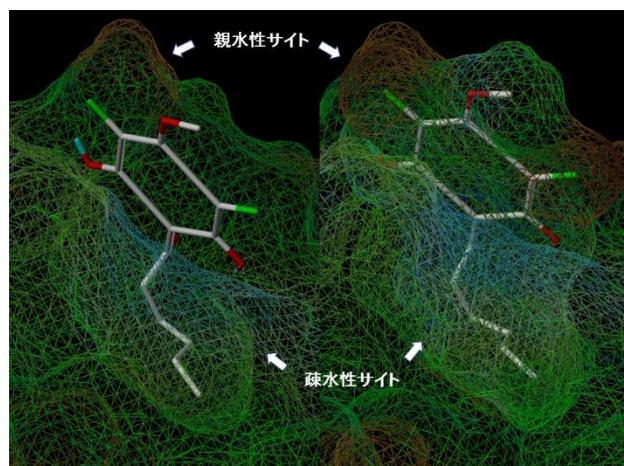


Fig.5 DIF-1 と予測した binding site の docking simulation 結果 (親水性と疎水性)