



A.	課題研究	•••	 •••	•••	••	•	••	••	• •	 ••	••	•••	••	•••	••	••	••	••	••	•••	•1
B.	協力研究	•••	 • •	•••	••	-	••		• •	 ••	••	••	••	•••	•••	••	••			••	•4
C.	研究会	•••	 •••	•••		-	•••		• •	 •••	•••		••	•••		••	••	•••		10	00
D.	若手研究活動支援		 •••	•••		•	•••	••	•	 •••	•••	••	••	•••		•••	••			13	36
E.	協力研究(NMRプラットフォーム	•••	 			-			•	 				•••	••			••	•••	14	11

A. 課題研究

- 課題番号 研究課題名
- 21-101 溶液軟X線吸収分光法による檜山クロスカップリング反応機構の解明

B. 協力研究

課題番号 研究課題名

- 21-201 CDWを示す遷移金属カルコゲナイドの波数空間でのバンド変調の研究(II) 21-202 UVSOR BL6UのMomentum Microscopeの高性能化とスピン計測に対する準備 21-203 マイクロフロー空間内の局所光励起による超分子ダイナミクスの解析 21-204 キラルプラズモンとキラル磁性結晶の結合系の開拓 21-205 高度に配向制御した分子薄膜との協奏を利用した新奇磁性開発 21-206 エピタキシャル有機半導体pn接合の電子構造評価(II) 新触媒反応を基盤とした分子物性解明と微結晶構造解析 21-207 位相制御された逆コンプトン散乱ガンマ線の発生 21-208 21-209 糖アジドの還元にともなうライゲーション反応の開発 21-210 モメンタムマイクロスコープによる高移動度有機半導体の伝導機構解明 21-211 超短パルスガンマ線誘起陽電子消滅分光法を用いた原子空孔型欠陥分析法の開発 21-212 ナノスケール蓄光材料の新規開発と有機・無機媒体への分散 赤外自由電子レーザーによるポリアラニン凝集解離過程の計算 21-213 21-214 光合成アンテナ系の分子機構の解明に向けた計算化学的解析 21-215 センサータンパク質を駆動系とした可変型タンパク質超分子の創製 21-216 イリジウム単結晶薄膜上に化学気相成長したグラフェン膜の評価 21-217 マルチドメインタンパク質の動的構造と機能連関の解明 21-218 ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)保護サブナノ金属クラスター触媒の開発 21-219 電荷再配置を伴う酸化還元挙動を示す異種金属5核錯体の電子移動過程の解明 21-220 TRPチャネル制御機構解明のための分子シミュレーション研究 21-251 脊椎動物の季節適応を制御する分子の生化学的解析 小型集積レーザー技術による高平均出力テラヘルツパラメトリック光源の開発 21-252
- 21-253 垂直磁気異方性を有する薄膜界面の作製と電子状態の精密計測への応用
- 21-254 蓄積リング自由電子レーザの広帯域化とそれを用いたエネルギー可変準単色ガンマ線源開発
- 21-255 ハロゲンドープによるペリレンカチオン形成過程における占有軌道のエネルギー準位シフト解析
- 21-256 トポロジカル物質におけるスピン偏極局所電子状態の解明
- 21-257 安定化レクチンナノブロック超分子複合体の開発と解析
- 21-258 スポット分析型高分解能電子線回折(SPA-LEED)によるツイスト2層グラフェンの構造解析
- 21-259 マイクロチップレーザーを利用した微小液滴中への短寿命活性種の発生と高選択的化学反応
- 21-260 パルスESR法を用いた高LET放射線照射で生成するアラニンラジカルの局所的ラジカル分布の評価
- 21-261 光制御タンパク質複合体の構造解析

C.研究会

課題番号 研究課題名

- 21-301 1st IMS-FHI Symposium Emerging Techniques of Scanning Probe Microscopy""
- 21-302 森野ディスカッション
- 21-351 アト秒レーザー科学研究施設 (ALFA) 計画の現状と展望
- 21-352 エネルギー科学の最前線:階層横断的な理解に向けて

D. 若手研究活動支援

- 課題番号 研究課題名
- 21-401 第60回分子科学若手の会夏の学校

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-04-21		
報告者	氏名 (Name): 藤川 茂紀 所属機関 (Institute) 九州大学	部局 (Department) カーボンニュートラル・エネル ギー国際研究所	職 (Job Title) 准教授
	電話 (Phone no.) 092-802-6872	FAX (FAX no.) 092-802-6872	E-Mail fujikawa.shigenori.137@m.kyush u-u.ac.jp

1. 種別	課題研究
2. 課題番号	21-101
3.研究課題名	溶液軟X線吸収分光法による檜山クロスカップリング反応機構の解明
4. 所内対応者(敬称略)	魚住 泰広
5. 共同利用研究者(敬称略)	高谷 光:京都大学 准教授 長坂 将成:自然科学研究機構分子科学研究所 助教 奥村 慎太郎:自然科学研究機構分子科学研究所 助教
6.実施した研究の概要 (200字程度以内)	軟X線吸収分光(XAS)法を用いて、檜山クロスカップリングの反応機構を調べた。そのために、檜山カップリ ングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端XAS測定を行うと共に、量子化学に基づく内殻励起計算を行う ことで、異なる有機ケイ素反応剤のSi-C結合長とスペクトルのピークシフトの関連を調べた。また、ケイ素L 吸収端XAS測定のために、ケイ素を含まない高分子ナノ膜の調製と超薄型液体セルの開発を行った。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	檜山クロスカップリングの反応機構の解明を目標として研究を進めた。まず、UVSORの軟X線ビームライン BL3Uにおいて、檜山クロスカップリングに用いる有機ケイ素反応剤の炭素K吸収端の軟X線吸収分光(XAS)測 定を行った。異なる有機ケイ素化合物において、フェニル基のC 1s $\rightarrow \pi^*$ ビークのエネルギーシフトを求め た。そして、量子化学に基づく内殻励起計算を行うことにより、 π^* ビークのエネルギーシフトを異なる有機 ケイ素化合物ごとに求めた。これにより、XAS実験により得られた π^* ピークのエネルギーシフトと有機ケイ 素化合物のSi-C結合長を関連付けることに成功した。そして、炭素K吸収端XAS測定から、有機ケイ素化合物 のSi-C結合長と、その反応性を議論できることを見出した。この研究成果は、現在論文としてまとめている 段階である。また、有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS測定の実現のための技術開発をおこなった。ケイ 素L吸収端は100 eV付近の低エネルギー領域にあり、炭素K吸収端(280 eV)よりも軟X線透過率が極端に小さい ため、XAS測定が困難であった。我々が開発した液体セルでは、液体層を2枚の窓材で挟んで、その周りを満 たすバッファーガスの圧力制御により、液体層の精密厚さ制御を実現している。ケイ素L吸収端XAS測定を行 うには、バッファーガスにアルゴンを使うと共に、その光路長を短くする必要がある。また、これまで使用 してきた液体セルが窒化ケイ素膜を窓材とするため、ケイ素L吸収端XASスペクトルに窒化ケイ素膜の大きな 吸収が入ってしまう。そこで本研究では、ケイ素を含まない高分子ナノ膜の調製を行った。また、バッ ファーガスの光路長を短くするために、光路長を2.6 mmにできる超薄型液体セルの開発を行った。今後は、 調製した高分子ナノ膜を超薄型液体セルに組み込むことで、溶液中の有機ケイ素反応剤のケイ素L吸収端XAS 測定の実現を目指す予定である。これにより、檜山クロスカップリングの反応機構を議論したいと考え ている。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係

2	了于科学研究所共同利用研究 美施報古書				
		mail: r7133@orion.ac.jp			
		TEL:0564-55-7133			

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-02-09		
報告者	氏名 (Name): 田中 慎一郎 所属機関 (Institute) 大阪大学 電話 (Phone no.) 0668798491	部局 (Department) 産業科学研究所 FAX (FAX no.) 0668798494	職 (Job Title) 准教授 E-Mail stanaka@sanken.osaka-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	21-201
3. 研究課題名	CDWを示す遷移金属カルコゲナイドの波数空間でのバンド変調の研究(II)
4. 所内対応者(敬称略)	松井文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	田中慎一郎:大阪大学産業科学研究所
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	CDWを示す遷移金属カルコゲナイドとして、面内だけではなく面間も超構造を作るユニークな性質を持つ TiSe2のARPESを、Momentum Microscopyを用いて広い波数範囲で測定し、バンドの変調=foldingを詳しく 調べた。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	 TiSe2はTc=200Kの転移温度以下で、面内だけではなく面間も変位し(2x2x2)超構造を作ることが知られている。フェルミ面のネスティングを起こしにくいため、CDW転移の原因として古典的なパイエルス転移は考えにくく、Se4pのValence BandからTi3dのConductionバンドへの電荷移動を伴う励起子形成によるエネルギー安定化が主たる要因であるという説が支配的だが、異論もありはっきりしたことはわかっていない。このTiSe2のバンドをMomentum Microscopeを用いたARPESによって以下のさまざまな条件で測定した。 1)温度依存性:実験当初(この期間)では、意外なことに、十分な低温(<100K)であってもBand foldingは観測されず、ただし、フェルミレベルよりも0.1eV低い位置のギャップが顕著に開く現象が観測された。これは、励起子が形成によるCDW転移が起こるという過去の研究と一致する。しかしARPESによるバンド変調、すなわち超構造の形成は観測されないという大きな矛盾があった。その後実験を繰り返すことで、Band folding形成は真空中での劈開直後であれば観測されることが確認された。これは、ARPESが表面敏感であり、かつTiSe2の表面のCDW転移温度とバルクの転移温度が優位に異なっているという現象を示唆し大変興味深い。しかし、決定的な証拠は得られておらず、さらに研究が必要である。 2) 3Dフェルミ面Tomography観測:光エネルギーをスキャンしながらARPESを測定し、それぞれの光エネルギーでのフェルミ面を積み重ねることで、3次元的なフェルミ面を実験的に決定することができる。特にCDW転移によるkz方向のフェルミ面の相転移を観測することを将来的な目的として、preliminarが加速定を行った。これにより、空温でのTiSe2のフェルミ面Tomographyを観測することができ、第一原理計算の結果と比較して測定に問題がないことを確認できた。しかし、精度は必ずしも高いものではなく、また、電子の結合エネルギーも含めて大量の4次元データを解析する必要があり、さらにそれを人間の目にもわかりやすく表示するソフトウエア技術の開発が必要であることが明確になった。 3)波数分解共鳴光電子分光を測定した。 2) では、70の低エネルギー光を用いてEscape Depthの制御による実験が有効であり、実験を継続したい。 2) では、70の低エネルギー光を用いてEscape Depthの制御による実験が有効であり、さらに継続的な研究を行いたい。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html

-		 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
	担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion ac in
		TEL:0564-55-7133

+8.11	
行行日	н
	н.

2023-02-03

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

報告者	氏名 (Name): 菅 滋正		
	所属機関 (Institute)	部局 (Department)	職 (Job Title)
	大阪大学	産業科学研究所	名誉教授 招へい教授
	電話 (Phone no.)	FAX (FAX no.)	E-Mail
	0668798535		ssmsuga@gmail.com

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	21-202
3.研究課題名	UVSOR BL6UのMomentum Microscopeの高性能化とスピン計測に対する準備
4. 所内対応者(敬称略)	松井文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	小林宇宏 大阪大学大学博士課程3年生 岩本恵美 大阪大学大学院修士2年生
6.実施した研究の概要 (200字以内)	BL6UへのMomentum Microscopeの導入は2020年に始まり、単一静電半球型電子エネルギー分析器(HDA)を 用いた装置として高い測定効率と分解能で2πステラジアンの光電子の全てを測定できるようになった。初段 PEEMのおかげで、集光なしに1μmまでの微小領域の測定が可能なため光照射損傷はほぼ無視できる。10μm 程度のdomainを選択した測定が試料の移動や回転なしで再現性良くできる。
7. 得られた研究成果(1200 字以内)	まずはEBを選択し典型的な物質であるグラファイトにおけるFermi面でのEB(kx,ky)分布の測定を行った。こ こで歪んでないEB(kx,ky)が取れるところまで、初段のPEEMを含むobjectiveレンズのパラメター調整を行 い、ついで一定の範囲のEBにおけるEB(kx,ky)の数十点でのEBにおける(kx,ky)3次元データーを数十分程度で 測定できることを確認し、さらにdomain構造が存在する表面について10µm程度の実空間でのEB(x、y)の イメージを取り、domainごとにEB(kx,ky)を測定し空間分解能が100nm程度であることを確認し、この角度分 解光電子分光装置が日本一の性能をこれまでの百分の1以下の短時間で実現できることをで認し、この角度分 解光電子分光装置が日本一の性能をこれまでの百分の1以下の短時間で実現できることをを確認し、この角度分 解光電子分光装置が日本一の性能をこれまでの百分の1以下の短時間で実現できることを示した。そこでグラ ファイトに次いで電荷密度波の存在が提言されているMo4O11についての測定を開始した。用いる試料は協 力研究員である菅がこれまで測定した試料でその物理がいまだ解明出来ていない物質を選び、次世代の若手 研究者を育てるために協力研究の枠内で旅費をsupportして行った。一次元パンドが広い(kx,ky)波数空間で鮮 明に測定され、この装置が新しい物性科学には必須な装置であることを直ちに実感した。そして論文化を考 えている際に、偏光を変えた実験や、試料温度をゆっくり下降させたり、ゆっくり上昇させたりしてのヒス テリシス測定の必要性を実感し追加実験を考えている。また電荷密度波相転移を3つの温度で起こす物質で、 これまで説得力のある解析が欠けていた1T-TaS2についての実験を辛抱強く繰り返した結果、これまで提案 されている物性の本質にかかわる実験データーを着々と積み重ねつつある。これらの実験データーだけでも 世界的なimpactは大きいが、我々は世界長先端の研究を先頭に立って行い、多様な有機物を含む電子状態解 明をそのスピンも含めて完全測定しデバイス作製にも貢献できる完全電子情報を他の研究機関のどこよりも 早く世界に公開したいので、この段階でスピン偏極Momentum Microscope への性能向上を図る事に挑戦す ることとした。スピン検出器はわが国で作成できるIr薄膜単結晶を用いることとし、3次元Ir単結晶の結晶性 のばらつきを回避する事、単結晶より10分の一以下のコストでできるため世界にneedsが広がった際にも対 応できるスピン検出器作成法を確立することを次の課題と考えており必要な情報を世界中から集める。既に 測定を行った試料についてのスピンを測定していないデーターについては、この間も随時追加実験を行い impactの高い論文を発表していく予定である。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー

	ジより記入例をご確認ください。		
	https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html		
	● 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係		
	mail: r7133@orion.ac.jp		
	TEL:0564-55-7133		

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

٦

提出日	2023-05-12		
報告者	氏名 (Name): 沼田 宗典 所属機関 (Institute) 京都府立大学 電話 (Phone no.) 0757035132	部局 (Department) 大学院生命環境科学研究科 FAX (FAX no.) 0757035132	職 (Job Title) 准教授 E-Mail numata@kpu.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-203
3.研究課題名	マイクロフロー空間内の局所光励起による超分子ダイナミクスの解析
4. 所内対応者(敬称略)	岡本裕巳
5. 共同利用研究者(敬称略)	沼田宗典:京都府立大学大学院 准教授 神崎千沙子:京都府立大学大学院 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本申請課題では、これまで当グループにおいて確立してきた、フロー空間における超分子制御系に分光測定 を組み合わせた実験を実施した。時空間制御のコンセプトに基づき、未だ明らかとなっていない超分子形成 過程の解明を目指した。マイクロフロー空間に沿って局所的に直線偏光を照射することにより、超分子ファ イバーの配向化と重合効率との相関関係を明らかとすることができた。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	本課題では、岡本グループの協力の下、直径100μmのマイクロチャンネル内を流通する溶液を正確に分光測 定できる局所分光技術を駆使して、マイクロチャンネル内における超分子成長メカニズムの解明に挑んだ。 十字型の分岐路を持つ、チャンネル幅が100-190μm、深さ(光路長)が45μmのガラス製のマイクロチャン ネルを反応場として、上流部から導入したモノマー溶液に対して、十字路から貧溶媒を導入し、層流を形成 させながら下流域において会合を誘発した。この時、高いアスペクト比をもつファイバー構造は層流の流線 に沿って配向し始めると期待され、この配向したファイバーの溶液に対して、直線偏光を照射し、100μm四 方の空間を流れ方向に走査しながら配向度に関するイメージを取得した。その結果、1)超分子ポリマーが 層流内部で一方向に配向化すること、2)配向度が分子量に依存すること、3)配向化によりモノマーとの 反応(成長反応)の速度が増加すること、などを初めて解明することができた。本課題の成果の1つは、こ うした超分子ファイバーの配向性と反応性の相関関係が、ポルフィリン、ペリレンビスイミドなど様々なπ共 役系分子に普遍的に観察されたことである。 一般にマイクロフロー空間は、反応のダイナミクスが空間分解して正確に理解・制御できる特徴を持つ。こ うした「時間(超分子反応過程)を空間で正確に理解・制御する」というマイクロフローならではの際立った 特徴を局所分光測定と組み合わせることにより、今まで解明が進んでいなかった、フロー中における分子会 合ダイナミクスを直接観察することが可能となった。さらに、こうしたデータに基づき、生成する超分子構 造体の精密な構造制御が空間(移動距離)をパラメータとして実施できる基盤技術を確立することができ た。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1~4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

1

提出日	2022-04-28		
報告者	氏名 (Name): 戸川 欣彦 所属機関 (Institute) 大阪府立大学 電話 (Phone no.) 0722548216	部局 (Department) 大学院工学研究科 FAX (FAX no.) 0722548216	職 (Job Title) 教授 E-Mail y-togawa@pe.osakafu-u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-204	
3.研究課題名	キラルプラズモンとキラル磁性結晶の結合系の開拓	
4. 所内対応者(敬称略)	岡本裕巳	
5. 共同利用研究者(敬称略)	・島本 雄介:大阪府立大学 工学研究科 電子物理工学分野大学院博士後期課程 D3 ・平尾 光基:大阪府立大学 工学研究科 電子物理工学分野大学院博士前期課程 M1 ・長谷川 達哉:大阪府立大学 工学研究科 電子物理工学分野大学院博士前期課程 M1	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	キラル磁気結晶CrNb3S6とキラルな金ナノ構造から成るキラル磁性-キラルプラズモン複合系において、光 照射下でのスピンダイナミクスの広帯域計測を進めている。表面プラズモン場下ではキラル磁気状態を形成 する閾値磁場がシフトするなど、表面プラズモン場がキラル磁気状態の形成過程に影響を与えることがわか りつつある。この効果を増強することを狙って高強度光パルスを照射する。そのために光学系の改良を進め た。これまでとは用いる波長が異なることからキラルプラズモン微細構造の最適化を進めた。今後、キラル 磁性-キラルプラズモン複合系での系統的な実験を行い、その相関を明らかにしていく。	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	光励起されたキラルな金ナノ構造から発生するキラルなプラズモン電場を用いてキラル磁性体に発現するキ ラルな磁気構造を制御・操作することを最終的な目標として、近接場イメージングを用いた局所的な光学活 性計測に関して世界最高水準にある岡本研究室と協力研究を進めている。具体的には、キラル磁気結晶 CrNb3S6とキラルな金ナノ構造から成るキラル磁性ーキラルプラズモン複合系を作製し、光照射下でのスピ ンダイナミクスの広帯域計測を行っている。 長らくコロナ禍の影響が続いていることもあり、2021年度の協力研究は思うように進捗していない。そ の中で、計測系の改良とプラズモン微細構造の最適化に注力して研究を進めた。 キラル磁気構造の光応答はこれまで磁気抵抗測定を用いてモニターしていた。表面プラズモン場下でキラル 磁気状態を形成する閾値磁場がシフトするなど、表面プラズモン場がキラル磁気状態の形成過程に影響を与 えることがわかっている。しかしながら、この手法で得られる情報は低周波応答のダイナミクスに限られ る。キラルプラズモン場がキラル磁気構造へ与える影響をより精密に検出することを狙って、スピンダイナ ミクス計測の広帯域化に取り組んだ。マイクロ波回路を改良するなどして計測系の安定化を達成し、また、 測定範囲を40GHzまでの高周波領域まで拡張することができた。 キラル磁気状態の光応答を増強するためには高強度光パルスを照射する必要がある。そのために必要となる 光学系の改良を進めた。光パルスを導入することで用いる波長がこれまでとは異なる。大幅にプラズモン発 光効率が落ちることが懸念されることから、キラルプラズモン微細構造の最適化を進めた。キラル金ナノ構 造を再設計し、リソグラフィーなどを用いてキラル酸性体上に試作して構造評価を進めた。 これは直流領域で適用可能な電気的検出法であり、CD検出などとの併用が興味深い。キラルナノ物質を変え ながら汎用性を高めていく予定である。 今後も継続して、キラル磁性ーキラルプラズモン複合系における系統的な実験を行い、その相関を明らかに する。増強プラズモン場を用いてキラルな磁気構造を制御・操作するという目標を達成することで、キラル 結合系の潜在能力を示していきたい。	
8. その他		
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 	

https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ● 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 担当係 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133	4					
 ● 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 担当係 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133 			https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html			
担当係 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133			 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 			
		担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133			

+8.11	
一提出	н
170 101	H

2022-07-28

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

報告者	氏名 (Name): 山田 豊和		
	所属機関 (Institute)	部局 (Department)	職 (Job Title)
	千葉大学	大学院工学研究院	准教授
	電話 (Phone no.)	FAX (FAX no.)	E-Mail
	0432903915		toyoyamada@faculty.chiba-u.jp
		-	

1. 種別	協力研究		
2.課題番号	21-205		
3.研究課題名	高度に配向制御した分子薄膜との協奏を利用した新奇磁性開発		
4. 所内対応者(敬称略)	解良 聡		
5. 共同利用研究者(敬称略)	・金沢 真伍 千葉大学 M2 ・西野 史 千葉大学 M2		
6.実施した研究の概要 (200字以内)	本研究では、超高密度・極薄ナノ磁石ビットパターン膜の開発を目指した。超高真空環境下にて、Cu(111)基 板表面に、前駆体有機分子を用いて二次元多孔質ハニカム格子を作製した。これに磁性金属を蒸着した。当 初の想定では、遷移金属は選択的に多孔内に凝集し、微小な磁性金属が成長するはずであった。しかし、 2021 年度の成果より、磁性金属は、分子とは独立に遷移金属の島を形成し、また分子下に潜り込むように成 長することが判明した。		
7. 得られた研究成果(1200 字以内)	本研究は全て、超高真空中で実施した。超高真空・室温・走査トンネル顕微鏡(STM)装置、超高真空・室 温・紫外光電子分光装置(UPS)、エックス線光電子分光(XPS)装置を用いて実施した。 貴金属基板表面を反応場として用いた。トリスプロモベンゼン1,3,5-tris(4-bromopfenyl)benzene: TBB 分 子を前駆体分子として使用した。基板温度室温で TBB 分子を昇華レート 0.15 nm/min(るつぼ温度122.8°C)で 吸着すると、TBB 分子から Br 原子が脱離する。Br 脱離した TBB 分子は基板表面を熟拡散し、別の Br 脱離 した TBB 分子と衝突し、新たな C-C 共有結合を形成する。このウルマン反応が繰り返されることで、数十 nm サイズの共有結合性有機分子構造体 (COF:covalent organic framework)を作製した。 本研究では、安定な面直磁気異方性を有することが分かっている、Cu(111)基板表面上の磁性金属ナノ島に 着目した。準備槽で基板処置や製膜を行った後、超高真空を保持したまま解析槽に移動しSTM/UPS/XPS 測 定を行った。 作製した COF 膜の STM 観察より、室温では六角形格子の割合は39%であったが、ポストアニール(430 K)に より 81%まで大幅に改善する事が分かった。また、COF 膜の UPS 曲線から、COF 膜の HOMO ピークを フェルミ準位下-2.2 eV に確認した。-2.7 eV 近傍の Cu(111) dband も COF 膜形成により大きく変化すること が分かった。 ポストアニール後の COF 膜へ、コバルト Co を僅か 0.01 原子層分だけ蒸着した (flux 9.5 nA, 6 s) 。当 初、ハニカム格子の穴の中に規則正しく Co ナノ島が独立に成長する領域を確認した。つまり、Co は無理に分子格 子内に入るよりも、分子と Co ナノ島が独立に成長する領域を確認した。。また、分子格子内に 吸着した Co は、格子穴の中にいるよりも分子格子の下に潜り込もうとすることも判明した。ー方で、UPS 結果は、Co 3d 状態と COF 膜 HOMO 状態は混成しないことを示した。 本研究より、Cu(111)上 COF 膜に Co を吸着しても、COF は保持されることは分かった。しかし、COF と 基板間の結合は弱いため、Co がCOF 下に潜り込んだ方がエネルギー的に安定なことも判明した。 磁性原子格子膜の作製には、分子膜内において磁性原子と分子間の結合が必要な事、さらに、基板と吸着 物との電子的結合が弱いことが必要条件であると判明した。今後の研究に活用したい。		
8. その他			
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 		
14 1/2			

了了种于训 元则 六间 们 而训 元 天爬 取口		
	https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html	Τ
	 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 	
	● 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係	
	mail: r/133@orion.ac.jp	L
	TEL:0564-55-7133	

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2022-04-27		
報告者	氏名 (Name): 中山 泰生 所属機関 (Institute) 東京理科大学 電話 (Phone no.) 0471229508	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 講師 E-Mail nkym@rs.tus.ac.jp

1. 種別	協力研究
2. 課題番号	21-206
3.研究課題名	エピタキシャル有機半導体pn接合の電子構造評価(II)
4. 所内対応者(敬称略)	解良 聡
5. 共同利用研究者(敬称略)	 ・郡上 祐輝: 東京理科大学大学院理工学研究科 大学院生 ・染谷 大地: 東京理科大学大学院理工学研究科 大学院生 ・伊藤 航世: 東京理科大学大学院理工学研究科 大学院生 ・宮本 淳之介: 東京理科大学大学院理工学研究科大学院生 ・山内 要: 東京理科大学理工学部 学部学生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究課題は、ドナー性(p型)・アクセプター性(n型)双方の有機半導体分子がいずれも高秩序に整列 した「エピタキシャル有機半導体pn接合」を創製し、その電子バンド分散構造を実測することを目的とす るものである。今年度は、過去の協力研究において価電子バンド分散の実測に成功したp型有機半導体物質 を対象に、その単結晶上へのn型分子の成膜と電子構造解析を行った。現時点では電子バンド分散の実測に は至っていないが、n型分子のエピタキシャル成長による高秩序pn接合の形成を示唆する結果を得た。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	 1)研究目的 有機エレクトロニクスは、「もののインターネット」化の加速する今日の高度情報化社会において有力な 次世代産業技術の地位を固めつつある。有機半導体において優れたキャリア輸送特性を得るのに必要となる のはバンド伝導の実現であり、その根源となる分子間に非局在化した電子状態(電子バンド)の発現であ る。角度分解紫外光電子分光法(ARUPS)により有機半導体単結晶試料の価電子バンド分散を実測することは 困難な課題であったが、申請者らが確立してきた手法により有機半導体材料全般に適用可能な手法となりつ つあり、実際、ルブレン(C42H28)やペンタセン(C22H14)といった代表的な高移動度p型有機半導体の単結晶 試料では数100 meVの幅でエネルギー分散した価電子バンドの形成が実験的に確認されている。有機半導体 のバンド伝導性を、有機ELや有機太陽電池のような有機光エレクトロニクスQCP)デバイスに活用するために は、ドナー性(p型)・アクビオター性(n型)の二種類の料料を組み合わせた「pn接合」において高い結晶性を実 現する必要がある。当研究グループでは、これまでにルブレンやペンタセンのバルク単結晶表面上にn型分子 の結晶性の良い薄膜がヘテロエピタキシャル成長した高秩序な有機半導体ph接合の創製に成功し、ペンタセ ン単結晶表面上にフッ化ペンタセン結晶薄膜をエピタキシャル成長させたpn接合の創製に成功し、ペンタセ ン単結晶表面上にフッ化ペンタセン結晶薄膜をエピタキシャル成長させたpn接合の創製に成功し、ペンタセ ン単結晶表面上につッ化ペンタセン結晶薄膜をエピタキシャル成長ささたの財会合では価電子バンド分散の実 測にも成功している。 本研究課題では、有機半導体単結晶を「基板」として用いることで極めて結晶性の良好なエピタキシャル 有機半導体ph接合を実現し、さらにその電子バンド構造を精緻に解明することで、非局在化した高移動度 キャリア状態を利用した高効率な有機OPデバイスへの応用展開へ向けた学術基盤を確立することを目的とし た。 2)研究成果 2020年度の協力研究実施により価電子バンド分散の実測に成功したジナフトチエノチオフェン(DNTT)単結 晶表面上にn型分子であるC60がエピタキシャル成長することを示唆する結果が昨年度の協力研究により得ら れていたことを踏まえ、今年度はDNTT単結晶表面上のエピタキシャルとG0の協力構造を精密に決定するとと もに、結晶構造がC60とは大きく異なるn型有機半導体であるペリレン四カルボキシイをド(PTCD)の(潮産準備 中)したー方で、PTCDについてはC60とは大きや水水成長しなの、あいはしたとし ても結晶性が著しく劣ることを示す結果が得られた。他方、電子構造解析についても昨年度に引き続き費所 解したえして基材となるDNTT単結晶内部における電荷トラップによるチャージアップが懸念され、その原因 となる夾雑不純物を極力低減した試料に対して電子構造を構造やすいがすいまっとかく後の課題である。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html

	 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html
	 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-26		
報告者	氏名 (Name): 村上 慧 所属機関 (Institute) 関西学院大学 電話 (Phone no.) 079-565-8906	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 准教授 E-Mail kei.murakami@kwansei.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2. 課題番号	21-207	
3. 研究課題名	新触媒反応を基盤とした分子物性解明と微結晶構造解析	
4. 所内対応者(敬称略)	瀬川泰知	
5. 共同利用研究者(敬称略)		
6.実施した研究の概要 (200字程度以内)	報告者が開発した八員環構築を伴うパラジウム触媒反応の反応機構解明およびその生成物の物性解明を目的 として共同研究を行なった。これまでの研究では、クロロフェナントレンとパラジウムの反応により、生成 する反応中間体であるアリールパラジウム錯体の結晶構造が得られていた。この錯体を足がかりとして、速 度論実験などを行なったが困難であった。そのため、今回の研究では計算科学を用いる反応機構の解明検討 を行なった。	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	 報告者はパラジウム触媒を用いる二つの環化カップリング反応を見つけている。一つはクロロフェナントレン誘導体の二量化であり、もう一つはビフェニレンをカップリングパートナーとして用いるクロロフェナントレンとのクロスカップリング反応である。これまで反応機構解明のために検討を行なってきた。前年度には、クロロフェナントレンとパラジウムの反応により、生成するアリールパラジウム錯体の結晶構造を瀬川 准教授との共同研究にて明らかにした。得られた錯体は安定であり、これを用いる反応機構解析を検討した。速度論実験などの様々な実験を行なってきたが、意義あるデータ取得が難しく、計算科学を用いる反応 機構解析へと方針を転換した。 計算科学を用いる解析を行った結果、実験結果を合理的に説明できる反応機構を提唱することができた。詳細は割愛するが、クロロフェナントレンの二量化反応においては、(1)クロロフェナントレンのパラジウムへの酸化的付加、(2)分子内C-Hパラデーションによるパラダサイクル生成、(3)クロロフェナントレンのパラダサイクルへの酸化的付加、(4)再度起こる分子内C-Hパラデーションによるスピロパラダサイクル生成、(5)2回の還元的脱離による目的とする含入負環フェナントレンニ量体生成というステップであることが明らかになった。興味深いことに、2回目の還元的脱離ではアリール基が最初トランス位置にあり、シスに異性化が必要となる。このステップの活性化エネルギーが想定以上に大きいことが示された。クロフェナントレンとピフェニレンのクロスカップリング反応では、(1)クロロフェナントレンのパラジウムへの酸化的付加、(2)分子内C-Hパラデーションによるパラダサイクル生成、(3)ピフェニレンのパラジウムへの酸化的付加、(2)分子内C-Hパラデーションによるパラグサイクル生成、(3)ピフェニレンのスピロパラダサイクルと説、この酸化的付加、(2)分子内C-Hパラデーションによるパラがサイクル生成、(3)ピフェニレンのスパラジウムへの酸化的付加、(2)分子内C-Hパラデーションによるパラがサイクル生成、(3)ピフェニレンのスピロパラダサイクルへは置いたの応機構があおもな計算科学によって妥当であったことが示された。クロスカップリングにおいて、クロロフェナントレン、もしくはピフェニレンのいずれが最初に反応するかが実験では解明できない不明点だったが、計算科学によって明らかになった。今後は、今一度実験に戻り、計算科学をサポートする検討を進めていきたいと考えている。 	
8. その他	新型コロナウイルス感染症の影響により、来所せずリモートでの打ち合わせを行なった。	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 	

	https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html
	 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

٦

提出日	2022-04-28		
報告者	氏名 (Name): 高嶋 圭史 所属機関 (Institute) 名古屋大学 電話 (Phone no.) 0527895687	部局 (Department) シンクロトロン光研究センター FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail takasima@nusr.nagoya-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-208
3.研究課題名	位相制御された逆コンプトン散乱ガンマ線の発生
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 政博
5. 共同利用研究者(敬称略)	 ・郭磊:名古屋大学シンクロトロン光研究センター助教 ・真野篤志:名古屋大学シンクロトロン光研究センター技術職員 ・山本涼平:名古屋大学シンクロトロン光研究センターM2 ・保坂将人:名古屋大学シンクロトロン光研究センター客員准教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、蓄積リング中の電子ビームにレーザーを衝突させ、逆コンプトン散乱によって発生するガンマ 線の位相を制御する手法の開発を目指している。2021年度はレーザーパルスを整形する光学系を構築し、短 パルスレーザーを用いてダブルパルスの発生の確認を行った。また、既存のレーザーコンプトン散乱用レー ザー輸送ラインを用いて、レーザーパルスを蓄積リング中を周回している電子ビームまで輸送することに成 功した。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	レーザーと蓄積リング内の電子ビームの衝突による逆コンプトンガンマ線実験に利用するためのレーザーパ ルスを整形するために、マイケルソン干渉計型のコンパクトな光学系の構築を行った。この光学系を用い て、短パルスレーザーから発生する一つのレーザーパルスから、時間的に連続した二つのレーザーパルス (ダブルパルス)を生成できることを確認し、レーザーのパルス幅、二つのレーザーパルスの時間幅の測定 を、オートコリレータを用いて行った。また、ダブルパルスレーザーのスペクトルの測定も実施した。さら に、BL1U近くに設置してあるレーザーハッチ内で生成したダブルパルスレーザーを、既存のレーザーコンプ トン散乱実験用レーザー輸送ラインを用いて蓄積リングを周回中の電子ビームまで輸送することに成功し た。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

Т

提出日	2023-04-25		
報告者	氏名 (Name): 鈴木 達哉 所属機関 (Institute) 青森大学 電話 (Phone no.) 017-738-2001 (内線5419)	部局 (Department) 薬学部 FAX (FAX no.) 017-738-0143	職 (Job Title) 助教 E-Mail t.suzuki@aomori-u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-209	
3.研究課題名	糖アジドの還元にともなうライゲーション反応の開発	
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一	
5. 共同利用研究者(敬称略)		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	糖鎖はタンパク質や脂質に結合し、様々な生命現象において重要な役割を果たす。その構造多様性ゆえに、 均一な糖鎖構造を持つ生体試料を調製し研究に用いることは難しく、化学合成により均一な糖鎖構造を持つ 生体分子を調製し、その構造と機能の相関を明らかにすることは重要である。本研究では、均一糖鎖構造を 持つ生体分子の化学合成を加速するために、糖アジド体を用いるライゲーション反応の開発を推進する。	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	糖タンパク質の合成には糖アジド体を前駆体として用いる方法が、いくつかの研究グループによって報告が行われているが、中間体として発生する糖アミノ体の加水分解に対する不安定性の問題から、必ずしも合成 収率が高いわけでない。我々はこれまでに1ポット合成による効率的な糖アジドを糖アミドに変換するライ ゲーション反応を開発してきているが、その詳細なメカニズムは未解明な部分があった。この糖アジド体へ のライゲーション反応を発展・効率化するためには、反応における生成物、副生成物、中間体などを同定 し、その反応機構を詳細に理解することが重要である。加藤晃一教授グループとの2020年度後期分子研協力 研究においては、糖アジド体に対するライゲーション反応の反応系を確立することに注力し、グルコース1位 アジド体を反応基質とし、1ポットシュタウディンガーライゲーション反応により、糖アミノ酸のモデル化 合物を収率70%以上で得られることを確認した。一方で、反応条件によっては40%以上の割合で、アノマー 位が異性化したαアミドグリコシドが副生することが確認されたため、本年度は本反応の反応機構の推定に取 り組んだ。リン試薬の種類の検討、反応系中に加える水の有無の検討などから、収率およびアノマー異性体 の生成比率に大きな違いがみられることが分かり、リン試薬の種類により異なる反応機構で反応が進行して いることが示唆された。この結果は主に反応に寄与すると想定していたアミン中間体ではなく、アミン中間 体に至るまでの中間体であるイリド中間体、またはホスファゼン中間体なども反応に深く関与し、これら中 間体における安定性およびグリコシドのアノマー異性化比率が、最終的に得られる糖アミノ酸モデル化合物 の立体選択性に影響を及ぼしている可能性を示唆する結果であった。現段階では、これら中間体における異 性化の制御は未達成であるが、反応条件の更なる検討、または反応基質の保護基様式の検討などにより、中 間体における異性化比率を制御することができれば立体選択性の改善と反応収率の向上が見込まれるものと 考えている。	
8. その他		
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133	

提出方法等のご案内	■問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	---

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-05-24		
報告者	氏名 (Name): 山田 洋一 所属機関 (Institute) 筑波大学 電話 (Phone no.) 0298535038	部局 (Department) 数理物質系 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 准教授 E-Mail yamada@bk.tsukuba.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-210	
3. 研究課題名	モメンタムマイクロスコープによる高移動度有機半導体の伝導機構解明	
4. 所内対応者(敬称略)	解良聡	
5. 共同利用研究者(敬称略)		
 6.実施した研究の概要 (200字程度以内) 	高移動度有機半導体であるPiceneやDph-BTBTの高品位配向膜を作製し、その光電子トモグラフィーを行なった。	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	結晶性が高い、高移動度の有機半導体が注目を集めている。我々はこれらの有機半導体の高品位な薄膜を 作製し、その分子軌道の形状を光電子トモグラフィーにより再構成することを目指している。光電子トモグ ラフィーは角度分解光電子分光データから分子軌道を再構成する強力な手法であるが、このために必要とさ れる測定試料は高配向性が求められるため、これまでは高配向膜が実現されてきている一部のモデル分子が 注目されて研究されてきた。今後、光電子トモグラフィーをより実用的な分子に応用していことは有機半導 体の電動機構解明に向けて非常に重要であるが、そのためには実用分子の配向膜を必要とする。 我々は、piceneやDph-BTBTのやや実用的な分子材料に注目し、異方的なAg(110)表面を利用してそれらの 配向膜を作成してきた。本研究課題ではUVSORのモメンタムマイクロスコープを用い、この配向膜をもちい た光電子トモグラフィーを行うことを目的とした。本課題での実験の結果、PiceneやDph-BTBTに関して光電 子角度分布を明瞭に取得することができた。その結果、Piceneの配向膜に関する実験結果は、単分子を用い た光電子角度分布のシミュレーションによりよく再現され、Picene膜では隣接分子間での分子軌道の重なり がそれほど顕著ではないことがわかった。この結果は原著論文として発表した[1]。 一方で、Dph-BTBTの配向膜の光電子角度分布は単分子のシミュレーションとは一致しない。これはこの薄 膜において、隣接分子間の軌道混成が顕著であることを示している。最近DFT計算の結果、Dph-BTBTの配向 膜の電子状態が明らかになり、顕著な軌道混成が超こっていることが明らかになた。これは走査トンネル顕 微鏡による観察とも一致している。このため、Dph-BTBTの配向膜中の混成した分子軌道の光電子角度分布は 単分子から変化していることが示された。この結果を現在論文投稿中である[2]。 [1]Photoemission Tomography of a One-Dimensional Row Structure of a Flat-Lying Picene Multilayer on Ag(110) Masato Iwasawa, Shinnosuke Kobayashi, Masahiro Sasaki, Yuri Hasegawa, Hiroyuki Ishii, Fumihiko Matsui, Satoshi Kera and Yoichi Yamada J. Phys. Chem. Lett. 2022, 13, 6, 1512–1518 [3]Y. Yamada, et al., (in preparatiuon)	
8. その他		
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp 27 ar2	

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

Г

下記のとおり実施しましたので報告します。

Т

提出日	2022-03-28		
報告者	氏名 (Name): 北浦 守 所属機関 (Institute) 山形大学 電話 (Phone no.) 0236284560	部局 (Department) 理学部 FAX (FAX no.) 0236284567	職 (Job Title) 教授 E-Mail kitaura@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-211	
3.研究課題名	超短パルスガンマ線誘起陽電子消滅分光法を用いた原子空孔型欠陥分析法の開発	
4. 所内対応者(敬称略)	平義隆	
5. 共同利用研究者(敬称略)	・大高拓海:山形大学理学部 学部学生	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、超短ハ [°] ルスカ [*] ンマ線誘起陽電子消滅分光法(GiPALS)を用いた固体における原子空孔型欠陥 分析法の開発を目指して、いくつかの無機化合物の結晶やセラミックスにおいてGiPALS実験とDFTに基づく 陽電子消滅寿命の理論計算結果を行い、両者の定量的比較を行った。また、いくつかの新しい分光法の可能 性についても意見交換を行い、次年度には実現可能な方法からデモンストレーションすることにした。	
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	協力研究を通じて得られた成果を以下に列挙する。 (1)ガーネット構造を有する多成分系酸化物はレーザー、シンチレータおよび白色LEDとして利用される重要 な物質群である。これらの物質群では高品質な試料を得るために、潜在的に導入される格子欠陥を抑えるに はどうすればよいか、長年にわたる課題があった。この課題を克服するには結晶育成時に導入される空孔型 欠陥による電荷補償効果を立証する必要があり、そのためにGiPALS実験とDFT計算を行なった。ガーネット 構造には結晶学的に異なる3つのワイコフ位置が存在し、そのうちの16aサイトと24dサイトに空孔が導入され ることを見出した。また、不純物を共賦活すると空孔型欠陥が消失し光励起キャリアのトラップとなる格子 欠陥を抑制され結晶性が向上することを明らかにした。この研究では、陽電子消滅寿命を通じてGiPALS実験 とDFT計算を組み合わせることで空孔型欠陥のサイトと構造を正確に同定できることを立証できたので、そ の研究成果を公表すべく論文投稿した。 (2)ガラスのような環状ネットワークを有する化合物においてドーパントは侵入型欠陥として格子間で安定化 すると考えられている。こうした侵入型欠陥の形成が優れた物性の発現に如何にして関わるのか、をGiPALS 実験とDFT計算の組み合わせによって調べた。その結果、優れた物性の発現が環状ネットワーク秩序の乱れ によって生じた局所的な秩序構造の形成と密接に関わる証拠の一端を見出した。その証拠の裏付けとなる データを取得するために、現在は他の実験を行なっている。また、侵入型欠陥を捉えるための新たな方法と して可視光照射による電子状態の変調を利用した新しい可視光ガンマ線同時照射陽電子消滅寿命分光の開発 を次年度に実施してその有効性を検証することを計画した。	
8. その他		
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133	

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-05-24		
報告者	氏名 (Name): 西山 桂 所属機関 (Institute) 名城大学 電話 (Phone no.) 0528382345	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail knis@meijo-u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-212	
3.研究課題名	ナノスケール蓄光材料の新規開発と有機・無機媒体への分散	
4. 所内対応者(敬称略)	平本 昌宏	
5. 共同利用研究者(敬称略)		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究においては、①アルミン酸ストロンチウムにEu2+, Dy3+をドープした材料, Eu2+, Dy3+@SrAl2O4, ならびに②酸化イットリウム発光希□類ナノ粒□ Eu3+@Y2O3 の、電□顕微鏡に おけるモルフォロジー観察を□う。これらのナノ粒□は、①蓄光性能を持つ、②蓄光ではなく通常のナ ノ発光体であるが輝度が明るい、という特徴をそれぞれ持つ.	
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	FE-SEMを用いて観察した試料の電顕像を得た。.ミセル法ではCTAB, 硝酸ユウロピウム(Ⅲ) 六水和物,硝酸 イットリウムn水和物,イオン交換水50gを使用し,100分攪拌後,高圧用反応分解容器に入れ,マントルヒー ターで約200℃で加熱したサンプル12が図2である。こちらのサンプルを比較対象として配合の変化や焼成時 間による粒子のモルフォロジーを比較した. 粒径は約500 nmから800 nmである. 一方,水熱法を6時間行ったところ,粒径が約100 nmから1000 nmとなった. 水熱法3時間では大きな粒子がないため粒径分布が均等になるように生成された粒子同士が結合し,水熱法6時 間となると3時間の時点で出来ていた粒子同士が結合し大きな粒子へと成長し,新たにできた小さな粒子はより 大きな粒子と結合しようとするため,粒径分布がばらつくと考えられる.また上記サンプルと同じ配合で水熱法 を3時間行い,荒めの濾紙を通した後に遠心分離機を使用することでより小さいナノ粒子を選別し,図4のように 粒子径が約20 nmから50 nmとなった. CTABを2倍すると粒子径も2倍となった.これはCTABが増え,ミセルが多くなり希土類イオンが少なく吸着する ことで水熱法中に粒子合成が行われにくいためと考えられる.結論として、 水熱法を6時間行うことで約100 nmの粒子を生成することができ,小さな粒子は大きな粒子と結合しやすいと いう性質がわった.また粒子をより小さくするためにはCTABを増やすことでミセルに対する希土類イオン の割合を減らすことが必要である.また本研究ではろ紙を使用し,より小さな粒子を選別することで目標である 20nmの発光ナノ粒子を生成することができた。	
8. その他	該当なし	
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133	

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--
下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-04		
報告者	氏名 (Name): 中村 和裕 所属機関 (Institute) 群馬大学 電話 (Phone no.) 0272208943	部局 (Department) 大学院保健学研究科 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail knakamur@gunma-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-213
3.研究課題名	赤外自由電子レーザーによるポリアラニン凝集解離過程の計算
4. 所内対応者(敬称略)	奥村 久士
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ポリアラニン病では、それぞれの疾患の原因タンパク内のアラニン反復配列が伸長する事によりタンパクが 凝集し、それが細胞機能障害をひこおこす。治療を念頭に置いたとき、凝集を解離することが肝要であり、 そのためのツールとして赤外自由電子レーザーを用いた。実験系では凝集ポリアラニンに照射を行うが、時 間分解能を高めた解析には計算が必要であるため、本課題では、レーザーによる解離過程をシミュレーショ ンした。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	2021年度はポリアラニンの凝集体に対するレーザ照射実験に対応する分子動力学シミュレーションを開始した。具体的にはまず平衡系の分子動力学シミュレーションにより主鎖のC=Oに関する赤外吸収スペクトルを 計算し、その結果から共鳴波数を1680カイザーと決定した。 次にその共鳴波数で振動する電場をかける非平衡分子動力学シミュレーションを実行した。すでに行って いたアミロイドβペプチドの凝集体は1000発程度の電場パルスで破壊できたのに対し、ポリアラニンの凝集 体ではあまり破壊できなかった。このことから、ポリアラニン凝集体はアミロイドβペプチド凝集体より破壊 されにくい傾向にあることが明らかになった。 2022年度には、引き続きポリアラニン凝集体を破壊できるまで非平衡分子動力学シミュレーションを実行 することとした。
8. その他	
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-19		
報告者	氏名 (Name): 柳井 毅 所属機関 (Institute) 名古屋大学	部局 (Department) トランスフォーマティブ生命分 子研究所	職 (Job Title) 教授
	電話 (Phone no.) 052-747-6397	FAX (FAX no.)	E-Mail yanait@gmail.com

1.種別	協力研究
2.課題番号	21-214
3.研究課題名	光合成アンテナ系の分子機構の解明に向けた計算化学的解析
4. 所内対応者(敬称略)	斉藤 真司
5.共同利用研究者(敬称略)	・名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・柳井 毅 教授 ・名古屋大学・トランスフォーマティブ生命分子研究所・藤本 和宏准教授 ・名古屋大学・理学研究科 物質理学専攻(化学系)・修士1年・宮下 知也
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	光合成系の集光アンテナでは励起エネルギー移動を用いることで、 効率良く太陽光エネルギーを獲得してい る。集光アンテナの分子機 構の理解に向けて計算化学的にアプローチするため、本研究では 分子動力学法 (MD)と時間依存密度汎関数法(TD-DFT)を用い ることで、集光アンテナ中に存在する色素分子の吸収スペクト ル計 算を試みた。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	光合成系の集光アンテナタンパク質に対して MD 計算を実施し、こ こから得られた色素分子(クロロフィル) の配置に対して励起状態 計算を行った。計算する分子構造の配置数が膨大となるため、本研 究では計算精度 と計算コストのパランスの観点から、TD-DFT 法を用 いて励起状態計算を実施した。得られた励起エネル ギーの値から平 均値と標準偏差を求め、励起エネルギーに関する熱揺らぎの大きさ を評価した。次に、得ら れた励起エネルギーと振動子強度を用いて 吸収スペクトルの計算を行ったところ、実験の吸収スペクトルの 概形 を再現することに成功した。本研究は斉藤真司教授と協力しながら実施した。クロロフィルの吸収スペ クトルの概形を計算することができた。本研究の成果として以下論文は出版された。 Kazuhiro J. Fujimoto, Tomoya Miyashita, Takehisa Dewa, Takeshi Yanai, Sci. Rep., 2022, 12, 15091, "Determination of FRET orientation factor between artificial fluorophore and photosynthetic light-harvesting 2 complex (LH2)"
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-18		
報告者	氏名 (Name): 山中 優 所属機関 (Institute) 奈良先端科学技術大学院大学 電話 (Phone no.) 0743726111	部局 (Department) 先端科学技術研究科 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 助教 E-Mail mymnk@ms.naist.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-215
3.研究課題名	センサータンパク質を駆動系とした可変型タンパク質超分子の創製
4. 所内対応者(敬称略)	古賀 信康
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	3Dドメインスワップ超分子構造を基にした分子設計により、閉環状3量体を形成するタンパク質とリガンド 結合により二量体—単量体遷移を示すセンサータンパク質を融合した人工タンパク質の超分子について、絶 対分子量をSEC-MALS測定により決定する計画だったが、代表者が研究外職へ転職したため、計画実施が思 う様にできず研究の大半が未実施に終わった。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	3Dドメインスワップ超分子構造を基にした分子設計により、閉環状3量体を形成するタンパク質BBPI9とリ ガンド結合により二量体—単量体遷移を示すセンサータンパク質AVCPを融合した人工タンパク質AVCPn- BBPI9-AVCPc (ABA)の超分子について、絶対分子量をSEC-MALS測定により決定する計画だったが、代表 者が研究外職へ転職したため計画実施が思う様にできず研究の大半が未実施となり、特筆すべき研究成果は 得られなかった。
8. その他	
8. その他 注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-09		
報告者	氏名 (Name): 黄 晋二 所属機関 (Institute) 青山学院大学 電話 (Phone no.) 0427596251	部局 (Department) 理工学部 FAX (FAX no.) 0427596251	職 (Job Title) 教授 E-Mail koh@ee.aoyama.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-216
3.研究課題名	イリジウム単結晶薄膜上に化学気相成長したグラフェン膜の評価
4. 所内対応者(敬称略)	松井 文彦
5. 共同利用研究者(敬称略)	黄 晋二:青山学院大学理工学部 教授 山口 隼人:青山学院大学理工学研究科 大学院生 田村 圭吾:青山学院大学理工学研究科 大学院生 橋本 恵里:青山学院大学理工学研究科 大学院生
6.実施した研究の概要 (200字程度以内)	化学気相成長 (CVD) 法は大面積かつ高品質なグラフェンを得られる有力な手法である。我々はこれまでに、 単結晶性を有するエピタキシャルIr(111)/サファイア基板を用いたCVD法に取り組み、高品質な単層グラ フェンの成膜や基板再利用性を実証した。本研究では、光電子運動量顕微鏡(PMM)を用いてIr(111)/サ ファイア上のCVDグラフェンの単結晶性や電子の相互作用を定量的に評価した。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	CVD法を用いてIr(111)/サファイア基板上にグラフェンを成長させた。成長条件は、成長温度を1000°C、成長 時間を60 min、水素とメタンのガス流量比を100:10(試料#1)、200:10(試料#2)とした。事前にラマン分光 測定と原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察を行ったところ、ラマン分光測定によりグラフェン特有の2D ビークとGビークが観測され、AFM観察によりグラフェンとIr(111)との熱膨張係数の差によって生じるリン クルが観測されたことから、Ir(111)/サファイア基板上にグラフェンが成長していることが確認された。 二つの試料に対し、UVSOR BL6UのPMMを用いて価電子帯光電子分光測定(VB-PES)を行った。#1では明瞭 なグラフェンの波数空間におけるK点のパターンを観測し、ドメインの回転の無いグラフェン (R0)がエピタ キシャルに成長したことが明らかになった。またこの回転の無いグターンが数百µm四方の範囲の測定点で観 測された。#2は#1に比べてわずかにぼやけたパターンが観測され、Ir(111)の格子ベクトルに対し30°回転した ドメイン (R30)のグラフェンが成長していた。#10試料について、照射エネルギーを変化させた際にM鞍点 のピーク位置が約0.1 eV程度の変化に留まったことから、#1は単原子層のグラフェンであることが分かっ た。 二つの試料に対して、価電子帯分散スペクトルを測定したところ、ディラック点が観測されなかったことか ら、グラフェンからIr(111)へ電荷移動(p型ドービング)が生じていることが分かった。この電荷移動量につい て、M鞍点の結合エネルギーから評価した。M鞍点の結合エネルギーは、#1が2.30 eV、#2が2.25 eVであ り、#2ではより多く電荷移動が生じていた。グラフェンからIr(111)への電荷移動量はグラフェンのドメイン 方向に依存することが報告されており、#14ドメイン方向がそろったグラフェンであること、#24回転した ドメインが含まれるグラフェンであることから、CVD成長において成長条件を変化させることでグラフェン の結晶方位やIr(111)との電子的相互作用が変化することが示唆された。 以上のように、Ir(111)/サファイア基板上のグラフェンCVD成長において、数百µm四方で高い単結晶性を有す る単原子層のグラフェンとIr(111)との電子的相互作用の関係をCVD成長条件によって制御することができ る、という知見を得た。BL6UのPMMを用いてラマン分光法やAFMなど従来の手法を補完することで、グラ フェン/Ir(111)の定面的な評価を達成した。
8. その他	本協力研究に関連する成果リスト: 原著論文 [1] Eri Hashimoto, Keigo Tamura, Hayato Yamaguchi, Takeshi Watanabe, Fumihiko Matsui, and Shinji Koh, "Characterization of Epitaxial CVD Graphene on Ir(111)/α-Al2O3(0001) by Photoelectron Momentum Microscopy," Jpn J. Appl. Phys., 61, SD1015 (2022). *本論文を添付いたしました。 学会発表 [1] Eri Hashimoto, Keigo Tamura, Hayato Yamaguchi, Fumihiko Matsui, and Shinji Koh "Characterization of Epitaxial CVD Graphene on Ir(111)/α-Al2O3(0001) by Photoelectron Momentum Microscopy," 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2021), P21-7 (ondemand movie), Oct. 26 (2021). [2] Fumihiko Matsui, Satoshi Kera, Eri Hashimoto, Shinji Koh, Yoshihide Aoyagi, Shinya Ohno, and Shigemasa Suga, "Dark field imaging of multi-domain surfaces using UVSOR Photoelectron Momentum

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書 Microscope," 14th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation, Hamburg, Germany, Mar. 28-Apr. 1st (2022). [3] 橋本 恵里、田村 圭吾、山口 隼人、松井 文彦、黄 晋二「光電子運動量顕微鏡を用いたlr(111)/α-Al2O3(0001)上CVDグラフェンの評価」第69回応用物理学会春季学術講演会、22p-P03-12、青山学院大学、 2022年3月22日 (ポスター発表) 注意事項 • 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ● 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html • 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー ジより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html • 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 担当係 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

REGULAR PAPER

Characterization of epitaxial CVD graphene on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) by photoelectron momentum microscopy

To cite this article: Eri Hashimoto et al 2022 Jpn. J. Appl. Phys. 61 SD1015

View the article online for updates and enhancements.

You may also like

- Large effect of metal substrate on magnetic anisotropy of Co on hexagonal boron nitride Iker Gallardo, Andres Arnau, Fernando Delgado et al.
- <u>The role of substrate on stabilizing new</u> phases of two-dimensional tin Xi Dong, Lizhi Zhang, Mina Yoon et al.
- <u>Atomic-scale defects and electronic</u> properties of a transferred synthesized <u>MoS₂ monolayer</u> Ida Dela Marion, Davor apeta, Borna Pieli et al.



Check for updates

Characterization of epitaxial CVD graphene on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) by photoelectron momentum microscopy

Eri Hashimoto¹, Keigo Tamura¹, Hayato Yamaguchi¹, Takeshi Watanabe¹, Fumihiko Matsui², and Shinji Koh^{1*}

¹Department of Electrical Engineering and Electronics, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, 5-10-1 Fuchinobe, Chuo-ku, Sagamihara, Kanagawa 252–5258, Japan

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

*E-mail: koh@ee.aoyama.ac.jp

Received November 29, 2021; accepted January 12, 2022; published online April 20, 2022

We characterized CVD-grown graphene with high single-crystallinity on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) by photoelectron momentum microscopy. A multifunctional photoelectron momentum microscope (PMM), which is installed with element-specific valence band photoelectron spectroscopy and Xray absorption spectroscopy, is a complementary characterization tool to conventional methods, such as Raman spectroscopy and atomic force microscopy, for comprehensive and quantitative characterization of graphene/Ir(111). Using PMM, we characterized the properties of CVD-grown graphene including the single-crystallinity, number of layers, crystal orientation, and degree of interaction between graphene and Ir(111) and clarified the relationship between these properties and the CVD growth conditions. © 2022 The Japan Society of Applied Physics

1. Introduction

Graphene,¹⁾ a two-dimensional (2D) honeycomb lattice of sp² hybridized carbon atoms, has attracted attention in various device applications as a transparent conductive film thanks to its many excellent properties such as high carrier mobility,²⁾ optical transparency,³⁾ mechanical flexibility,⁴⁾ and thermal conductivity.⁵⁾ CVD is a promising method to synthesize high-quality, large-area, and transferrable graphene. To exploit its excellent properties, graphene is required to be single-crystal because the domain boundaries of graphene cause inhibition of carrier transport⁶⁾ and loss of mechanical strength.⁷⁾ It has already been reported that the crystallinity of graphene depends on the underlying crystal structure of the substrate.⁸⁾ Therefore, to obtain a singlecrystal CVD graphene, it is necessary to use a single-crystal transition metal substrate. Among the various single-crystal metal catalyst substrates for CVD graphene (e.g. Ni,⁹) Cu,^{10,11} Ru, ¹²⁾ Co, ¹³⁾ and $Pt^{(14)}$), we focus here on Iridium (Ir). ^{15,16)} Ir is a suitable substrate for CVD growth of graphene thanks to its high melting point, chemical stability, and low carbon solubility.¹⁷⁾ Previously, we demonstrated growth of CVD graphene on epitaxial Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) substrates and the reusability of Ir(111) substrates using electrochemical transfer.¹⁸⁾ Furthermore, we demonstrated the CVD growth of monolayer graphene on the same $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) substrate multiple times by using a method to remove residual carbon atoms in Ir(111) after CVD.¹⁹⁾ However, we have not yet characterized the crystal structure including the singlecrystallinity of the graphene grown on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) in detail. In recent years, the crystal structure of graphene has been characterized by transmission electron microscopy,²⁰⁾ scanning tunneling microscopy,^{21,22)} and low energy electron diffraction.²²⁾ In this study, we focus on photoelectron momentum microscopy^{23,24)} for characterization of the single-crystallinity of graphene. The photoelectron momentum microscope (PMM) consists of a momentum microscope and a soft X-ray synchrotron radiation source. The real-space microscopic images and the 2D momentum-resolved photoelectron patterns can be acquired from the same position of the sample surfaces within the same instruments. PMM with high resolution is an analytical instrument to characterize the electronic structure of various samples such as 2D materials, thin films, and bulk crystals.^{25,26)} PMM functions not only as photoelectron spectroscopy (PES) but also as X-ray absorption spectroscopy (XAS) and photoelectron emission microscopy. Hence, PMM can characterize a wide range of graphene properties, such as single-crystallinity, the amount of carbon atoms, and the number of layers. In this study, we characterized graphene epitaxially grown on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) by photoelectron momentum microscopy and investigated the single-crystallinity, the numbers of graphene, and the degree of the interaction between graphene and Ir(111) using PMM. Through the characterization, we clarified for the suitable CVD growth condition of graphene on Ir(111).

2. Experimental methods

We deposited 450 nm thick Ir(111) layers on α -Al₂O₃(0001) substrates $(1 \times 1 \text{ cm}^2)$, which were 0.15° misoriented to the *m*-axis and 0.26° misoriented to the *a*-axis, by DC magnetron sputtering with the DC power of 40 W, growth temperature of 1150 °C, Ar flow rate of 5 sccm, total pressure of 3.0×10^{-3} Torr, and growth rate of 7.5 nm min⁻¹. Graphene was grown on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) by low-pressure CVD using hydrogen and methane gases in a quartz tube (EpiQuest CT-50-K). Before the growth, furnace $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) substrates were heated to 1000 °C and annealed under H₂ flow for 60 min. The growth conditions (flow rate of H₂ and CH₄, total pressure, and growth time) for the samples (#1-#4) are listed in Table I. Graphene on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) was cooled at the rate of 3.7 °C s⁻¹ after the growth. The crystal orientation and crystallinity of $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) were characterized by X-ray diffraction (XRD) measurements. The surface morphologies of Ir (111) sputtered on α -Al₂O₃(0001) and graphene grown on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) were characterized by atomic force microscopy (AFM) (Shimadzu SPM-9700). Graphene grown on Ir(111)/\alpha-Al2O3(0001) was characterized by Raman spectroscopy (WITec alpha300 532 nm laser) and photoelectron momentum microscopy. The electronic structures of graphene

Table I. CVD growth conditions for graphene on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001).

Sample number	Gas flow rate H ₂ :CH ₄ [sccm]	Total pressure [Torr]	Growth time [min]
#1	20:10	2	30
#2	100:10	6	30
#3	100:0.2	6	90
#4	200:10	8	30

grown on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) near the Fermi level were determined by valence band photoelectron spectroscopy (VB-PES) using PMM (SPECS KREIOS 150MM) at the linearly polarized soft X-ray beamline BL6U of the UVSOR-III synchrotron.^{23,24)} The photon energy was varied from 50 to 120 eV. The X-ray absorption near-edge structure (XANES) of graphene grown on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) was acquired by the Auger electron yield method using PMM. The photon energy was 300 eV. The work function for the PMM analyzer was determined to be 4.7 eV from the Fermi level measurement of Au. The field of view in the momentum mode was $4 \times 4 \mu m^2$, enabling local area electronic structure characterization.

3. Results and discussion

3.1. Ir(111) on sapphire

Figures 1(a)–1(c) show the XRD measurements for the Ir layers deposited on α -Al₂O₃(0001). The 2θ - ω profile for the Ir layer on α -Al₂O₃(0001) is depicted in Fig. 1(a). Diffraction peaks for Ir (111), Ir(222), α -Al₂O₃(0006), and α -Al₂O₃(00012) were observed, which suggests that Ir(111) was deposited on α -Al₂O₃(0001). The XRD pole figures along Ir[111] are shown in Fig. 1(b). The observed Bragg peaks for Ir{111} have six-fold symmetry. The in-plane orientation between the Ir(111) and



Fig. 1. (Color online) (a) 2θ - ω profile for Ir layer deposited on α -Al₂O₃(0001). (b) XRD pole figure along [111] of Ir. (c) XRD rocking curve for Ir(111).

 α -Al₂O₃(0001) was the same as we previously reported.¹⁸⁾ The Bragg peaks for Ir{111} ideally have three-fold symmetry.¹⁶ Thus, the Ir(111) had twin domains that were rotated 180° in plane. These results indicate that the Ir(111) was epitaxially grown on the α -Al₂O₃(0001) substrate. The XRD rocking curve is shown in Fig. 1(c). The FWHM of the rocking curve for the Ir (111) was 0.139°, which is almost the same as that for the Ir (111) we previously reported (0.131°) ,¹⁹⁾ thus indicating that the Ir(111) had low mosaicity and high crystallinity. The AFM image and profile for the surfaces of the Ir(111) are shown in Fig. 2. The average roughness height R_a was 0.49 nm, which indicates that the Ir(111) surface was flat. Continuous step terraces of the Ir(111), which were the nucleation sites of graphene islands,²⁷⁾ were observed. The average step height (red, green, and blue cross marks) was 0.23 nm, which almost corresponded to the one-atomic step height of the Ir(111) surface (0.22 nm).¹⁵⁾ These results demonstrate that the $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) had a high crystallinity and flat surface. Hence, the Ir(111) layers deposited on α -Al₂O₃(0001) are considered suitable substrates for CVD growth of graphene.

3.2. CVD graphene on Ir(111)

Graphene was grown by CVD on the Ir(111) epitaxially deposited on α -Al₂O₃(0001) substrates. Figures 3(a)-3(d) show the AFM images of the graphene surfaces on Ir(111) corresponding to samples #1, #2, #3, and #4, respectively. Wrinkles were observed for #2 and #4 [see Figs. 3(b) and 3(d)] but not for #1 and #3 [see Figs. 3(a) and 3(c)]. These wrinkles were formed due to the mismatch of the thermal expansion coefficients between graphene and the Ir(111).^{28,29)} The presence of wrinkles confirmed that graphene was certainly grown on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) for the growth conditions of #2 and #4. 2D and G peaks for graphene appeared in the Raman spectra for #2 and #4 [shown in Fig. 3(e)], where the 2D peaks were observed at 2705 cm^{-1} and 2698 cm^{-1} and the G peaks at 1606 cm^{-1} and 1612 cm^{-1} for #2 and #4, respectively. These Raman peaks were weak and noisy due to the electronic interaction between graphene and the Ir(111), as discussed later. The



Fig. 2. (Color online) AFM image and profile for surface of $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001).



^{2.0 μm} (a)



^{2.0 μm} (b)







Fig. 3. (Color online) AFM images of graphene surfaces on Ir(111) for (a) #1, (b) #2, (c) #3, and (d) #4. (e) Raman spectra of graphene on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001). Red line corresponds to #2. Blue line corresponds to #4.

sharp peaks at 2330 cm⁻¹ were caused by atmospheric N₂.³⁰⁾ For #2 and #4, the wrinkles observed in the AFM images and the 2D and G peaks in the Raman spectra prove the growth of graphene on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001). For #1 and #3, in which wrinkles were not observed, characteristic Raman peaks of graphene were also not observed. However, it is difficult to determine whether or not graphene was grown on the Ir(111) from these measurements because if the lattice vectors of graphene and Ir(111) are aligned in plane (*R*0 variant in Ref. 31), the π band of the *R*0 variant is hybridized with the Ir 5d state near the Fermi level. This hybridization creates a band gap between π and π^* that limits the phonon lifetime; thus, Raman active phonons of graphene are not observed due to the interaction between graphene and Ir.³¹⁾ Consequently, it is uncertain for #1 and #3 whether or not graphene was grown on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001). Since the Raman spectra of graphene on Ir(111) are strongly affected by the degree of the interactions between graphene and Ir (111), conventional characterization methods (e.g. the VB-PES used in this study) are required for quantitative characterization of the properties of graphene, such as crystallinity, number of layers, atomic arrangement, domain distribution, stacking style, and electronic interaction.

3.3. Characterization using PMM

This section describes the more detailed characterization using PMM. Element-specific information of graphene was obtained by appropriately setting the photon energy up to 50-60 eV. Figures 4(a)-4(c) show the iso-energy cross-sections of the 2D band dispersions at Fermi energy for samples #1, #2, and #4, respectively. For #3, where the wrinkles and Raman peaks of graphene were not observed, the valence band photoelectron (VBP) spectrum was also not observed, which confirms that graphene was not grown on the $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001). In contrast, for #1, where the wrinkles and Raman peaks of graphene were not observed, similarly to #3, a blurry pattern with 6-fold symmetry, which corresponds to the energy dispersion of graphene, was observed, as shown in Fig. 4(a). The presence of graphene on the Ir(111) for #1, which was not verified by AFM and Raman spectroscopy, was certainly revealed by using PMM. The distinct patterns were observed for #2 and #4 [see Figs. 4(b) and 4(c)], which suggests that the sharp pattern with a low background corresponds to high single-crystallinity. By comparing the patterns for #2 and #4, we found that #2 had the higher single-crystallinity. Similar clear patterns with exactly the same orientation were obtained at different positions around the measurement point shown in Fig. 4(b), indicating that #2 had high single-crystallinity for several hundred μm^2 . The slightly obscured pattern observed for #4 suggests that rotated domains such as $R30^{31}$ are included in graphene.

The C K-edge XANES spectra for #1, #2, #3, and singlecrystal graphite are shown in Fig. 4(d). The peaks at 285.5 eV were due to the transition of electrons from the C 1s state to the π^* orbital,³²⁾ and the absorption edge jump height corresponds proportionally to the amount of sp² C atoms. For #1 and #2, the amount of $sp^2 C$ atoms was smaller than single-crystal graphite, which is consistent with the fact that graphene (one or a few layers of graphite) was grown on Ir (111) for #1 and #2, as revealed by photoelectron momentum microscopy. On the other hand, for #3, where graphene was not grown on Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001), had almost the same amount of sp² C atoms as for #1 and #2. This indicates that although sp² C atoms were present, graphene was not formed for #3. In the growth conditions for #3, the flow rate ratio of H_2 to CH_4 was much higher than that for #1 and #2. H_2 acts as a cocatalyst in the formation of the active surface bound carbon species for graphene growth.³³⁾ For #3, it is considered that the lattice network of the graphene was incomplete due to an oversupply of the active carbon species.



Fig. 4. (Color online) Results of momentum-resolved VBP spectroscopy of graphene on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001). (a)–(c) Iso-energy cross-sections of 2D band dispersion at Fermi energy for (a) #1 (photon energy: 50 eV), (b) #2 (photon energy: 60 eV), and (c) #4 (photon energy: 50 eV). (d) C K-edge XANES spectra for #1, #2, #3, and single-crystal graphite. The photon energy was 300 eV.

Figure 5(a) shows the VBP spectra around the M saddle point for #2, which had the most distinct pattern of the twodimensional band dispersion [refer to Fig. 4(b)]. As shown in Fig. 5(a), when the photon energy was varied from 50 to 120 eV, the peak energies of the M saddle point shifted only 0.1 eV. In the case of graphite and multilayer graphene, the π band is split into two, a lower binding energy band $\pi_{\rm L}$ and a higher energy band $\pi_{\rm H}$, due to the interlayer interaction.^{34,35)} The p_z orbitals in the π_L band are aligned so that they are antiphase, while the p_z orbitals in the π_H band are aligned so that they have the same phase.³⁶⁾ The photoelectron structure factor³⁷⁾ causes the binding energy to oscillate as a function of photon energy for the π band dispersion,³⁶⁾ as shown in Fig. 5(b). Therefore, if the peak energy of the M saddle point obviously shifts when the photon energy is changed, it indicates that graphene has k_z dispersion and is multilayer. For the case of #2, no peak shift was observed and thus graphene had no k_z dispersion, implying that graphene grown on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) is monolayer. These results demonstrate that the gas flow rate of H_2 : $CH_4 = 100$: 10 (#2) is the most suitable condition for CVD growth of graphene on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001).

Figures 6(a)-6(d) show the momentum-resolved VBP spectra of graphene on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) for #2 and #4, in which the binding energy corresponds to the energy measured from the Fermi level. No Dirac points were observed in the VBP spectra along the *KTK* direction [see Figs. 6(a) and 6(c)] because the Fermi level was located below the Dirac points, which suggests that charge transfer from graphene to the Ir(111) occurred and graphene grown on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) was p-type doped. The binding energy of the M saddle point, which was evaluated from the VBP spectra along the *MTM* direction [see Figs. 6(b) and 6(d)], reflected the amount of charge transfer. When charge



Fig. 5. (Color online) Momentum-resolved VBP spectra around M saddle point for photon energy from 50 eV to 120 eV for (a) #2 and (b) single-crystal graphite.





Fig. 6. (Color online) Momentum-resolved VBP spectra of graphene for (a) #2 along $K\Gamma K$ direction, (b) #2 along $M\Gamma M$ direction, (c) #4 along $K\Gamma K$ direction, and (d) #4 along $M\Gamma M$ direction.

transfer occurs and the Fermi level is lowered, the binding energy of the M saddle point becomes lower. That is to say, a low binding energy of the M saddle point implies a high amount of charge transfer. The binding energies of the M saddle point for #2 and #4 were 2.30 eV and 2.25 eV, respectively, both of which are lower than that for singlecrystal graphite (2.80 eV),³⁸⁾ indicating that p-type charge transfer doping occurred for #2 and #4. It has previously been reported that the amount of charge transfer becomes higher if rotated domains such as R30 are included in graphene.³¹⁾ The lower binding energy for #4, i.e. the higher amount of charge transfer, compared to that of #2 can possibly be attributed to the presence of the rotated domains in #4, as suggested by the slightly obscured pattern of the iso-energy cross-section of the dispersion for #4 [refer to Fig. 4(c)]. Starodub et al. reported that the work function of R30 was 0.06 eV higher than that for R0,³¹⁾ i.e. the binding energy for R30 was 0.06 eV lower than that for R0. In our measurements, the binding energy of the M saddle point for #4 was evaluated to be 0.05 eV lower than that for #2, which is almost the same as the difference of the work functions between R0 and $R30^{31}$. This strongly supports our argument that the graphene for #2 was R0 and the graphene for #4 was a mixture of R0 and rotated domains. Although R0 graphene is preferentially grown on Ir(111), the growth of rotated domains such as R30 is promoted when the growth rate is high.³⁹⁾ As mentioned above, the cocatalyst (H_2) promotes the decomposition of CH₄ and adsorption of the active carbon species. For #4, in which the flow rate of H_2 (200 sccm) was two times higher than that for #2 (100 sccm), the number of active carbon species was higher. We presume that the higher C-adatom concentration increased the growth rate, resulting in an enhancement of the growth of rotated domains. We found that the relationship of crystal orientations and the degree of electronic interaction between graphene and the Ir(111) depended on the CVD growth conditions of graphene, for which PMM is a complementary characterization tool to conventional methods (e.g. Raman spectroscopy and AFM) for comprehensive characterization of graphene/Ir(111).

4. Conclusions

We characterized graphene grown on $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) substrates using a PMM. Our findings clarified that the suitable condition for CVD growth of monolayer graphene on the Ir(111)/ α -Al₂O₃(0001) with high single-crystallinity is the H₂ and CH₄ gas flow rate of 100 and 10 sccm. Surface conditions such as the presence of graphene and the amount of C atoms, which could not be figured out by conventional methods (e.g. Raman spectroscopy and AFM), were evaluated by element-specific measurements including VB-PES and XAS. We also found that the charge transfer from graphene to the Ir(111) occurred, and we quantitatively evaluated the amount of the charge transfer from the binding energy of the M saddle point. This amount varied with the degree of the interaction between graphene and the Ir(111)depending on the growth conditions and the crystal orientation relationship between them. Through this study, we demonstrated that graphene with high single-crystallinity can be grown on the Ir(111) by CVD and that photoelectron momentum microscopy is a powerful complementary characterization technique to conventional measurements for comprehensive and quantitative characterization of graphene epitaxially grown on single-crystal substrates. One of the key advantages of PMM is that VB-PES, XAS, and real-space mapping can be performed in a single PMM system. Therefore, it can be used to measure the area of singlecrystal domains, the uniformity, and any irregularities by means of real-space mapping. More quantitative characterizations for graphene/Ir(111) will be achieved by making full use of PMM. In future work, we will investigate a transfer technique of graphene from $Ir(111)/\alpha$ -Al₂O₃(0001) to other substrates in order to preserve the high quality of the singlecrystal monolayer graphene grown on Ir(111), which will be required for device applications.

Acknowledgments

This work was partly supported by JSPS KAKENHI (19K05218 and 20H02209), Joint Research by Institute for Molecular Science (IMS) (IMS program No,21-216), and the Nippon Sheet Glass Foundation for Materials Science and Engineering. The XRD and AFM measurements in this work were performed at the Center for Instrumental Analysis, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University.

ORCID iDs

Eri Hashimoto b https://orcid.org/0000-0002-7549-3052 Takeshi Watanabe b https://orcid.org/0000-0001-8272-2418 Fumihiko Matsui b https://orcid.org/0000-0002-0681-4270 Shinji Koh b https://orcid.org/0000-0002-4614-4814

¹⁾ A. K. Geim and K. S. Novoselov, Nat. Mater. 6, 183 (2007).

K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Solid State Commun. 146, 351 (2008).

- R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N M R. Peres, and A. K. Geim, Science 320, 1308 (2008).
 C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Science 321, 385 (2008).
- S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika,
- A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, Appl. Phys. Lett. 92, 151911 (2008).
- H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, and K. Tsukagoshi, Sci. Rep. 2, 337 (2012).
- 7) Z. Qi and H. S. Park, Nanoscale 4, 3460 (2012).
- J. D. Wood, S. W. Schmucker, A. S. Lyons, E. Pop, and J. W. Lyding, Nano Lett. 11, 4547 (2011).
- 9) T. Iwasaki, H. J. Park, M. Konuma, D. S. Lee, J. H. Smet, and U. Starke, Nano Lett. 11, 79 (2011).
- 10) K. M. Reddy, A. D. Gledhill, C.-H. Chen, J. M. Drexler, and N. P. Padture, Appl. Phys. Lett. 98, 113117 (2011).
- 11) X. Li et al., Science 324, 1312 (2009).
- 12) P. W. Sutter, P. M. Albrecht, and E. A. Sutter, Appl. Phys. Lett. 97, 213101 (2010).
- 13) H. Ago, Y. Ito, N. Mizuta, K. Yoshida, B. Hu, C. M. Orofeo, M. Tsuji, K. Ikeda, and S. Mizuno, ACS Nano 4, 7407 (2010).
- 14) P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter, Phys. Rev. B 80, 245411 (2009).
- 15) J. Coraux et al., New J. Phys. 11, 023006 (2009).
- 16) C. Vo-Van, A. Kimouche, A. Reserbat-Plantey, O. Fruchart, P. Bayle-Guillemaud, N. Bendiab, and J. Coraux, Appl. Phys. Lett. 98, 181903 (2011).
- 17) W. J. Arnoult and R. B. McLellan, Scr. Metall. 6, 1013 (1972).
- 18) S. Koh, Y. Saito, H. Kodama, and A. Sawabe, Appl. Phys. Lett. 109, 023105 (2016).
- 19) A. Sakurai, M. Niki, T. Watanabe, A. Sawabe, and S. Koh, Jpn. J. Appl. Phys. 59, SIID01 (2020).
- 20) N. Barrett et al., J. Appl. Phys. 113, 187217 (2013).
- 21) Z. L. Wang, J. Phys. Chem. B 104, 1153 (2000).

- 22) A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely, New J. Phys. 10, 043033 (2008).
- 23) F. Matsui, S. Makita, H. Matsuda, T. Yano, E. Nakamura, K. Tanaka, S. Suga, and S. Kera, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 067001 (2020).
- 24) S. Makita, H. Matsuda, Y. Okano, T. Yano, E. Nakamura, Y. Hasegawa, S. Kera, S. Suga, and F. Matsui, E-J. Surf. Sci. Nanotechnol. 19, 42 (2021).
- 25) B. Krömker, M. Escher, D. Funnemann, D. Hartung, H. Engelhard, and J. Kirschner, Rev. Sci. Instrum. 79, 053702 (2008).
- 26) S. Suga and C. Tusche, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 200, 119 (2015).
- 27) K. Hayashi, S. Sato, and N. Yokoyama, Nanotechnology 24, 025603 (2012).
- 28) H. Hattab et al., Nano Lett. 12, 678 (2012).
- 29) S. Deng and V. Berry, Mater. Today 19, 197 (2016).
- 30) M. L. Frezzotti, F. Tecce, and A. Casagli, J. Geochem. Explor. 112, 1 (2012).
- 31) E. Starodub, A. Bostwick, L. Moreschini, S. Nie, F. el Gabaly, K. F. McCarty, and E. Rotenberg, Phys. Rev. B 83, 125428 (2011).
- 32) P. E. Batson, Phys. Rev. B 48, 2608 (1993).
- 33) I. Vlassiouk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, and S. Smirnov, ACS Nano 5, 6069 (2011).
- 34) T. Ohta, A. Bostwick, J. L. 0. Mcchesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, Phys. Rev. Lett. 98, 206802 (2007).
- 35) A. Grüneis et al., Phys. Rev. Lett. 100, 037601 (2008).
- 36) F. Matsui, H. Nishikawa, H. Daimon, M. Muntwiler, M. Takizawa, H. Namba, and T. Greber, Phys. Rev. B 97, 045430 (2018).
- 37) H. Daimon, S. Imada, H. Nishimoto, and S. Suga, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 76, 487 (1995).
- 38) F. Matsui, S. Makita, H. Matsuda, E. Nakamura, Y. Okano, T. Yano, S. Kera, and S. Suga, J. Phys. Soc. Jpn. 90, 124710 (2021).
- 39) E. Loginova, N. C. Bartelt, P. J. Feibelmarr, and K. F. McCarty, New J. Phys. 11, 063046 (2009).

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-07		
報告者	氏名 (Name): 杉山 正明 所属機関 (Institute) 京都大学 電話 (Phone no.) 0724512670	部局 (Department) 複合原子力科学研究所 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 教授 E-Mail sugiyama.masaaki.5n@kyoto- u.ac.jp

2.課題番号 21-217 3.研究課題名 マルチドメ・ 4.所内対応者(敬称略) 加藤 晃一 5.共同利用研究者(敬称略) 守島 健:3 井上倫太郎 矢木真穂:2 矢木宏和:2 加藤晃一:2 6.実施した研究の概要 (200字程度以内) マルチドメ・ パク質を対象 試料調製や材 7.得られた研究成果(1200 字程度以内) 中性子・X線 法を統合した 構造とダイ: た。具体的以 (SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する 溶液中での 表に至ってい 期待される。 Yunoki, Y., I Yagi-Utsum Overall strute experimenta Commun. B	インタンパク質の動的構造と機能連関の解明 京都大学複合原子力科学研究所 :京都大学複合原子力科学研究所 名古屋市立大学大学院薬学研究科 名古屋市立大学大学院薬学研究科 分子科学研究所EXCELLES
3.研究課題名 マルチドメ・ 4.所内対応者(敬称略) 加藤 晃一 5.共同利用研究者(敬称略) 守島 健: 第 井上倫太郎 矢木真穂: 二 矢木宏和 二 加藤晃一: 二 6.実施した研究の概要 (200字程度以内) マルチドメー パク質を対象 試料調製や材 7.得られた研究成果(1200 字程度以内) 中性子・X線 法を統合して 構造とダイニ た。具体的以 (SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する 溶液中での人 表に至ってい 期待される。 Yunoki, Y., I Yagi-Utsum Overall strue experimenta Commun. B	インタンパク質の動的構造と機能連関の解明 京都大学複合原子力科学研究所 :京都大学複合原子力科学研究所 名古屋市立大学大学院薬学研究科 名古屋市立大学大学院薬学研究科 分子科学研究所EXCELLES
4.所内対応者(敬称略) 加藤 晃一 5.共同利用研究者(敬称略) 守島 健:第 井上倫太郎 矢木真穂: 矢木忘和 (欠本真穂: (欠本宏和: 加藤晃一: ? 6.実施した研究の概要 (200字程度以内) マルチドメー パク質を対 試料調製や材 7.得られた研究成果(1200 字程度以内) 中性子・X網 法を統合した 構造とダイ た。具体的低 (SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する 溶液中でのA 表に至っての 期待される。 Yunoki, Y., I Yagi-Utsum Overall strue experimenta Commun. B	京都大学複合原子力科学研究所 :京都大学複合原子力科学研究所 名古屋市立大学大学院薬学研究科 名古屋市立大学大学院薬学研究科 分子科学研究所EXCELLES
5. 共同利用研究者(敬称略) 守島 健: 3 并上倫太郎 朱木真穂: 2 朱木真穂: 2 朱木宏和: 2 加藤晃一: 2 パク質を対象 6. 実施した研究の概要 マルチドメーパク質を対象 (200字程度以内) マルチドメーパク質を対象 7. 得られた研究成果(1200 中性子・X総 字程度以内) 中性子・X総 法を統合した 構造とダイヤ た。具体的以(SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する調溶液中での人表に至ってい 期待される。 Yunoki, Y., 1 Yagi-Utsum Overall strue experimenta Commun. B 0	京都大学複合原子力科学研究所 :京都大学複合原子力科学研究所 名古屋市立大学大学院薬学研究科 名古屋市立大学大学院薬学研究科 分子科学研究所EXCELLES
6.実施した研究の概要 (200字程度以内) マルチドメーパク質を対望 試料調製や材 7.得られた研究成果(1200 字程度以内) 中性子・X網 法を統合した 構造とダイニた。具体的似 (SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する計 溶液中でのみ 表に至ってい 期待される。 Yunoki, Y., I Yagi-Utsumi Overall struct experimenta Commun. B	
7.得られた研究成果(1200 字程度以内) 中性子・X網法を統合した構造とダイ・た。具体的U (SAXS・SA のみの散乱: マッチング に由来する計 溶液中でのA 表に至ってU 期待される。 Yunoki, Y., I Yagi-Utsumi Overall strut experimenta Commun. B	インタンパク質として、トリユビキチン鎖、免疫グロブリンG(lgG)のFc領域、および時計タン 象とした共同研究を実施した。2021年度は特に、時計タンパク質に関して、加藤グループによる 構造解析のご支援をいただき、我々の溶液散乱法と組み合わせた研究を実施した。
	線小角散乱をはじめとした複数の実験データと計算機によるモデリングおよびシミュレーション技 た解析手法で、時計タンパク質が振動周期中で形成する24個もの分子からなる巨大複合体の全長 ナミクスの解析に成功し、この巨大複合体が概日リズムを制御する仕組みの一端を明らかにし には、ゲルろ過クロマトグラフィー (SEC) による成分分離と連結してX線・中性子小角散乱 INS) を行う最新手法である「SEC-SAXS・SEC-SANS法」を用いて、多成分溶液中のABC複合体 プロファイルを取得した。SEC-SANS測定では重水素化ラベル試料を用いた逆転コントラスト (iCM) 法と組み合わせた「SEC-iCM-SANS法」を採用し、ABC複合体中の12個のKaiAの部分構造 散乱プロファイルの取得に成功した。更に、新たな計算解析法を構築して散乱プロファイルから ABC複合体の構造・ダイナミクスを再現するモデルを得ることに成功した。本研究成果は論文発 いる(下記)。本研究で確立した統合アプローチは、今後構造生物学の発展に大きく寄与すると Matsumoto, A., Morishima, K., Martel, A., Porcar, L., Sato, N., Yogo, R., Tominaga, T., Inoue, R., i, M., Shimizu, M., Urade, R., Terauchi, K., Kono, H., Yagi, H., Kato, K. and Sugiyama, M. cture of fully assembled cyanobacterial KaiABC circadian clock complex by an integrated al-computational approach iol. 5, 184 (2022).
8.その他	
注意事項 ・ 共同利用 利用研究 ンク先か 提出くた。 https: ・ 共同利用 簡潔にこ。 https: ・ 本研究語 い、必ず ジより話 https: ・ 報告書の	日研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 R者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご ざさい。 ://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 日研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 ご記入ください。 ://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 fAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー 已入例をご確認ください。 ://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html
担当係 自然科学研究 mail: r7133@ TEL:0564-5	究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 @orion.ac.jp 5-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

r

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2022-04-29		
報告者	氏名 (Name): 太田 英俊 所属機関 (Institute) 愛媛大学 電話 (Phone no.) 0899279944	部局 (Department) 大学院理工学研究科 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 特任講師 E-Mail ota.hidetoshi.mx@ehime- u.ac.jp

2. 課題書号 21-213 3. 研究課題名 ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)保護サブナノ金属クラスター触媒の開発 4. 所内対応者(敬称略) 魚住 泰広 5. 共同利用研究者(敬称略) 太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 講師 合田 宏樹: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 5. 美国利用研究者(敬称略) 太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 本研究では、ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分水素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPdb 74 は12 nmであることがわかった。また、本糖媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりスチレンを認识的 に与え (転化率>99%、収率77%)、反応後のPd3加量値は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd機構を用性にといる。申請者は以際、14-7エニレンゼ (ジアリールホスフィンスルフィド)を保護制定するPd時期を加速したも構成になる。申請者は以順、14-7エニレンゼ (ジアリールホスフィンスルフィド)を保護制定するPd時期をあるこを見出している (2018年度か 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、木物煤は用利用性に定しく、1回反成後の機械能ではラス ターの凝集によるサイズ増大と金属溶出が確認された。そごて本研究では、金属種をより安定化すると間待 される高治予配位すポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd ラスターはいでオースシスルフィド)を 成し、これらそ保護剤とするPd つラスターは、マオマンスルフィド)を 成したこれらそ保護剤とするPd つラスターはいずれもフェニルアセチレンの部 が来水化反応に体理定性をついた。フィンスルフィド)を保護剤とするMBはであった。一 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBはの結果、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBはのであった。一 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBはの研究もてきるため アインス 成したる(本)を保護者をすることがわかった。調製した40つラスターはいずれもフェニルアセチレンの語 が水本化反応に体理定性を示した。オリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBはのであしを取りたくまの検索化 のたる保護剤をするDdのラスクーを調製した40つうスターはいずれをフェールアセチレンの が水本化反応に体理定性を示した。オリン(トリア・1)を保護剤とするMBはのであしたののサイズを指することがわかった。 新聞なに様用研究もクロクラスクースシスルフィド)を保護剤とするMBはのであしたのを表面保護剤 とためであるののサイズを指することがわかった。 新聞ないためを保護剤とするMBはのであり地球でありためを取りためを引取りためを表面 のために、本れるそ保護剤をするMBはのでありためを引取りためを引取りためを引取りためを引取 のためにためを保護剤をするDdのラスクーズンスルフィド)を保護剤とするMBはのであしたのを引取しためを取りまっためで のためにためを保護剤をするMBはのであった。一 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBは、ためを見てたるた。 た、 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするMBはのでもしを取りためを見てたるた。 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤をするMBはのであった。 のためにはためを保護剤をするMBはのでありためでありためであり、「使用のであった」を 方、ボリ	1. 種別	協力研究
3. 研究課題名 ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)保護サブナノ金属クラスター触媒の開発 4. 所内対応者(敬称略) 魚住 泰広 5. 共同利用研究者(敬称略) 魚住 泰広 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 本研究では、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分水素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPd粒子径 は12 nmであることがわかった。また、本触媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりスチレンを選択的 に与え (転信率599%, 取電77%)、反応後のPd溜出量は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd伸媒を用いた場合は収率88%でスチレンが得られ たが、Pd宿出量は14%であった。 7. 得られた研究成果(1200 字程度以内) 1ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに 位置する新規密質能であり、その調整法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、14フェニレンビ ス(ジアリールホスフィンスルフィド)存在下でPd(1)塩を液相還示するとサブナノPdクラスターが生成し、本 クラスターがアルキンの部分水素化反応応回Mを触媒として利用可能であることを見出している (2018年度か 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は再利用性に乏しく、1回反応後の触媒ではクラス ターの愛媒にはるサイズ増大と電尾溜出が確認された。そこで本研究では、金属原とは安定化すると制件 される高分子配位子ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、これを表面保護剤とするやガナノ Pdクラスターの回撃および触媒機能の評価を行った。 新規ながリ (トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、これを表面保護剤とすると割分 なる高分子配位子ボリン(トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、これを表面保護剤とする地的ラスターは、それぞれ12 nm及び18 nmのサイズを有することがわかった。調製したPdクラスターは、マスクロスタームのアインス ルフィド)及びオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を含成剤と下の分支の主要用の相互の表示。 方、ボリ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするや的合え、デモンの部 分水素化反応に酸煤活性を示した。オリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするを増剤となるやため のと調剤となるや日クラスターは、たれぞれ割用は国家であった。 方、ボリ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするやガナノ Pdクラスターのコンパクマインスチャンスリンス・レンなが、たたちのため、反応してもくなり、それぞれですることがわかった。 第4回転目とためのテム、たれでする地域になりたった。 方、ボリ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするサナナノ NPCが18 nmのサイズを有することがかった。 第4回転目とためのテム、実施剤とするやロクラスターは、たれぞれでするた。 方、ボリ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするやサナノ	2.課題番号	21-218
4. 所内対応者(敬称略) 魚住 泰広 5. 共同利用研究者(敬称略) 太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 近藤 良祐: 愛媛太学大学院理工学研究科 学生 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 本研究では、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分水素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPd型子径 は1.2 nmであることがわかった。また、本触媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりスチレンを選択的 に与え、低北率>99%、以東ギ77%)、反応後のPd7回組量は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd6触媒を用いた場合は収率88%でスチレンが得られ たが、Pd7違出量は14%であった。 7. 得られた研究成果(1200 字程度以内) 1ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに 位置する新規物質群であり、その調製法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、14-7 ェニレンビ (ジアリールホスフィンスルフィド)存在下でPd(10)塩を液相過元するとサブナノPdクラスターが定し、本 クラスターがアルキンの部分水素化反応の固体触媒として利用可能であることを見出している (2018年度分 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は再利用作にことく、1回反応後の触媒ではクラス クーの凝集によるサイズ増たと金属器出が確認された。そこで本研究では、金属植をより安定とすると制持 される高分子配位子ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これを表面保護剤とするサブナノ Pdクラスターの副製および触媒機能の評価を行った。 新規なボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を付が所的結果、ポリ(トリアリールホスフィンス ルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする内クラスターは、それた2 ルフィド)及び13 mmのサイズを有することがわかった。副製したPdクラスターはいずれもフェニルアセチレンの部 分水素化反応に触媒活性を示した。オリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPdの方式の中なスルフィンストクオト)を保護剤とするPdの方式・モディセンの部 分水素化反応応酸媒活性を示した。ボリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を含 成し、これらを保護剤とするPdクラスターはいずれもフェニルアセチレンの部 分水素化反応応酸媒活性を示した。ボリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPdクラスターは、それた2 ルフィド)及びよりゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPdクラスターは、それたれ2 2 m及び13 mmのサイズを有することがわかった。副製したPdクラスターはいずれもフェニルアセチレンの部 分水素化反応の時媒活性を示した。ボリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするBd/ のPd7出量は0.2%であった。本触媒は回収・再利用が可能であったが、反応を繰り返すもた、エレンの環 が低下することがわかった。	3.研究課題名	ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)保護サブナノ金属クラスター触媒の開発
 5. 共同利用研究者(敬称略) 太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 講師 合田 宏樹: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 本研究では、ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分が素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPd埴子径 は12 nmであることがわかった。さた、未触媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりストレンを選択的 に与え(転化率>99%、収率77%)、反応後のPd溶出量は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd勉減を用いた場合は収率88%でスチレンが得られ たが、Pd溶出量は14%であった。 7. 得られた研究成果(1200 字程度以内) 1 ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに 位置する新規物質群であり、その調製法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、1.4-フェニレンビ ス(ジアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするHJm司能であることを見出している(2018年度分 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は再利用性に乏しく、1回反応後の触媒ではクラス ターの凝集によるサイズ増大と金属溶出が確認された。そこで本研究では、金属種をより安定化すると期待 される高分子配位子ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、これを表面保護剤とすると期待 される高分子配位子ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、これを表面保護剤とする世労ブナノ Pdクラスターの調製しよび触媒機能の評価を行った。 新規なポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする機関とよるを推測とする触媒は、 れい、これらを保護剤とするPdクラスターを調製したPtの分析の結果、ポリ(トリアリールホスフィンス ルフィド)及びまりゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする全規剤とする触媒は、それぞれとつの部 分水素化反応に触媒活性を示した。オリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を含成し、それを表面保護剤とする未知でするた。 方、ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒はスチレンを収率77%で与え、反応後 のの程調量は0.2%であった。本触媒は回収・再利用が可能であったが、反応を繰り返す毎にスチレンの認 率が低下することがわかった。 8. その他 特になし 注意事項 共同利用研究者を位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの丁承を得てください、共同 	4. 所内対応者(敬称略)	魚住泰広
 6. 実施した研究の概要 (200字程度以内) 本研究では、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分水素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPd粒子径 は1.2 nmであることがわかった。また、本触媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりスチレンを選択的 に与え(転化率>99%、収率77%)、反応後のPd溜出量は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd触媒を用いた場合は収率88%でスチレンが得られ たが、Pd溶出量は14%であった。 7. 得られた研究成果(1200 1ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに 位置する新規物質群であり、その調製法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、1.4 -フェニレンビ ス(ジアリールホスフィンスルフィド)存在下でPd(II)塩を液相還元するとサブナノPdクラスターが生成し、本 クラスターがアルキンの部分水素化反成の固体触媒として利用可能であることを見出している(2018年度分 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は同利用性に乏しく、1回反応後の触媒ではクラス ターの凝集によるサイズ増大と金属溶出が確認された。そこで本研究では、金属種をより安定化すると期待 される高分子配位子ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これを表面保護剤とするサブナノ Pdクラスターの調製および触媒機能の評価を行った。 新規なボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする内クラスターは、それぞれ1.2 ルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする中のラスターは、それぞれ1.2 ルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒は、 収率88%でスチレンを与えたが、反応後のPd溶出量は14%であり触媒の回収・再利用は困難であった。 – 方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒はスチレンを収率77%で与え、反応後 のPd宿患量は20%であった。本触媒は回収・再利用が可能であったが、反応を繰り返す毎にスチレンの選択 率が低下することがわかった。 8. その他 特になし 注意事項 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください、共同 	5. 共同利用研究者(敬称略)	太田 英俊: 愛媛大学大学院理工学研究科 講師 合田 宏樹: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生 近藤 良祐: 愛媛大学大学院理工学研究科 学生
 7.得られた研究成果(1200) 1ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに位置する新規物質群であり、その調製法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、1.4-フェニレンビス(ジアリールホスフィンスルフィド)存在下でPd(II)塩を液相還元するとサブナノPdクラスターが生成し、本クラスターがアルキンの部分水素化反応の固体触媒として利用可能であることを見出している(2018年度分子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は再利用性に乏しく、1回反応後の触媒ではクラスターの凝集によるサイズ増大と金属溶出が確認された。そこで本研究では、金属種をより安定化すると期待される高分子配位子ガリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これを表面保護剤とするサブナノPdクラスターの調製および触媒機能の評価を行った。新規なボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これを表面保護剤とするサブナノPdクラスターの調製および触媒機能の評価を行った。新規なボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これらを保護剤とするPdクラスターを調製した。TEM分析の結果、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPdクラスターはいずれもフェニルアセチレンの部分水素化反応に触媒活性を示した。オリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒は、収率88%でスチレンを与えたが、反応後のPd溶出量は14%であり触媒の回収・再利用は困難であった。一方、ボリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒はスチレンを収率77%で与え、反応後のPd溶出量は0.2%であった。本触媒は回収・再利用が可能であったが、反応を繰り返す毎にスチレンの選択率が低下することがわかった。 8.その他 特になし 注意事項 	6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を表面保護剤とするPdクラスター触媒を開発し、 その触媒活性をアルキンの部分水素化反応により評価した。TEM分析の結果から、調製した触媒のPd粒子径 は1.2 nmであることがわかった。また、本触媒はフェニルアセチレンの部分水素化によりスチレンを選択的 に与え(転化率>99%、収率77%)、反応後のPd溶出量は0.2%であった。一方、より分子量の小さなオリゴ (トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPd触媒を用いた場合は収率88%でスチレンが得られ たが、Pd溶出量は14%であった。
8.その他 特になし 注意事項 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同	7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	1ナノメートル程度のサイズを有するサブナノ金属クラスターは、金属原子と金属ナノ粒子の中間サイズに 位置する新規物質群であり、その調製法の開発と機能探索が行われている。申請者は以前、1,4-フェニレンビ ス(ジアリールホスフィンスルフィド)存在下でPd(II)塩を液相還元するとサブナノPdクラスターが生成し、本 クラスターがアルキンの部分水素化反応の固体触媒として利用可能であることを見出している(2018年度分 子科学研究所共同利用研究)。しかしながら、本触媒は再利用性に乏しく、1回反応後の触媒ではクラス ターの凝集によるサイズ増大と金属溶出が確認された。そこで本研究では、金属種をより安定化すると期待 される高分子配位子ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合成し、これを表面保護剤とするサブナノ Pdクラスターの調製および触媒機能の評価を行った。 新規なポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を合 成し、これらを保護剤とするPdクラスターを調製した。TEM分析の結果、ポリ(トリアリールホスフィンス ルフィド)及びオリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とするPdクラスターは、それぞれ1.2 nm及び1.8 nmのサイズを有することがわかった。調製したPdクラスターはいずれもフェニルアセチレンの部 分水素化反応に触媒活性を示した。オリゴ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒は、 収率88%でスチレンを与えたが、反応後のPd溶出量は14%であり触媒の回収・再利用は困難であった。一 方、ポリ(トリアリールホスフィンスルフィド)を保護剤とする触媒はスチレンを収率77%で与え、反応後 のPd溶出量は0.2%であった。本触媒は回収・再利用が可能であったが、反応を繰り返す毎にスチレンの選択 率が低下することがわかった。
◆ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同	8. その他	特になし
 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー ジより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp 53	担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp 53

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

r

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2021-12-10		
報告者	氏名 (Name): 伊豆 仁 所属機関 (Institute) 産業技術総合研究所	部局 (Department) エネルギー化学材料オープンイ ノベーションラボラトリ	職 (Job Title) 産総研特別研究員
	電話 (Phone no.) 072-751-8695	FAX (FAX no.)	E-Mail izu.hitoshi.45a@st.kyoto-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-219
3. 研究課題名	電荷再配置を伴う酸化還元挙動を示す異種金属5核錯体の電子移動過程の解明
4. 所内対応者(敬称略)	中村 敏和
5. 共同利用研究者(敬称略)	·伊豆 仁:産業技術総合研究所産総研 特別研究員
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本課題では、2種類の金属イオンで構成される5核金属錯体の各酸化状態での金属中心の電子状態の詳細を解 明することを目的とした。そのために、5核金属錯体のアセトニトリル溶液に対して、0~3等量の化学酸化剤 を添加することで目的の酸化状態を系中で生成し、それらの溶液試料を液体へリウムで冷却しながら5 Kで ESR測定を行った。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	複数の金属イオン中心を有する多核金属錯体は、構造体内に存在する金属イオン種の特性ならびに核数に応 じた特異な機能を発現する極めて魅力的な物質群である。これら多核金属錯体の機能発現においては、分子 間および分子内電子移動を介して様々な電子状態をとることが重要な要因となる。したがって、多核金属錯 体の電子移動能を自在に制御することは、目的の機能を有する物質群を創製する上で重要な戦略と言える。 このような背景の中、多核金属錯体の電子移動過程の制御を目的とし、有機配位子と2種類の金属イオンとで 構成される異種金属5核錯体に着目した。これまでに、RuイオンとFeイオンで構成される5核金属錯体 (Ru2Fe3)の合成・同定ならびに電気化学測定を行い、その酸化還元挙動が錯体中に存在する金属イオンに 依存して変化することを明らかとした。また分光電気化学測定によって、酸化還元に伴うRuイオンの酸化数 の変化に関する一定の知見が得られている。しかしながら現状では、一部の金属イオンの電子状態を推測す るデータが得られたのみであり、電子移動過程の詳細を解明するにあたっては、Ru2Fe3に含まれるすべての 金属イオンの電子状態の詳細を解明することを目的とし、電子スピン共鳴(ESR)スペクトル測定による Ru2Fe3の酸化還元挙動の追跡を行った。 具体的には、Ru2Fe3のアセトニトリル溶液に対して0~3等量の化学酸化剤を添加することで各酸化状態の Ru2Fe3の酸化還元挙動の追跡を行った。 その結果、0-2等量の酸化剤を添加した際には、g=1.93~2.01にシグナルが観測された。このシグナルは、 trigonal bipyramidalの配位様式を有するFe3錯体と類似したg値であり、このことから観測されたシグナルは Ru2Fe3内のFeの酸化に由来すると帰属できる。対して、3等量の酸化剤を添加した際には、g=1.88に特徴的 なシグナルが観測され、そのピークの形状は0-2等量の酸化剤を添加した際に得られたシグナルとは異なって いた。このことから、3等量の酸化剤を添加した際に得られたシグナルは、Ru0 の酸化に由来すると考えられ る。以上のESR測定の結果より、0-2電子酸化ではFeイオンが酸化されていき、3電子酸化目ではRu1イオンが 酸化されていることが明らかとなった。 本研究課題を遂行することで、Ru1イオンとFeイオンで構成される異種金属5核錯体の各酸化状態での金属イ オンの電子状態の解明に成功し、電子移動機構解明に関する重要な知見を得ることができた。
8. その他	
注意事項	 ・共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。

担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係
	mail: r7133@orion.ac.jp
	TEL:0564-55-7133

(課題研究・協力研究)

R5年4月19日

分子科学研究所長 殿

(報告者)所属・部局 産業医科大学・医学部氏名 森誠之

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

- 1. 種別(いずれかをチェック図してください。)
 - ☑ 協力研究
 - □ 課題研究
- 2. 研究課題名

TRP チャネル制御機構解明のための分子シミュレーション研究

3. 課題番号(審査結果通知書及び申請書に記載しています。)

21-220

- 4. 所内対応者氏名: 奥村久士 (計算分子科学研究部門・計算科学研究センター)
- 5. 共同利用研究者 (注1)(注2)
- (記入例:自然大学大学院工学研究科 准教授 岡崎太郎)
- · 産業医科大学 医学部 教授 森誠之
- ·產業医科大学 產業保健学部 准教授 岡田亮

6. 実施した研究の概要(200字程度以内)^(注3)

ホスファチジルイノシトール 4,5 ビスリン酸(PIP₂)の結合に影響を及ぼす TRPC6 チャ ネル上における領域を機能的に同定し、構造解析にて報告された TRPC6 に対して、PIP₂ とのドッキングシミュレーションを実施した。その結果、実験データで得られた結果は シミュレーションによって妥当性が示され、更にその結果を元に点変異アミノ酸を導入 したイオンチャネルによる実験を実施し、シミュレーション結果の精度を実験により再 確認することに成功した。(200 字)

7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)^(注4)

(継続申請の予定がある場合は今後の研究計画についても簡潔に記述してください。)

|細胞膜に存在するホスファチジルイノシトール 4.5 ビスリン酸(PIP。)は、細胞シグ ナル因子であるイノシトール三リン酸やジアシルグリセロール(DAG)の前駆体であり更 に、多くの膜蛋白質に直接的に作用する (Suh, 2008, Annu Rev Biophys.)。特にイオ ンチャネルの一種、TRP チャネル群のほとんど全てに働く重要な脂質である。TRP チャ ネル群の一つで、Transient Receptor Potential canonical 6 (TRPC6)は、受容体作動 性非選択的カチオンチャネルとして知られる(Inoue R, 2001, Circ Res)。TRPC6 は難治性 腎疾患の一つ、巣状分節性糸球体硬化症の原因遺伝子(FSGS)であり、この分子基盤を 解明することは病態生理学的にも重要である(Reiser, 2005, Nat. Genet)。これまで の研究で、我々は FSGS 関連 TRPC6 変異体では負の制御機構である、カルシウム依存的 (CDI) 不活性化機構が破綻していることを見出した (Polat, 2019, JASN)。しかし、 世界中で報告されている 40 種類を超える FSGS 変異体、全てについて病態発症機構を CDI により説明できるとは考えにくい。一方、以前の研究から TRPC6 は PIP2の分解産物であ る DAG により活性化され、同時に DAG の基質である PIP。の減少によって負に制御される、 自律的制御機構を見出している(Imai, 2012, J Physiol, Itsuki, 2014, J Gen Physiol)。 このことから本研究の目的は、TRPC6の PIP₂結合部位に関する電気生理学的実験により 得られた結果と、TRPC6 チャネルの分子構造と照らし合わせ、PIP2 による制御機構の分 子的側面に迫ることにある。実験的には PIP₂と結合する可能性のある塩基性アミノ酸に 変異を導入し、電位作動性フォスファターゼ (VSP) を用いて PIP₂を急速に分解するこ とで、TRPC6 チャネルの開閉速度に影響を及ぼしている領域を探索した。その結果、細 胞膜貫通領域(S1)の根元にある、細胞内側に位置する Pre-S1 領域が、PIP₂結合部位に 相当すると考えられた。3次元構造の表面を確認すると、Pre-S1領域にはわずかな窪み が観察されたので、その窪みに対して PIP₂ とのドッキングシミュレーションを行った。 その後、TRPC6 変異体に対するドッキングシミュレーション、並びに結果をもとに、更 に変異型イオンチャネルを作成し電気生理学的に PIP2 解離結合速度定数の解析を実施 した。これらの結果は論文に掲載された (Mori, 2022, Sci Rep)。一方、今回の研究で はシミュレーションで得られた結合エネルギー値は(ΔG)は約-6kal/mol前後と実験的 に得られている TRPC6-PIP₂解離定数(2µM)の計算値から予測される値に比べ、比較的 小さい値であった。今回、用いたシミュレーションソフト (Autodock4,

59

http://autodock.scripps.edu/)ではPIP₂が入り込みそうな空間(窪み)があると、周辺残基の極性に関わらず、たとえ酸性のアミノ酸が存在しても高い結合エネルギー値を示す傾向があった。PIP₂のように両親媒性の性質を持ち、かつ複雑なイオン、静電的相互作用が重要視される脂質分子と膜蛋白質の相互作用を扱う際には十分な注意が必要であると考えられた。将来的に、未だ治療法が存在しない腎疾患、FSGS治療薬の開発を進める上で、TRPC6の制御機構がどのような影響を受けているか、シミュレーションを用いて説明していくことが期待された。

(1196 文字)

8. その他

(注1) 記入例に沿って所属先機関名、部局名、職名、氏名を記載してください。

(注2) 共同利用研究者各位に、(注3)のとおり所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を 得てください。共同利用研究者(研究会参加者)の情報公開に関する承認が得られなかった場合、所定の報告書の提 出に加えて、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を別途提出いただく必要があります。

(注3) 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページ

(https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html)に公開されます。公開できない内容は省略し、簡潔 にご記入ください。

(注4) 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従い、必ず Acknowledgement に謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。
 (https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html)

(注5) 報告書の設問1.~4.の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正の上、NOU に再アップロードしますのでご了承ください。

scientific reports

Check for updates

OPEN Critical contributions of pre-S1 shoulder and distal TRP box in DAG-activated TRPC6 channel by PIP₂ regulation

Masayuki X. Mori^{1,3^I}, Ryo Okada^{1,2}, Reiko Sakaguchi¹, Hideharu Hase³, Yuko Imai⁴, Onur K. Polat³, Satoru G. Itoh^{5,6}, Hisashi Okumura^{5,6}, Yasuo Mori³, Yasushi Okamura⁷ & Ryuji Inoue⁴

Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate (PI(4,5)P₂ or PIP₂) regulates the activities of numerous membrane proteins, including diacylglycerol(DAG)-activated TRPC3/6/7 channels. Although PIP₂ binding is known to support DAG-activated TRP channel activity, its binding site remains unknown. We screened for PIP_2 binding sites within TRPC6 channels through extensive mutagenesis. Using voltage-sensitive phosphatase (DrVSP), we found that Arg437 and Lys442, located in the channel's pre-S1 domain/shoulder, are crucial for interaction with PIP₂. To gain structural insights, we conducted computer protein-ligand docking simulations with the pre-S1 domain/shoulder of TRPC6 channels. Further, the functional significance of PIP₂ binding to the pre-S1 shoulder was assessed for receptoroperated channel functions, cross-reactivity to DAG activation, and the kinetic model simulation. These results revealed that basic residues in the pre-S1 domain/shoulder play a central role in the regulation of PIP₂-dependent gating. In addition, neutralizing mutation of K771 in the distal TRP box reversed the effect of PIP₂ depletion from inhibiting to potentiating channel activity. A similar effect was seen in TRPV1 channels, which suggests that TRPC6 possesses a common but robust polarity switch mediating the PIP₂-dependent effect. Overall, these mutagenesis studies reveal functional and structural insights for how basic residues and channel segments in TRP channels are controlled through phosphoinositides recognition.

Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate, also known simply as PI(4,5)P₂ or PIP₂, a phospholipid component of cell membranes, contributes to the activity of numerous molecules, including ion channels¹⁻³. Among those are transient receptor potential (TRP) channels, which are known to sense diverse thermal, mechanical, and chemical stimuli and to be related to a variety of pathophysiological functions⁴. Nearly all TRP channels are positively or negatively regulated by PIP₂⁵⁻⁷. For instance, reductions in membrane PIP₂ levels inhibit most mammalian TRP canonical or classical (TRPC) channels⁸⁻¹², while hydrolysis products of PIP₂ such as DAG and polyunsaturated fatty acids (PUFAs) activate these channels^{13,14}. Thus, the decrease in PIP₂ level and resultant degradation products convey opposing signals to TRPC channels. These complicated but exquisite regulatory mechanism serves to control TRPC regulation in self-limiting and autonomic manner^{8–10,12}. We previously showed that reducing PIP₂ inhibits DAG-activated TRPC channels (TRPC3/6/7) channels, even in the presence of DAG, which indicates that the channel likely possesses distinct sites to interact with PIP₂ and DAG, respectively^{8,15}. However, no exact PIP₂ binding/interaction site that could affect TRPC channel gating has yet been identified.

¹Laboratory of Biomaterials and Chemistry, School of Medicine, University of Occupational and Environmental Health, 1-1, Iseigaoka, Yahatanishi-ku, Kitakyushu, Fukuoka 807-8555, Japan. ²Human Information and Life Sciences, School of Health Sciences, University of Occupational and Environmental Health, Kitakyushu, Fukuoka, Japan. ³Laboratory of Molecular Biology, Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto, Japan. ⁴Department of Physiology, School of Medicine, Fukuoka University, Fukuoka, Japan. ⁵Exploratory Research Center on Life and Living Systems/Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, Okazaki, Aichi, Japan. ⁶Department of Structural Molecular Science, SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), Okazaki, Aichi, Japan. ⁷Laboratory of Integrative Physiology, Department of Physiology, Graduate School of Medicine, Osaka University, Suita, Osaka, Japan.[™]email: mxmori@med.uoeh-u.ac.jp

Our focus has been to gain knowledge into the molecular and the structural insight of the PIP_2 -interaction site on DAG-activated channels, especially TRPC6. TRPC6 plays an important role in the development of several fibrotic diseases including FSGS^{16–18}, and does not conserve a classically established PIP_2 binding domain, the Pleckstrin homology (PH)¹⁹. It has been reported that a complementary PH-like domain fragment in the N-terminal domain and the C-terminal domain serve as PIP_2 binding sites in DAG-activated TRPC channels^{20,21}. In addition, several other regions conserved in non-DAG-related TRP channels including the Ankyrin(ANK)-repeat domain (ARD) and TRP box, also reportedly bind $PIP_2^{22,23}$. Given this complexity, analysis that provides a broad perspective of PIP_2 interaction sites is essential for a comprehensive understanding of the regulation of TRP channels.

In the present study, we investigated PIP₂ interaction sites based on kinetic analysis upon the activation of DrVSP, a voltage-controllable PIP 5-phosphatase that is able to induce transient depletion of PIP₂^{24–26}. To do so, we applied this method along with extensive neutralizing mutation of the basic amino acid residues of TRPC6 channel. This enabled us to identify several residues critical for PIP₂ binding that are broadly situated within the distal N-terminal region, ARD domain, S4-S5 linker, TRP box, distal TRP box, distal C-terminal regions, and pre-S1 domain/shoulder. Among these, the neutralization of basic residues in the pre-S1 domain/shoulder severely altered the deactivation and reactivation kinetics upon the PIP₂ interaction. More specifically, channels mutated within the pre-S1 shoulder exhibited significant reductions in GPCR-activated TRPC6 current amplitudes. We also found that a mutation in the distal TRP box altered the effect of PIP₂ depletion. Intriguingly, a basic residue mutation in the distal TRP box has been shown to switch PIP₂ selectivity in the heat/capsaicin-activated TRPV1 channels²⁷. These results imply that a common switching mechanism may underlay the actions of PIP₂ recognition on TRP channels. Overall, our results provide valuable and fundamental insights into the mechanisms by which PIP₂ regulates TRP channels and how PIPs and ion channels functionally interact with one another.

Results

Evaluation of PIP₂ binding sites on the TRPC6 channel. To investigate the relationship between PIP₂ binding and TRPC6 channel activity, we evaluated three features of OAG-induced TRPC6 currents in HEK293 cells. First one was the kinetics of TRPC6 channel deactivation (decay, $t_{1/2}$) induced by DrVSP-mediated PIP₂ depletion. DrVSP was activated by membrane depolarization to +100 mV for 700 ms. Second was the kinetics of reactivation (recovery, τ) mediated by replenishment of PIP₂ after repolarization to -50 mV. These deactivation and reactivation kinetics can be used to estimate the dissociation and binding processes in reversible first order reactions. For wild-type TRPC6 (TRPC6_{WT}, C6_{WT}), decay ($t_{1/2}$) was 229±15 ms, while recovery (τ) was 2.01±0.13 s (Figs. 1B–D and 2). The third feature examined was the functional impact of PIP₂ dissociation (i.e., TRPC6 channel inhibition) elicited by DrVSP activation. This inhibition was expressed as the ratio of the current amplitudes before and after DrVSP activation (I_{post}/I_{pre}). This ratio was ~0.5 for TRPC6_{WT} (Figs. 1D and 2 bottom left). Co-expression of an inactive DrVSP mutant has no effect on TRPC6 currents (Fig. 1A,C,D). This indicates that TRPC6 channel activity led to no clear voltage-dependence, which was reported previously for other TRP channels²⁸⁻³⁰.

However, the kinetics of both the deactivation and the reactivation should reflect several distinct processes including the kinetics of VSP activation/inactivation, the time course of PIP₂ dephosphorylation, and the altered channel gating upon PIP₂ dissociation and bindings. Among those processes, we measured the dynamics of PIP₂ alternation upon activation of DrVSP. The time courses of the depletion ($t_{1/2}$) and replenishment (τ) of PIP₂ were 135±24 ms and 5.66±0.48 s, respectively (Fig. 1E). This indicates a close correlation between PIP₂ level and TRPC6 channel activity, and the kinetics of OAG-induced currents should reflect PIP₂-dependent processes that affect TRPC6 channel functionality.

Screening of PIP₂ binding domains. TRPC6 channels possess nearly 90 positively charged (basic) residues in each subunit, among which we selected over 30 residues for the first screening based on following criteria: (1) residues were probably located on the intracellular side of the channel and (2) residues were clustered in the primary sequence with other positive residues. Mutant TRPC6 channels were co-expressed with DrVSP in HEK293 cells, and the membrane currents were measured by the whole-cell recordings. We found that following neutralization of basic residues in the distal N-terminal region (K75Q, R78Q, and R73Q/K75Q/R77Q), OAG no longer elicited any TRPC6-mediated currents (Fig. 2). This suggests that the distal N-terminal portion of the channel, where there is no available structure so far, may contribute to its translocation to the membrane, as suggested in the previous report²⁰. The other 24 constructs tested carried OAG-induced currents, and 8 out of them exhibited a significantly faster decay upon PIP₂ depletion than TRPC6_{WT} (Fig. 2, upper, blue bars). Among those, R437Q and R746Q mutants were the fastest (92 ± 10 ms (n=6) and 118 ± 13 ms (n=9), respectively).

On the other hand, the recovery of TRPC6 current from DrVSP-mediated inhibition, with restoration of PIP₂ was significantly accelerated or delayed in 9 out of 26 constructs (Fig. 2, middle, green bars). The current recovery was markedly delayed in R437Q and R865Q mutants, 4.78 ± 0.53 s and 3.70 ± 0.51 s, respectively. These mutations are respectively located in the pre-S1 domain/shoulder and calmodulin/inositol-1,4,5-trisphosphate receptor binding domain (CIRB)³¹, the latter is also known as PIP₂/calmodulin binding domain^{21,32}. Only the single mutation R758Q and double mutation K781Q/K782Q reduced the effect of PIP₂ depletion, as indicated by the weak inhibition ratio (I_{post}/I_{pre}), (Fig. 2, bottom, yellow bars). However, none of the mutations led to more than 50% current inhibition upon PIP₂ depletion. This suggests that there is a 50% PIP₂-independent component in the OAG-induced currents or the maximal efficacy of DrVSP to deplete endogenous PIP₂ may not be 100%, possibly due to fast replenishment of PIP₂ in some compartmentalized area.



Figure 1. Kinetic analysis of PIP₂ binding sites on TRPC6 channels. TRPC6 currents evoked by OAG (50 μ M) were recorded in the whole-cell clamp mode from HEK293 cells co-transfected with enzyme-defective mutant DrVSP_{C3025} (**A**) or wild-type DrVSP (**B**). Strong depolarizations (+ 100 mV, 700 ms) were applied every 15 s (protocol displayed above). The areas enclosed by the dashed boxes are enlarged in (**C**,**D**). The deactivation (decay, $t_{1/2}$) and reactivation (recovery, τ) kinetics were analyzed by fitting the equations described in the "Materials and methods" section (**C**,**D**, blue lines). Current inhibition upon PIP₂ depletion was evaluated as the ratio of the currents after and before the depolarization (I_{post}/I_{pre}). Multistate gating diagrams are shown in the bottom. Channel deactivation and reactivation process by PIP₂ involves four closed states, corresponding to each of the monomeric subunit in the tetrameric channel (**C**), with a single open state (O). (**E**) Kinetics of PIP₂ depletion and replenishment upon the activation of DrVSP were measured with FRET.

Pre-S1 is a PIP₂ binding domain. In contrast to the aforementioned constructs, R629Q (in S4–S5 linker) and K748Q (within TRP box) mutants exhibited accelerated recovery from the inhibition $(1.17\pm0.05 \text{ s} \text{ and } 1.47\pm0.11 \text{ s}$, respectively), suggesting that these basic residues may have less contribution to rebinding of PIP₂. Thus, among the first screened mutants, the pre-S1 domain/shoulder mutation R437Q exerted the most critical effect on both the decay and the recovery of TRPC6 channel currents (Fig. 2). This finding was further confirmed using the depolarizing step-pulse protocols over a wide range of membrane potentials (Fig. 3A–F). The results revealed that throughout the membrane potential tested, the R437Q mutation decays faster and recovers more slowly than TRPC6_{WT}.

Because the pre-S1 shoulder is enriched in basic residues (Fig. 3G), this prompted us to conduct a second mutational screening focused on the pre-S1 shoulder, which revealed the importance of K442, in addition to K431 and K434. The time constants for the decay and recovery of K442Q were 54 ± 11 ms and 3.71 ± 0.53 s, respectively (Fig. 3H). Amino acid sequence alignment of the pre-S1 domain/shoulder of mammalian TRPC channels shows identical positively charged residues at sites equivalent to R437 and K442 (Fig. 3G). This indicates that R437 and K442 in the pre-S1 shoulder play an essential role in PIP₂ binding to TRPC channels, including TRPC6. Moreover, the contributions of basic residues within the TRP box were also undoubtful in the kinetic analysis, which showed R746Q to produce the fastest current decay among the tested mutations (Fig. 2). To understand whether the pre-S1 shoulder and the TRP box exert a cooperative effect on PIP₂ binding, we examined the effect of R437Q/R746Q double mutations. The decay and recovery kinetics of this double mutant were indistinguishable to R437Q mutant (Fig. 4C,D), indicating that the contribution of R437 is dominant to R746 for PIP₂ binding, rather than showing an additive effect.

To compare PIP₂-affinity to respective mutants, we calculated the ratio of the recovery (τ) and decay ($t_{1/2}$) as a value related to the dissociation constant (Fig. 3I). Based on this estimation, the R437Q and K442Q channels exhibited nearly five to eight-fold less affinity for PIP₂ than the TRPC6_{WT} channel (Fig. 3I). Given that the dissociation constant for PIP₂ binding to TRPC6_{WT} was previously reported to be 2 μ M¹⁵, we propose that those for PIP₂ binding to the pre-S1 domain/shoulder mutants (R437Q and K442Q) are greater than 10 μ M.

PIP₂ binding to the pre-S1 domain/shoulder, linker domain, and TRP box. Recent cryo-EM structures of TRPC3/6 channels showed that the pre-S1 domain is exposed to the outside of the channel complex^{33,34}.



Figure 2. Screening for PIP₂-associated residues through charge-neutralizing mutations in TRPC6 channels. Current decay ($t_{1/2}$) and recovery (τ) (n = 5-10) and inhibition ratios ($I_{\text{post}}/I_{\text{pre}}$) are shown for each TRPC6 mutation. Asterisks indicate significant differences from TRPC6_{WT} values (*p < 0.05 or **p < 0.01).

Within the pre-S1 domain, positively charged residues are situated every three or five amino acids (K431, K434, R437, K442) to form an amphipathic helix termed the "pre-S1 shoulder" (Fig. 4A). Intriguingly, the pre-S1 shoulder is positioned at the inner surface of the membrane, where it encounters the residues H358 and R360. Neutralizing mutations of those residues slows the recovery, implying weaker PIP₂ affinities for TRPC6 channel (Fig. 2). This suggests the basic residues in the pre-S1 shoulder as well as the H358/R360 residues are crucial for recognition of PIP₂.

To confirm this idea, we performed a docking simulation with PIP₂ and the pre-S1 shoulder using the cryo-EM structure of TRPC6 (PDB 6UZ8). Within the simulation, the inositol head of PIP₂ was positioned at a surface pocket surrounded by the pre-S1 shoulder and H358/R360 residues. The TRPC6_{WT} model exhibited the highest docking energy (-6.0 kcal/mol), while R437Q and K442Q pre-S1 shoulder mutants exhibited somewhat lower docking energies (-5.4 and -5.6 kcal/mol, respectively). Intriguingly, the docking free energy between PIP₂ and H358/R360 mutant was clearly reduced (-4.9 kcal/mol). These results reflect the decreased affinity between PIP₂ and the mutant channels. Indeed, we also tested a point mutation at a cysteine residue (C429), because it



Figure 3. Basic residues in the pre-S1 domain/shoulder are critical for PIP₂ binding. Voltage-step pulses in HEK293 cells co-expressing TRPC6_{WT} and DrVSP mutant (**A**) or TRPC6_{WT} or TRPC6_{R437Q} and DrVSP_{WT} (**B**,C). (**D**-**F**) Summary of the voltage-step pulse results. (**D**) I_{post}/I_{pre} , (**E**) PIP₂ deactivation kinetics, (**F**) PIP₂ reactivation kinetics. (**G**) Sequence alignment of the pre-S1 shoulder from human TRPC and *Drosophila* TRP channels. Positively charged residues are shown in blue. The numbering is based on human TRPC6 channel. (**H**) PIP₂ deactivation and reactivation kinetics after charge neutralization mutation of the TRPC6 pre-S1 shoulder. The voltage pulse protocol is identical that in Fig. 2. (**I**) Ratio of the reactivation/deactivation kinetics for estimation of dissociation strength. The R437Q and K442Q mutants showed significantly reduced interaction with PIP₂ (**p* < 0.05 or ***p* < 0.01).

2 1 1 /



Figure 4. Simulation of PIP₂ docking to the pre-S1 domain. (**A**, top) Ribbon diagram of TRPC6 (PDB: 6UZ8³³). The pre-S1 domain is depicted in red. (Bottom) Surface plot of the pre-S1 shoulder. (**B**) Surface representations of the arrangement of the short PIP₂ chain and the pre-S1 domain/shoulder with the linker segment between the ARD and pre-S1. (**C**) Trace showing the current through the double mutants R437Q/R746Q channel upon the activation of VSP. Gray dashed line indicates zero current level. (**D**) Summary of C429S and R437Q/R746Q kinetics to VSP activation for comparison with TRPC6_{WT} and R437Q (*n*=5 and *n*=4 for C429S and R437Q/R746Q, R746Q, respectively). **p*<0.05 or ***p*<0.01.

is located in the pre-S1 domain and is near the center of PIP₂-docking area. Although the docking energy of the C429S mutant was no lower than that of the wild-type channel (-6.0 kcal/mol), the actual decay was significantly accelerated ($121 \pm 17 \text{ ms}$, Fig. 4D). These observations further confirm that the pre-S1 shoulder and H358/R360 residues contribute critically to PIP₂ binding.

Functional role of the pre-S1 domain/shoulder. For evaluation the functionality of the PIP_2 binding pocket identified in the docking simulation, TRPC6 channels were co-expressed with muscarinic receptors, which were then stimulated with a muscarinic receptor agonist carbachol (CCh). We found that the maximum current density upon receptor stimulation was significantly suppressed by single or double mutations, H358Y/R360Q, R339Q, K434Q, R437Q, and K442Q (Fig. 5A,B). Moreover, the extents of suppression elicited by these mutations as well as those by different combinations of double or triple mutations K434Q/R437Q, R437Q/K442Q, and K431Q/K434Q/R437Q were nearly identical. This confirms that the surface pocket for the PIP₂ interaction is crucial for receptor-activated channel activity. To then assess the importance of the pre-S1 domain/shoulder for channel localization in the cell membrane, we used confocal microscopy to compare the localizations of TRPC6_{WT} and R437Q and R437Q/K442Q mutants fused with cyan fluorescence protein (CFP) based on their co-localization with the yellow fluorescence protein (YFP)-fused PH-domain sensor. Co-localization of the channel and PH-domain after transfection into HEK293 cells did not statistically differ between the wild-type and mutant TRPC6 channels (Pearson's correlation coefficient = 0.68 ± 0.02 for WT and 0.61 ± 0.07 for R437QK442Q, Fig. 5D). This suggests the pre-S1 domain/shoulder mainly contributes to channel functionality, but not to PIP₂-dependent membrane localization.





 PIP_2 binding to TRPC channels allows the channels availability, and the less binding is possible to induce channel dysfunctionality, vice versa. It has been shown that impairment of Ca²⁺-dependent inactivation of TRPC6 channels is a cause of FSGS³². We therefore measured the receptor-activated TRPC6 current inactivation of the pre-S1 mutants under low Ca²⁺ buffering conditions. As shown in Fig. 5C, R437Q, R437/K442Q mutants and TRPC6_{WT} exhibited almost identical residual currents. Thus, binding of PIP₂ to the pre-S1 domain/shoulder is not directly involved in Ca²⁺-dependent inactivation and may not account for the pathogenesis of FSGS.

In addition, here and previously, we demonstrated that reducing PIP₂ inhibits channel activity, even in the presence of DAG⁸. We therefore tested how PIP₂ affects the potency of DAG to activate TRPC6 channel by comparing the concentration-dependent effects of OAG on TRPC6_{WT} and pre-S1 mutants. Figure 6A shows the concentration dependence of the responses of R437Q, R437Q/K442Q mutant and TRPC6_{WT} channels to OAG. This dependency was investigated by ratiometric Fura-2 photometry³⁵. The normalized dose–response data were best fit to the Hill equations with EC₅₀ values of 48, 37 and 46 µm and the coefficients (*n*) of 1.4, 1.5 and 0.8 for R437Q, R437Q/K442Q, and TRPC6_{WT}, respectively. Thus, mutations in the pre-S1 domain/shoulder cause practically no change in EC₅₀ values. This suggests that PIP₂ binding does not significantly affect DAG binding but instead may affect allosteric activation by DAG.

We used our previously described simulation model, to evaluate how PIP_2 binding affects receptor-activated TRPC6 channels¹⁵ (Fig. 6B). By reducing the channel's binding affinity for PIP_2 while keeping its affinity to DAG, the amplitude of a simulated current was gradually decreased (Fig. 6C). When PIP_2 -channel affinity was reduced



Figure 6. Dose–response to DAG and kinetic simulation. (**A**) Dose–response relationship for OAG in TRPC6expressing cells obtained by Ba²⁺ influx imaging using Fura-2 (n = 12–25 for each data point). (**B**) The simulated time course of concentration of PIPs signaling products and open probability (*P*o) of TRPC6 channels. (**C**) Current traces generated in a PIP₂-DAG model simulation in which the dissociation constants for PIP₂ binding to TRPC6 channels were varied. Wild-type TRPC6 has ~2 µM of dissociation constants for PIP₂ binding¹⁵. The black scale bar indicates 0.5 nA.

by one-fifth, the current amplitude was reduced by half (Fig. 6C, black vs. blue traces). This result is consistent with those obtained with the R437Q and K442Q mutants, which exhibited reduced PIP₂ affinities and current densities (Figs. 3I and 5A,B). Taken together, these findings suggest that reducing PIP₂ binding affinity decreased TRPC6 channel activity without altering its membrane localization. Our study therefore uncovers that the pre-S1 domain/shoulder of TRPC6 makes the critical contribution to PIP₂ binding.

K771 mutation in the distal TRP box alters the effect of PIP₂. As shown in Fig. 2, upon the PIP₂ depletion, R758Q and K781Q/K782Q mutations significantly decrease the inhibition ratio (I_{post}/I_{pre}) as compared to TRPC6_{WT}. These residues are located within the distal TRP box, the importance to the thermal sensitivity of which site was shown in earlier studies of PIP₂-mediated regulation of TRPV1 channels^{36,37}, but lacking such information for TRPC channels. We therefore questioned whether the other basic residues located between R758 and K781/K782 might affect the effects of PIP₂ depletion. Unexpectedly, when K771, an evolutionary highly conserved residue, was mutated to glutamine, the resultant OAG-induced currents were potentiated after activation of DrVSP (I_{post}/I_{pre} =1.24±0.13 *n*=7, Fig. 7A–C). This potentiation was observed repeatedly during the recording period (Fig. 7B). By contrast, no potentiation of K771Q-mediated currents was seen when the inactive DrVSP was co-expressed (Fig. 7D, black circles). This eliminates the possibility of a gain-of-function effect on the voltage-dependent activation.

Moreover, using the *rapamycin*-inducible FKBP12-Inp54p system^{40,41}, which also depletes PIP₂ by the membrane recruiting of specific inositol 5-phosphatase, the potentiation of TRPC6 currents still occurred (Fig. 7E,G). To explore if this reversed effect of PIP₂ depletion can be generalized to other TRPC channels, we tested the effect of neutralization on the equivalent residue (K716) in TRPC7. As shown in Fig. 7F, the TRPC7 K716Q mutant exhibited a potentiated channel activity upon PIP₂ depletion. The potentiation ratio for TRPC7_{K716Q} was 1.28 ± 0.06 , which is nearly identical to that of TRPC6_{K771Q}. These results suggest that certain basic residues in the distal C-terminal region (TRP box) act to control the polarity of PIP₂-dependent effects on TRPC6/7.

Discussion

PIP₂ is known to regulate most TRP channels⁴². Earlier studies showed that reductions of PIP₂, either through dephosphorylation by VSP or hydrolysis by PLC, suppress TRPC channel activity^{8,10,12,15,42}. PIP₂ has three phosphate groups, and their negative charges likely form an interactive network through electrostatic interactions or salt bridges with basic residues in target molecules⁴³. Up to now, however, no PIP₂ interaction site for TRPC channel's activity had yet been determined.

TRPC6 contains over 400 basic residues in the tetrameric complex. In the present study, we introduced neutralizing mutations to various selected basic residues. As a result, 11 of the 29 mutated channels exhibited accelerated deactivation (decay, $t_{1/2}$) upon VSP activation, while 12 of the 29 channels showed altered reactivation (recovery, τ). In total, 17 mutated channels exhibited altered deactivation or reactivation kinetics, though only the R437Q and K442Q mutants showed significant effects on both deactivation and reactivation to reduce the effective PIP₂ binding affinity. In previous reports, we have determined decay and recovery constants of TRPC6 and TRPC7 channels⁸. Based on this data, the ratio of recovery (τ)/decay ($t_{1/2}$) showed good agreement with the rank order of K_d values for PIP₂-TRPC6 and PIP₂-TRPC7 channels, which are 2 and 5 μ M, respectively¹⁵. In current report, the kinetic ratio of TRPC6_{WT} was 10.01, and R437Q and K442Q were 47.76 and 77.13, respectively (Fig. 3I). Thus, dissociation constants of R437 and K442 to PIP₂ could be decreased to 5–8 folds. However, this estimation can only be effective under a limited condition, where the channel gating kinetics is equal among the respective mutants. Therefore, although it is difficult to obtain the exact dissociation constant, we could still compare relative rank order for PIP₂ affinity, and emphasize the importance of pre-S1 domain for PIP₂ binding. This pre-S1 domain in TRP channels has received particular attention because of the abundance of electrophilic



Figure 7. K771Q mutation reversed the effect of PIP₂ depletion. (**A**) Sequence alignment of TRP box to distal TRP box in human TRPC/drosophila TRP channels. Numbering corresponds to hTRPC6 amino acid sequence. Critical basic residues for PIP₂ regulation are indicated in blue bold. (**B**) 50 μ M OAG-induced currents recorded from HEK297 cells expressing K771Q and DrVSP_{WT}. The inset shows an enlargement of the outward current. (**C**) Summary of deactivation (top), reactivation (middle) kinetics, and I_{post}/I_{pre} (bottom) (for K771Q n=5). (**D**) Result of the voltage-step protocol with K771Q and DrVSP_{WT} showed in red circles. Depolarizing pulses were stepped from 0 to + 120 mV in 10-mV increments. Black circles depict the ratio of I_{post}/I_{pre} from VSP mutant DrVSP_{C3025} with K771Q. These results indicate no visible voltage-dependent activation and PIPs selectivity alternation effect which is reported in Ci-VSPs^{38,39}. The dashed line shows response with TRPC6_{WT}/DrVSP_{WT} (data is identical to Fig. 3D). (**E**) Response to rapamycin (10 μ M)-induced PIP₂ reduction in cells expressing TRPC6_{WT} (top) and K771Q (bottom). Currents were evoked by RHC-80267 (100 μ M) (F) TRPC7 K721, which is the equivalent amino acid to K771 in TRPC6, mutation (K721Q) potentiated the channel opening upon DrVSP activation. OAG (50 μ M) was applied to induce the currents. (**G**) Summary of the polarity switch induced by rapamycin (diagonal line bars, n=4, respectively) on TRPC6 channels and by effect of DrVSP_{WT} on TRPC7_{K721Q} (gray bars, n>4). **p<0.01.

amino acids and its structural proximity to the TRP box^{44–49}. The pre-S1 domain contains the pre-S1 elbow and pre-S1 shoulder, the latter of which forms an amphipathic short helix along the inner leaflet of the cell membrane (Fig. 4A). Within this helix, side chains of basic residues, including K431, K434, R437 and K442, extend into the cytoplasm, making them suitable for PIP₂ binding. The docking simulation also supports the importance of basic residues in the pre-S1 shoulder. Nevertheless, an additional pre-S1 shoulder mutation in cysteine at 429 to
serine (C429S) did not cause any difference in the docking score as expected, but the VSP-based experimental results indicated the acceleration of PIP₂ dissociation kinetics (Fig. 4C). These inconsistent observations may be due to more direct exposure of the pre-S1 domain to the solvent caused by Cys to Ser mutation, which should greatly affect the recognition of PIP_2^{50} .

We also observed that recovery kinetics was slowed in the H358Y/R360Q mutant (Fig. 2). Both H358 and R360 are located within the linkage domain between the ARD and the pre-S1, and are facing basic residues in the pre-S1 shoulder (Fig. 4B). These residues likely facilitate the interaction between PIP_2 and the pre-S1 shoulder, as supported by the result of docking simulation. In the receptor activation experiments, the current density was lower with the H358Y/R360Q mutant than TRPC6_{WT} (Fig. 5B). This highlights the idea that the positively charged H358 and R360 cooperatively contribute to PIP₂ binding with pre-S1 domain/shoulder. This may be consistent with a recent structural study showing that in TRPM8 channels, the head group of PIP₂ is situated within a pocket coordinated by the pre-S1, TRP box, the linker region between the pre-S1 and the TRPM homology region (MHR) domain⁴⁹. This TRPM8-PIP₂ binding may be similar to TRPP channels where pre-S1 and TRP box-like domain coupling supports the negative effect of PIP₂⁴⁸. However, in TRPM8 and TRPV5, the S4-S5 segment also forms part of the PIP₂ binding site^{47,49}. This does not seem to be the case in TRPC6, as the mutation (R629Q) in this segment had faster inhibition, but also showed faster recovery from DrVSP inhibition (Fig. 2). This residue, and the other untested positive charge in this region seems to be not close enough to the pre-S1 PIP₂ interacting residues. Consequently, the contribution of the pre-S1 domain/shoulder may be greater than in TRPM8 and TRPV5. Thus, we assume that in TRPML and $PI(3,5)P_2$ structures, the location of the PIP_2 near pre-S1 (though missing in the structure) is close to TRPC6 channel⁴⁷. To summarize this mutational study in the structural aspect, we have mapped residues either only for decay $(t_{1/2})$ or recovery (τ) and both are altered in the TRPC6 channel structure (Supplemental Fig. 1). This mapping reveals that basic residues locate near the inner leaflet contribute to decay ($t_{1/2}$). Contrary to these, residues contributing for recovery (τ) locate in the intracellular domain. These observations indicate that basic residues near the transmembrane would retain PIP₂ binding, and those in the intracellular region of the channel would attract PIP₂

To investigate the pathophysiological importance of PIP₂ binding to the pre-S1 domain/shoulder, we assessed its contribution to Ca^{2+} -dependent inactivation of the TRPC channel. It has been argued that the dissociation of PIP₂ could be involved in the desensitization or inactivation of TRP channels⁵¹. The inactivation kinetics seen with the R437Q and R437/K442Q mutant is not very different from the wild-type (Fig. 5C). Thus, we guess that inactivation kinetics is more directly controlled by feedback of intracellular Ca²⁺ or direct modulation via Ca²⁺ bound calmodulin to this channel but not via PIP₂ interaction with the pre-S1domain/shoulder.

Another important issue is the binding mechanism of PIP_2 and DAG in TRPC3/6/7 channels. These lipids essentially share the same acyl-chain structure, though neither the proximity nor the cross-reactivity of PIP_2 and DAG binding to these TRPC channel has been determined. Our study suggests that PIP_2 and DAG bind at independent sites, which is consistent with the dose–response curves obtained with the pre-S1 mutants in the present study. In fact, a unique DAG recognition site has recently been identified in the pore domain of TRPC3 channel⁵². These observations indicate that DAG-activated TRPC3/C6/C7 channels are accessible to both PIP_2 and DAG within a single channel complex.

We also found that K771Q mutation completely reverses the inhibitory effect of PIP₂ depletion without significantly affecting PIP₂ binding, as indicated by the absence of a significant change in the value of decay ($t_{1/2}$) and recovery (τ) from the VSP experiments (Fig. 7C). This observation implies the existence of a polarity switch for the PIP₂ binding effect. Similar to the K771Q mutation, the R758Q mutation and K781Q/K782Q double mutation also altered the effect of PIP₂ depletion (Fig. 2, bottom). Using Swiss-model (https://swissmodel.expasy. org), we have created a model of human TRPC6 based on TRPC4 (PDBID: 7B1G), in which residues equivalent to K771, K781 and K782 are resolved. According to this modeled structure, the three residues are located very close to the pre-S1 PIP₂ interacting residues, most likely forming a part of the binding site (Supplemental Fig. 2). However, for K771, because this residue is positioned at a flexible outer skirt region, it is not likely to be a sole determinant of PIP₂ binding or switching polarity yet. These findings shed light on functionality of PIP₂, apparently localized between R758 and K782 in TRPC6/7.

This switching mechanism for PIP_2 may be physiological relevant in vascular native cells, where the depletion of PIP_2 effect enhances TRPC6-like currents^{3,53}. As previously revealed through R721A mutation of TRPV1, a basic residue in the distal TRP box modifies their selectivity from PIP_2 to PIP for maintaining capsaicin-activated currents²⁷. This suggests that a similar effector mechanism underlies the actions of PIP_s in both TRPV1 and TRPC6/7 channels. Understanding how the pre-S1 domain/shoulder and the distal TRP domain orchestrate PIP_2 regulation is an intriguing mechanism for future study.

Our present findings summarized above provide new insights into the molecular interactions between PIP_2 and TRPC6 channel. Specifically, the pre-S1 domain/shoulder is a critical segment for PIP_2 interaction that probably acts in concert with the TRP box and linker segment between the ARD and pre-S1. The results also reveal the switching of the mode of PIP_2 binding action that can be made by single point mutation in the basic amino acid residues in the distal TRP box. These provide inevitable structural and functional insights into the biochemical and physiological mechanisms governing TRP channel activity.

Materials and methods

Plasmids and cells. A pcDNA3 expression vector encoding human TRPC6 (accession number: NM_004621) was provided by Dr. Thomas Hofmann (Institut für Pharmakologie und Toxikologie) and was transferred into a kanamycin resistant pIRES2 vector (excluded eGFP region). cDNA encoding hTRPC7 was cloned from the Human Brain Library (Invitrogen) and inserted into the pIRES2 vector. Single amino acid mutations in TRPC6 and TRPC7 were generated using a QuikChange Site-Directed Mutagenesis kit (Strata-

gene) according to the manufacturer's instructions. Danio rerio VSP (DrVSP) and its inactive mutant in pIRESeGFP vector (Invitrogen) were identical to those described previously^{24,25}. To detect PIP₂, we used PIP₂ sensor molecules consisting of monomeric superenhanced CFP or YFP fused with a PH domain (CFPmse-PHd and YFPmse-PHd, respectively)¹⁵. Muscarinic type-I (M_1R) receptor was provided by Dr. Tatsuya Haga. All PCR products were sequenced entirely.

HEK293 cells (ATCC) were maintained in Dulbecco's modified Eagle's medium (DMEM; Invitrogen) supplemented with 10% FBS (Gibco) and antibiotics (penicillin and streptomycin; Gibco) at 37 °C (5% CO₂). For transfection, the cells were seeded onto poly-L-lysine-coated glass coverslips (Matsunami) in 35-mm culture dishes and transfected with a mixture of plasmid vector-incorporated DNAs using SuperFect transfection reagent (Qiagen). To screen for PIP₂ binding sites, plasmids encoding TRPC6 and DrVSP were mixed at a 2:1 molar ratio.

Electrophysiology. The pipette solution for whole-cell recording contained (mM): 120 CsOH, 120 aspartate, 20 CsCl, 2 MgCl₂, 5 EGTA, 1.5 CaCl₂, 10 HEPES, 2 ATP-Na₂, 0.1 GTP, 10 glucose (pH 7.2, adjusted with Tris base; 285-290 mOsm, adjusted with glucose). For measurement of Ca2+-dependent inactivation of mutant channels in Fig. 5C, 5 EGTA and 1.5 CaCl₂ in the pipette solution were replaced to 1 EGTA and 0.3 CaCl₂ to reduce Ca²⁺ buffering capacity. The standard external solution contained (mM): 140 NaCl, 5 KCl, 1 CaCl₂, 1.2 MgCl₂, 10 HEPES, 10 glucose (pH 7.4, adjusted with Tris base; 300 mOsm, adjusted with glucose). 100 µM DIDS (4,4-diisothiocyanostilbene-2,2-disulphonic acid, 2Na, purchased from Calbiochem) was applied in the external solutions when needed. Stock solutions for 1-o-oleoyl-2-acetyl-sn-glycerol (OAG, Cayman chemical) and RHC80267 (Calbiochem) were dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO, Wako) at concentrations more than 1000-fold higher than used in the experiments. Carbachol (Sigma-Aldrich) was diluted in the standard external solution from its stock (100 mM) in H_2O . The cells were continuously gravity perfused with the external solution at a flow rate of 1 mL/min. Perfusion was turned on and off using electromagnetic solenoid microvalves (Takasago Electric). The currents were recorded at a holding potential of - 50 mV. After applying 50 µM OAG in bath solution, TRPC6 currents were gradually increased and reached the peak amplitudes around 30-120 s. During this recording, strong depolarizing pulse (+100 mV, 700 ms) was applied every 15-25 s. For measurements of effect of PIP₂ depletion and replenishment, several pulses (2-4) near the peak amplitudes were averaged as for the data of the individual cells.

FRET detection. Fluorescence from voltage-clamped cells was detected using a Nikon TE300 Eclipse microscope (60×, 0.9 N.A. objective) equipped with a beam-splitter (Dual-View2, Photometrics) and an EMCCD camera (Evolve512, Photometrics). Excitation light filtered at 427/10 nm and 504/12 nm was alternately introduced via an optical fiber from a lamp-house equipped with a high-speed excitation wavelength selector (75 W xenon lamp, OSP-EXA; Olympus). Optical filters were obtained from Semrock except for the splitter (Chroma). The duration of camera exposures was 100 ms occurring within 150-ms periods of illumination at each excitation wavelength. Images were captured with an EM gain of 300 and then digitized as 512×512 pixels in 16-bit arrays by the microscope software (Micro-manager v.1.4). Averaged intensities from the whole-cell region (typically 20×20 to 40×40 square pixels) were analyzed to calculate FRET using a custom-written MATLAB program. Finally, the FRET ratio (*FR*) was calculated as described previously⁵⁴.

Docking simulation. The TRPC6 (PDBID: 6UZ8)-PIP₂ docking process was simulated using AutoDock 4.2^{55} . A $15 \times 15 \times 15$ Å (x, y, and z) grid box was centered on the binding pocket with 0.375 nm spacing for each dimension. AutoGrid 4.2 was used to prepare grid maps. Docking parameters were set as follows: exhaustive-ness = 8, num_modes = 100, and energy_range = 4. Other parameters were set at their default value.

Confocal microscopy. HEK293 cells were transfected with wild-type TRPC6 (TRPC6_{WT}) fused with CFP on the N-terminal side (CFP-TRPC6_{WT}) and YFP-PHd or CFP-TRPC6_{mutant}/YFP-PHd. After 48 h, the cells were seeded into a glass-bottomed culture dish (MatTek) and incubated for more than 3 h prior to imaging. Fluorescence and optical images were obtained using an inverted confocal microscope (LSM830, Carl Zeiss) equipped with a 63× oil objective lens (1.25 N.A.) at 1024 × 1024 resolution with a pixel dwell time of 6.4–25.4 μ s. During confocal microscopy, the cells were bathed in the standard external solution identical to that used for the electrophysiological experiments.

Barium influx for dose–response to OAG. Ba²⁺ influx was measured as described in previous report⁵⁶. Briefly, transfected HEK293 cells were seeded onto glass coverslips and allowed to attach for 3 h. The coverslips were then incubated with 1 μ M Fura-2/AM for 30 min and transferred to a custom-made glass bottom chamber apparatus on an inverted microscope stage (IX-83, Olympus). The solution flow rate was set to 1 ml/min using gravity-fed system. The bath solution had an identical composition used in the electrophysiological experiments only by the replacement of external calcium with barium. Cells exhibiting YFP fluorescence were selected for measurement. Fluorescence images of the cells were captured with a CCD camera (EXi Blue, QImaging) and recorded with a software (cellSens, Olympus). The 340/380 nm Fura-2 ratios from images were obtained on a pixel-by-pixel basis every 5 s for a total of 400 s. OAG (0.01–100 μ M) was applied at 120 s of after the recording up to 420 s. Ratiometric *F*₃₄₀/*F*₃₈₀ values during the imaging were calculated by averaging the ROI intensity and analyzed by a custom written program in MATLAB (Mathworks). Delta Fura-2 ratio ($\Delta F_{340}/F_{380}$) was calculated from the ratio of the maximal response minus the basal level.

Data analysis. Electrophysiological data were analyzed using MATLAB and Excel (Microsoft). The recovery (τ) of the TRPC6 inward current (I) was determined with least-squares fits of the exponential as follows: $I = I_0 + A \cdot exp(-t/\tau)$, where I_0 is the current size after repolarization, A is a scale factor, and τ (recovery) is the reactivation kinetics of the PIP₂ binding. The value of $t_{1/2}$ of the TRPC6 outward current decay was determined by fitting with a logarithmic equation as follows: $I = I_{\min} + I_d/(1 + exp[(t - t_{1/2})/f_s])$, where I_{\min} is the minimum current induced by the inhibition, I_d is the inhibited current amplitude, f_s is a slope factor, and $t_{1/2}$ is a measure of the deactivation kinetics of the PIP₂ dissociation. For confocal imaging, data were analyzed using the colocalization function in Fiji (National Institutes of Health).

Data are presented as means ± SEM. Statistical significance were evaluated using analysis of variance (ANOVA) with Tukey's and Dunnett's post-hoc tests for single and multiple comparisons, respectively.

Data availability

The datasets generated during and/or analysed during the current study are available from the corresponding author on reasonable request.

Received: 14 April 2022; Accepted: 13 June 2022 Published online: 24 June 2022

References

- 1. Hilgemann, D. W. Local PIP(2) signals: When, where, and how?. Pflugers Arch. 455, 55-67 (2007).
- Dickson, E. J. & Hille, B. Understanding phosphoinositides: Rare, dynamic, and essential membrane phospholipids. *Biochem. J.* 476, 1–23 (2019).
- Harraz, O. F., Hill-Eubanks, D. & Nelson, M. T. PIP₂: A critical regulator of vascular ion channels hiding in plain sight. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 117, 20378–20389 (2020).
- 4. Clapham, D. E. TRP channels as cellular sensors. Nature 426, 517-524 (2003).
- 5. Voets, T. & Nilius, B. Modulation of TRPs by PIPs. J. Physiol. 582, 939-944 (2007).
- 6. Hardie, R. C. Photosensitive TRPs. Handb. Exp. Pharmacol. 223, 795-826 (2014).
- 7. Gutorov, R. et al. The role of membrane lipids in light-activation of drosophila TRP channels. Biomolecules 12, 382 (2022).
- Imai, Y., Itsuki, K., Okamura, Y., Inoue, R. & Mori, M. X. A self-limiting regulation of vasoconstrictor-activated TRPC3/C6/C7 channels coupled to PI(4,5)P(2)-diacylglycerol signalling. *J. Physiol.* 590, 1101–1119 (2012).
- Zhang, X. & Trebak, M. Transient receptor potential canonical 7: A diacylglycerol-activated non-selective cation channel. Handb. Exp. Pharmacol. 222, 189–204 (2016).
- Ko, J., Myeong, J., Shin, Y. C. & So, I. Differential PI(4,5)P₂ sensitivities of TRPC4, C5 homomeric and TRPC1/4, C1/5 heteromeric channels. *Sci. Rep.* 9, 1849 (2019).
- 11. Pablo, J. L. & Greka, A. Charting a TRP to novel therapeutic destinations for kidney diseases. *Trends Pharmacol. Sci.* 40, 911–918 (2020).
- 12. Ningoo, M., Plant, L. D., Greka, A. & Logothetis, D. E. PIP₂ regulation of TRPC5 channel activation and desensitization. *J. Biol. Chem.* **296**, 100726 (2021).
- 13. Hofmann, T. et al. Direct activation of human TRPC6 and TRPC3 channels by diacylglycerol. Nature 397, 259-263 (1999).
- 14. Ambudkar, I. S. & Ong, H. L. Organization and function of TRPC channelosomes. Pflugers Arch. 455, 187-200 (2007).
- Itsuki, K. et al. PLC-mediated PI(4,5)P₂ hydrolysis regulates activation and inactivation of TRPC6/7 channels. J. Gen. Physiol. 143, 183–201 (2014).
- 16. Malczyk, M. *et al.* The role of transient receptor potential channel 6 channels in the pulmonary vasculature. *Front. Immunol.* **8**, 707 (2017).
- 17. Numaga-Tomita, T. & Nishida, M. TRPC channels in cardiac plasticity. Cells 9, 454 (2020).
- Dryer, S. E. & Reiser, J. TRPC6 channels and their binding partners in podocytes: Role in glomerular filtration and pathophysiology. Am. J. Physiol. Ren. Physiol. 299, F689-701 (2010).
- McLaughlin, S. & Murray, D. Plasma membrane phosphoinositide organization by protein electrostatics. *Nature* 438, 605–611 (2005).
- van Rossum, D. B. et al. Phospholipase Cgamma1 controls surface expression of TRPC3 through an intermolecular PH domain. Nature 434, 99–104 (2005).
- Kwon, Y., Hofmann, T. & Montell, C. Integration of phosphoinositide- and calmodulin-mediated regulation of TRPC6. *Mol. Cell* 25, 491–503 (2007).
- Rohacs, T., Lopes, C. M., Michailidis, I. & Logothetis, D. E. PI(4,5)P₂ regulates the activation and desensitization of TRPM8 channels through the TRP domain. *Nat. Neurosci.* 8, 626–634 (2005).
- Takahashi, N. *et al.* TRPV4 channel activity is modulated by direct interaction of the ankyrin domain to PI(4,5)P(2). *Nat. Commun.* 5, 4994 (2014).
- 24. Okamura, Y., Kawanabe, A. & Kawai, T. Voltage-sensing phosphatases: Biophysics, physiology, and molecular engineering. *Physiol. Rev.* 98, 2097–2131 (2018).
- Rjasanow, A., Leitner, M. G., Thallmair, V., Halaszovich, C. R. & Oliver, D. Ion channel regulation by phosphoinositides analyzed with VSPs-PI(4,5)P₂ affinity, phosphoinositide selectivity, and PI(4,5)P₂ pool accessibility. *Front. Pharmacol.* 6, 127 (2015).
- Choveau, F. S., De la Rosa, V., Bierbower, S. M., Hernandez, C. C. & Shapiro, M. S. Phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate (PIP₂) regulates KCNQ3 K(+) channels by interacting with four cytoplasmic channel domains. J. Biol. Chem. 293, 19411–19428 (2018).
- Ufret-Vincenty, C. A. et al. Mechanism for phosphoinositide selectivity and activation of TRPV1 ion channels. J. Gen. Physiol. 145, 431-442 (2015).
- Nilius, B., Mahieu, F., Karashima, Y. & Voets, T. Regulation of TRP channels: A voltage-lipid connection. Biochem. Soc. Trans. 35, 105–108 (2007).
- 29. Kalia, J. & Swartz, K. J. Exploring structure-function relationships between TRP and Kv channels. Sci. Rep. 3, 1523 (2013).
- 30. Numata, T. *et al.* Integrative approach with electrophysiological and theoretical methods reveals a new role of S4 positively charged residues in PKD2L1 channel voltage-sensing. *Sci. Rep.* **7**, 9760 (2017).
- Boulay, G. *et al.* Modulation of Ca(2+) entry by polypeptides of the inositol 1,4, 5-trisphosphate receptor (IP₃R) that bind transient receptor potential (TRP): Evidence for roles of TRP and IP₃R in store depletion-activated Ca(2+) entry. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 14955–14960 (1999).
- Polat, O. K. et al. Contribution of coiled-coil assembly to Ca(2+)/calmodulin-dependent inactivation of TRPC6 channel and its impacts on FSGS-associated phenotypes. J. Am. Soc. Nephrol. 30, 1587–1603 (2019).
- 33. Bai, Y. et al. Structural basis for pharmacological modulation of the TRPC6 channel. Elife 9, e53311 (2020).
- 34. Tang, Q. et al. Structure of the receptor-activated human TRPC6 and TRPC3 ion channels. Cell Res. 28, 746–755 (2018).

- Grynkiewicz, G., Poenie, M. & Tsien, R. Y. A new generation of Ca²⁺ indicators with greatly improved fluorescence properties. J. Biol. Chem. 260, 3440–3450 (1985).
- Chuang, H. H. *et al.* Bradykinin and nerve growth factor release the capsaicin receptor from PtdIns(4,5)P₂-mediated inhibition. *Nature* 411, 957–962 (2001).
- Prescott, E. D. & Julius, D. A modular PIP₂ binding site as a determinant of capsaicin receptor sensitivity. Science 300, 1284–1288 (2003).
- Kurokawa, T. et al. 3' Phosphatase activity toward phosphatidylinositol 3,4-bisphosphate [PI(3,4)P₂] by voltage-sensing phosphatase (VSP). Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 109, 10089–10094 (2012).
- Grimm, S. S. & Isacoff, E. Y. Allosteric substrate switching in a voltage sensing lipid phosphatase. Nat. Chem. Biol. 4, 261–267 (2016).
- Varnai, P., Thyagarajan, B., Rohacs, T. & Balla, T. Rapidly inducible changes in phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate levels influence multiple regulatory functions of the lipid in intact living cells. J. Cell Biol. 175, 377–382 (2006).
- Rohacs, T. Regulation of transient receptor potential channels by the phospholipase C pathway. Adv. Biol. Regul. 53, 341-355 (2013).
- 42. Rohacs, T. Phosphoinositide regulation of TRP channels. Handb. Exp. Pharmacol. 223, 1143-1176 (2013).
- 43. Kohout, S. C. et al. Electrochemical coupling in the voltage-dependent phosphatase Ci-VSP. Nat. Chem. Biol. 6, 369-375 (2010).
- Paulsen, C. E., Armache, J. P., Gao, Y., Cheng, Y. & Julius, D. Structure of the TRPA1 ion channel suggests regulatory mechanisms. *Nature* 520, 511–517 (2015).
- 45. Guo, J. et al. Structures of the calcium-activated, non-selective cation channel TRPM4. Nature 552, 205–209 (2017).
- Fluck, E. C., Yazici, A. T., Rohacs, T. & Moiseenkova-Bell, V. Y. Structural basis of TRPV5 regulation by physiological and pathophysiological modulators. *Cell Rep.* 39, 110737 (2022).
- Gan, N. *et al.* Structural mechanism of allosteric activation of TRPML1 by PI(3,5)P₂ and rapamycin. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 119, e2120404119 (2022).
- 48. Zheng, W. *et al.* Direct binding between Pre-S1 and TRP-like domains in TRPP channels mediates gating and functional regulation by PIP₂. *Cell Rep.* **22**, 1560–1573 (2018).
- 49. Yin, Y. et al. Structural basis of cooling agent and lipid sensing by the cold-activated TRPM8 channel. Science 363, 6430 (2019).
- Moon, C. P. & Fleming, K. G. Side-chain hydrophobicity scale derived from transmembrane protein folding into lipid bilayers. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 108, 10174–10177 (2011).
- Mercado, J., Gordon-Shaag, A., Zagotta, W. N. & Gordon, S. E. Ca²⁺-dependent desensitization of TRPV2 channels is mediated by hydrolysis of phosphatidylinositol 4,5-bisphosphate. *J. Neurosci.* 30, 13338–13347 (2010).
- Lichtenegger, M. et al. An optically controlled probe identifies lipid-gating fenestrations within the TRPC3 channel. Nat. Chem. Biol. 14, 396-404 (2018).
- Large, W. A., Saleh, S. N. & Albert, A. P. Role of phosphoinositol 4,5-bisphosphate and diacylglycerol in regulating native TRPC channel proteins in vascular smooth muscle. *Cell Calcium* 45, 574–582 (2009).
- Butz, E. S. et al. Quantifying macromolecular interactions in living cells using FRET two-hybrid assays. Nat. Protoc. 11, 2470–2498 (2016).
- 55. Morris, G. M. *et al.* AutoDock4 and AutoDockTools4: Automated docking with selective receptor flexibility. *J. Comput. Chem.* **30**, 2785–2791 (2009).
- 56. Condrescu, M., Chernaya, G., Kalaria, V. & Reeves, J. P. Barium influx mediated by the cardiac sodium-calcium exchanger in transfected Chinese hamster ovary cells. *J. Gen. Physiol.* **109**, 41–51 (1997).

Acknowledgements

We thank Dr. Thomas Hofmann for providing TRPC6 plasmid, Dr. Tatsuya Haga for providing M₁R plasmid, and Dr. Kees Jalink for fluorophore-tagged PH domain plasmids. We appreciate technical support of the Research Support Center at the UOEH. This work was supported by KAKENHI grant 26460296 (M.X.Mori), Institute for Molecular Science IMS program (21-IMS-C220), and MEXT Promotion of Distinctive Joint Research Center Program #JPMXP 0621467946.

Author contributions

R.O., R.S., H.H., O.K.P., Y.I. and M.X.M. performed experiment and analyzed the data. M.X.M. designed the experiments. R.O., R.S., R.I., and M.X.M. wrote the paper. S.G.I., H.O., Y.O., and Y.M. provided technical advice.

Competing interests

The authors declare no competing interests.

Additional information

Supplementary Information The online version contains supplementary material available at https://doi.org/ 10.1038/s41598-022-14766-x.

Correspondence and requests for materials should be addressed to M.X.M.

Reprints and permissions information is available at www.nature.com/reprints.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/.

© The Author(s) 2022

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-06-01		
報告者	氏名 (Name): 吉村 崇 所属機関 (Institute) 名古屋大学 電話 (Phone no.) 052-789-4056	部局 (Department) 大学院生命農学研究科 FAX (FAX no.) -52-789-4056	職 (Job Title) 教授 E-Mail takashiy@agr.nagoya-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-251
3.研究課題名	脊椎動物の季節適応を制御する分子の生化学的解析
4. 所内対応者(敬称略)	秋山 修志
5. 共同利用研究者(敬称略)	吉村 崇:名古屋大学大学院生命農学研究科 教授 丸山 迪代:名古屋大学大学院生命農学研究科 大学院生
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	植物の開花や動物の季節繁殖、渡り、冬眠など、生物は1年周期で生理機能や行動を大きく変化させ、四季の 変化に適応している。これまで明瞭な季節性を持つメダカをモデルとして、脊椎動物が冬から春への季節変 化を感知する経路に関わる有力な候補分子を明らかにしてきた。本研究では、見出した季節感知の候補分子 の生化学的解析を行った。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	これまでの研究では、季節の温度変化への応答が異なるメダカ2系統を用いた順遺伝学的解析の結果から、冬 から春への季節変化の感知に重要な染色体領域を明らかにしてきた。さらに、この領域内から、2系統間で発 現量やアミノ酸配列が異なる候補遺伝子を複数見出した。このうち、リン酸化酵素をコードする候補遺伝子 については2系統間での発現量が有意に異なっていたため、過剰発現メダカを作出し、表現型解析を進めた。 本協力研究では、高速液体クロマトグラフィー法により候補遺伝子過剰発現メダカ由来の試料の成分分析を 行い、候補遺伝子の発現量が生理機能に及ぼす影響について検討した。また、系統間でアミノ酸配列が異な るもう一つの候補遺伝子について、タンパク質の発現・精製を行い、配列の違いがタンパク質の活性に及ぼ す影響を生化学的解析により検討することを目的とした。2021年度はタンパク質の発現・精製について、条 件検討に時間がかかったため、継続申請し、さらに解析を進めることとした。
8. その他	
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2022-05-12		
報告者	氏名 (Name): 村手 宏輔 所属機関 (Institute) 名古屋大学 電話 (Phone no.) 0527893169	部局 (Department) 大学院工学研究科 FAX (FAX no.) 0527894440	職 (Job Title) 助教 E-Mail murate.kousuke@h.mbox.nagoya -u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-252	
3.研究課題名	小型集積レーザー技術による高平均出力テラヘルツパラメトリック光源の開発	
4. 所内対応者(敬称略)	平等 拓範	
5. 共同利用研究者(敬称略)	 ・川瀬晃道:名古屋大学大学院工学研究科教授 ・嶺颯太:名古屋大学大学院工学研究科M2 	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	分子科学研究所で開発されたマイクロチップNd:YAGレーザーを用いて、テラヘルツパラメトリック光源の高 出力化を目指した.分子研で開発されたゲインアパーチャーを利用した繰り返し周波数の擬似的な向上 や、100 mJを超える高強度マイクロチップNd:YAGレーザーによる励起によって、従来よりも高効率高出力 なテラヘルツ波発生ができる可能性を示すことができた.	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	我々の開発する光注入型テラヘルツ波パラメトリック発生器(Is-TPG)はNd:YAG レーザーをニオブ酸リチウム(LiNbO3)結晶に入射しパラメトリック波長変換によりテラヘルツ波を発生する装置である.近年マイクロチップNd:YAG レーザーを励起光源として導入することで出力が飛躍的に向上し、テーブルトップサイズにも関わらず自由電子レーザーをも凌駕する出力が得られた.しかし、現在出力は飽和しており、さらなる高出力化には励起光ビーム形状の最適化や、より高強度、高平均パワーの励起光源が必要である.そこで、本研究では励起光ビームとして縦長扁平ビームを導入するとともに、分子科学研究所分子研で開発されたゲインアパーチャーを利用した励起光繰り返し周波数の擬似的な向上や、高強度マイクロチップNd:YAGレーザーによる励起によって、従来よりも高効率高出力なテラヘルツ波発生を目指した. 高強度励起を行う場合、結晶の損傷がボトルネックとなっていた.ビーム径を拡大すれば損傷は抑えられるが、一方で波長変換に利用するLiNbO3結晶はテラヘルツ波の吸収が大きく、ビーム径の拡大によるエネルギー向上よりも、結晶深部から発生するテラヘルツ波の吸収が大きく、ビーム径の拡大によるエネルギー向上よりも、結晶深部から発生するテラヘルツ波の吸収が大きく、ビーム径の拡大によるエネルギー向上よりも、結晶深部から発生するテラヘルツ波発生が行えると考えた.励起光を、実際に縦長扁平ビームとしてテラヘルツ波発生を行ったところ、同じパワー密度なら真円ビームよりも出力が向上することが確認され、本手法の有効性が確認された.マイクロチップレーザーの外部に共振器を作成し擬似的な繰り返し周波数の向上については、ゲインアパーチャーを共振器内部に設置したところ、2パルス目以上には十分な利得が得られておらず、現状ではテラヘルツ波発生が確認されていない、今後共振器を最適化するとともに、より出力の大きな増幅器などを導入し、パルストレインを作成することで、平均パワー向上を図りたい.	
8. その他		
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください 	
	 III (株にともハくたという) https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームペー ジより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp 77 2/2	

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-02-05		
報告者	氏名 (Name): 岡林 潤 所属機関 (Institute) 東京大学 電話 (Phone no.) 0358414418	部局 (Department) 大学院理学系研究科 FAX (FAX no.) 0358414418	職 (Job Title) 准教授 E-Mail jun@chem.s.u-tokyo.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-253
3.研究課題名	垂直磁気異方性を有する薄膜界面の作製と電子状態の精密計測への応用
4.所内対応者(敬称略)	田中 清尚
5. 共同利用研究者(敬称略)	岡林 潤: 東京大学大学院理学系研究科 准教授
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	表題の研究課題では、試料作製装置の立ち上げを行い、超高真空における原子レベルで制御された結晶成長 を行えるように整備をした。垂直磁気異方性を有する薄膜の作製と、その場での光電子分光法により、電子 状態と軌道対称性の精密測定を行い、垂直磁気異方性材料の設計指針を見出すことを目指した。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	角度分解光電子分光(ARPES)と超高真空にて接続したシステムを原子レベルで秩序化したAu(111)表面へのFe 極薄膜の結晶成長を行い、軌道状態の変化を捉えることができた。AuとFeの界面化学結合が極薄Feの電子状 態を変調していることを明確にした。そして、垂直磁気異方性の起源には、Auの強いスピン軌道相互作用に 基づく表面状態がFeのスピンを垂直方向に安定化させうることをARPES,X線磁気分光および理論計算から 実証した。これらの結果について、Phys. Rev. B誌に掲載された。この研究は、UVSORにてビームラインに 接続した超高真空結晶成長装置を用いて初めて行えるものであり、その整備を完成させることができた。そ して、このシステムを用いることで、今後様々な物質系の作製を行え、立ち上がりつつあるスピン分解 APRES測定に向けた礎となる。特に、自動化に注力した結晶成長を今後進めていくための準備が整ったとこ ろである。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2022-06-18		
報告者	氏名 (Name): 全 炳俊 所属機関 (Institute) 京都大学 電話 (Phone no.) -	部局 (Department) エネルギー理工学研究所 FAX (FAX no.) -	職 (Job Title) 助教 E-Mail zen@iae.kyoto-u.ac.jp

1. 種別	協力研究	
2.課題番号	21-254	
3. 研究課題名	蓄積リング自由電子レーザの広帯域化とそれを用いたエネルギー可変準単色ガンマ線源開発	
4. 所内対応者(敬称略)	平 義隆	
5. 共同利用研究者(敬称略)	・大垣 英明:京都大学エネルギー理工学研究所教授 ・坂本 文人:秋田工業高等専門学校准教授 ・杉田 健人:分子科学研究所助教 ・カレッド アリ:京都大学エネルギー科学研究科学生(D3)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	広帯域多層膜ミラーを用いた蓄積リング自由電子レーザ発振による広帯域波長可変化とそれを用いたエネル ギー可変ガンマ線源の開発を目指し、今年度は10年間発振してこなかったUVSOR自由電子レーザ(FEL)の再 立上げを過去に発振実績のある狭帯域ミラーを用いて実施し、発振を確認した。同時に光共振器内に蓄積さ れたFEL光と電子蓄積リング中を周回する高エネルギー電子バンチとの衝突により、ガンマ線発生を確認し た。	
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	過去に発振実績のある中心波長520nmの光共振器ミラーを用いてUVSORにおいて、BL1Uにて新規に構築し た光共振器の調整方法を確立すると共に、約10年ぶりにFEL発振に成功した。発振時の波長は約524.5 nmで あり、共振器外に取り出された光パワーは約2 mW、共振器ミラーの透過率(0.023%)から計算される共振器内 のパワーは8.7 W、FELのパルス長は約70 psでり、この時の電子ビームエネルギーは600 MeV、1電子バンチ 当たり電流量は約10 mAであった。 FEL発振のためには電子蓄積リングの対角に2電子バンチを蓄積するだけで良いが、これに加えて適切な位置 に1電子バンチ追加することで、光共振器内に蓄積されたFEL光とこの電子バンチとを衝突させる事ができ、 逆コンプトン散乱によりガンマ線を発生させる事が可能となる。本研究でも電子バンチを1つないし2つ追 加し、ガンマ線発生を行った。結果として最大エネルギー13 MeVのガンマ線の発生に成功した。この最大エ ネルギーはレーザの波長・電子ビームエネルギーから予測される値と良く一致している。 ビームライン下流でガンマ線の位置とFEL光の位置の関係性を調べるべく、ガンマ線検出器前に長さ15 cmの 鉛コリメータを設置して、最大エネルギーのガンマ線がコリメータを通過する条件を調べた。その結果、 FEL光とガンマ線の中心軸が水平に約17mm、垂直に約6mm程度ズレている事が分かった。これはFELはアン ジュレータ中での電子ビーム軸方向に発生するのに対して、ガンマ線がアンジュレータ外の衝突点での電子 ビーム軸方向に発生するためだと考えられる。電子ビーム軸に関するより詳細な調査が必要である。 今回の研究で無事に狭帯域多層膜ミラーを用いたFELの発生とそれを使ったガンマ線発生に成功した。今後 の研究では広帯域多層膜ミラーを使ったFEL発生とガンマ線発生により、広帯域エネルギー可変ガンマ線発 生に向けて研究を進める予定である。	
8. その他	第28回FELとHigh-Power Radiation研究会(R3/3/9-10)にて発表。 UVSOR Activity Report 2021に成果報告。 第19回日本加速器学会年会(R4/8/8-11)で発表予定。	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	

82 2/3

行科学研究所共同利用研究 美施報告音				
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係			
	mail: r7133@orion.ac.jp			
	TEL:0564-55-7133			
	担当係			

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

ľ

下記のとおり実施しましたので報告します。

Т

提出日	2022-03-25		
報告者	氏名 (Name): 遠藤 理 所属機関 (Institute) 東京農工大学 電話 (Phone no.) 0423887057	部局 (Department) 大学院工学研究院 FAX (FAX no.)	職 (Job Title) 助教 E-Mail oendo@cc.tuat.ac.jp

1. 種別	協力研究		
2.課題番号	21-255		
3.研究課題名	ハロゲンドープによるペリレンカチオン形成過程における占有軌道のエネルギー準位シフト解析		
4. 所内対応者(敬称略)	松井 文彦		
5. 共同利用研究者(敬称略)	なし		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	金(110)面に形成した臭素ドープペリレン単分子層の電子構造をBL-6Uの光電子運動量顕微鏡によって解析した。臭素ドープ前は結合エネルギー1.5 eVにHOMO由来の光電子が観測され、角度分布から分子面が短軸方向に±15°傾いている構造モデルを提案した。ドープした臭素は単分子層内に侵入し、金表面に解離吸着していることが臭素の3d XPSによって分かった。炭素1s軌道の低結合エネルギーシフトからHOMOレベルが上昇して金のフェルミ準位を上回ったことがイオン化の原因であると解釈できた。		
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	して金のフェルミ準位を上回ったことがイオン化の原因であると解釈できた。 有機半導体は移動可能なキャリアが少なく、デバイス応用のためしばしばドーピングによるキャリア注入が 行われる。ホール注入ではHOMOの電子が失われてカチオン化した結果singly occupied molecular orbital (SOMO) に電子が残りsingly unoccupied molecular orbital (SUMO)が生じる。これらのカチオン由来 の準位と周囲の中性分子の準位とのエネルギー差はホッピング伝導の障壁となるが、これまでドーピングの 結果として生じたSUMO準位やSOMO準位を観測した例は多くない。金属電極と有機半導体の界面において は分子軌道とフェルミ準位の相対位置が界面での接触によって生じる真空準位シフトによって接触前とは大 きく変化することが知られている。HOMO準位がフェルミ準位よりも深い位置にあれば非占有準位は生じに くいと考えられるので、相対位置関係の解明が望まれる。界面における有機半導体の電子状態は金属単結晶 表面に形成した有機単分子層の紫外光電子分光(UPS)によって調べられてきた。通常のUPS測定では電子の結 合エネルギーを分子軌道計算の結果と比較して軌道を帰属するが、最近光電子の2次元パターンの解析によっ て分子軌道の空間分布との対応から、より詳細に帰属を行う方法が提案されている。本研究では金(110)面に 形成したベリレン単分子層への臭素ドープ前後の電子構造変化をBL-6Uの光電子運動量顕微鏡によって解析し た。臭素ドープ前の単分子層においては結合エネルギー1.5 evに光電子の強度ピークが観測された。このエ ネルギーの電子の2次元角度分布を分子軌道空間分布のフーリエ変換によって計算したHOMOからの光電子の 放出角分布のシミュレーション結果と比較し、分子面が短軸方向に±15°程度傾いている構造モデルが観測結 果を良く説明できることが分った。このことから単分子層において分子が規則正しく配向、配列しているこ とが示唆される。これは先行研究による走査トンネル顕微鏡観察の結果や我々の炭素K吸収端X線吸収微細構 造分光の結果と一致する。一方、臭素をドープすると分子配向が乱れ特徴的な光電子2次元パターンは失われ た。臭素の302k線光電子分光の測定結果からドープした臭素は単分子層内に侵入し、金表面に解離吸着してい ることが分った。この記彙からドープした臭素は分子層内に侵入し、金表面に解離吸着してい ることが分った。この話果からドープした臭素は単分子層内に侵入し、金表面に解離吸着してい ることが分った。この話果からドープした臭素に加入すが見たって低エネルギー方向に フトしたことが分った。この話果からドープしることがイオン化の原因であると解釈 できた。また炭素15XPSの結果でが結合エネルギー1.0-1.5 evに観到でれた。		
8. その他	日本物理学会第77回年次大会にて発表 (2022.3.17, オンライン) 論文準備中。		
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 		
	 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に<u>誤</u>りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
	<u>85 _{2/3}</u>		

担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係
	mail: r7133@orion.ac.jp
	TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-02-07		
報告者	氏名 (Name): 佐藤 宇史 所属機関 (Institute) 東北大学 電話 (Phone no.) 0222176169	部局 (Department) 材料科学高等研究所 FAX (FAX no.) 0227953104	職 (Job Title) 教授 E-Mail t-sato@arpes.phys.tohoku.ac.jp

1. 種別	協力研究		
2.課題番号	21-256		
3.研究課題名	トポロジカル物質におけるスピン偏極局所電子状態の解明		
4. 所内対応者(敬称略)	松井 文彦		
5. 共同利用研究者(敬称略)	 ・中山 耕輔:東北大学 助教 ・加藤 剛臣:東北大学 大学院生 ・川上 竜平:東北大学 大学院生 ・相馬 清吾:東北大学 准教授 ・守谷 歩美:東北大学 大学院生 		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	新型トポロジカル物質のバルク結晶と薄膜について光電子運動量顕微鏡を用いたARPES測定を行い、今後予 定しているスピン分解ARPES測定に向けて、各物質の測定に適した条件を絞り込んだ。また運動量空間の広 い範囲に亘る測定を通して基本的なバンド構造を決定した。		
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	カゴメ超伝導体CsV3Sb5、トポロジカル絶縁体Sb、反強磁性トポロジカル物質候補NdSbのバルク単結晶試 料、およびトポロジカル絶縁体候補Cr2Se3、遷移金属化合物NbS2、トポロジカル超伝導体候補FeSeの薄膜 について、光電子運動量顕微鏡を用いたARPES測定を行った。バルク結晶の劈開手法や励起光のエネルギー など、各種条件を変化させた実験を通して、放電による影響や放射光照射による試料損傷の有無を見積もっ た。また、東北大学で作成した薄膜にアモルファスSeなどの保護膜をつけて輸送し、BL60において保護膜を decapして測定する手法が有効であることを確認した。このように、今後計画しているスピン分解テスト用の バルク・薄膜試料の測定の基本方針の決定に役立つ情報を得ることができた。これに加えてCsV3Sb5では運 動量空間の広い範囲に亘ってエネルギーバンド構造の決定を通して超伝導や電荷密度波などの物性と電子状 態の関係について新たな知見を得ることができた。これは光電子運動量顕微鏡の有用性を示す結果であり、 今後論文化を進める予定である。		
8. その他			
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-24		
報告者	氏名 (Name): 新井 亮一 所属機関 (Institute) 信州大学 電話 (Phone no.) 0268215881	部局 (Department) 繊維学部 FAX (FAX no.) 0268215881	職 (Job Title) 准教授 E-Mail rarai@shinshu-u.ac.jp

1. 種別	協力研究		
2.課題番号	21-257		
3.研究課題名	安定化レクチンナノブロック超分子複合体の開発と解析		
4. 所内対応者(敬称略)	古賀 信康		
5. 共同利用研究者(敬称略)	新井 亮一: 信州大学繊維学部 准教授 貝川 はるか: 信州大学大学院総合理工学研究科 大学院生		
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	タンパク質ナノブロック戦略を応用して、安定性の高いレクチンナノブロックを設計し、糖鎖に結合する 高機能な人工タンパク質超分子複合体の創出を目的として研究を行った。青枯病菌由来の三量体形成レクチ ンRSLを二量体形成新規人工タンパク質WA20またはその熱安定性変異体であるSUWAと融合させたWA20- RSL及びSUWA-RSLを構築し、様々な測定や解析を行った。		
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	青枯病菌(Ralstonia solanacearum)由来の三量体形成レクチンR. solanacearum lectin (RSL)を二量体形成新 規人工タンパク質WA20 またはその熱安定性変異体であるSUWAと融合させたWA20-RSL及びSUWA-RSLを 構築し、小角X線散乱(SAXS)測定、サイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱 (SEC-MALS) 測定等によ り、会合数や構造の解析を行った。また、赤血球凝集試験、糖鎖マイクロアレイ、表面プラズモン共鳴(SPR) 測定等により、機能解析を行った。また、赤血球凝集試験、糖鎖マイクロアレイ、表面プラズモン共鳴(SPR) 測定等により、機能解析を行った。特に分子研では、円偏光二色性(CD)を測定し、熱安定性の評価を行っ た。 SEC-MALSによりWA20-RSLは6量体、12量体、18量体以上の6の倍数量体の超分子複合体を形成すること が分かった。また、SAXSの結果から、6量体は細長い形状であることが分かった。赤血球凝集試験の結果、 WA20-RSLとSUWA-RSLはRSL3量体よりも4~8倍高い赤血球凝集活性を持つことが分かった。糖鎖マイク ロアレイより、WA20-RSLはRSLが高い親和性を持つフコースや高マンノース型の糖タンパク質に高い親和 性を持ち、RSLと同様の糖結合特異性を保持していることが示唆された。SPRにより、WA20-RSLはL-α-フ コースに非常に強く結合することが分かった。 さらに、分子研におけるCD測定によりSUWA-RSLは1段階目の変性温度が96℃であることが明らかとな り、非常に熱安定性の高いレクチンナノブロック複合体であることが示された。以上の結果より、本研究で は、安定化レクチンナノブロック超分子複合体の開発と解析に成功したと考えられる。		
8. その他			
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133		

90 2/2

分子科学研究所共同利用研究(協力研究)実施報告書(2021年度)

2023年5月25日

分子科学研究所長 殿

(報告者) 所属 九州大学大学院 氏名 田中 悟

下記のとおり実施しましたので報告します.

研究課題名	スポット分析型高分解能電子線回折(SPA-LEED)による ツイスト2 層グラフェンの構造解析			
課題番号	21-258			
所内対応者	氏名 解良聡	職名 教授		
	所属	職名	氏名	
	九州大学大学院工学府量子物 理工学専攻	博士1年	今村 均	
共同利用研究 者	九州大学大学院工学研究院エ ネルギー量子工学部門	助教	アントン ビシコ フスキ	
	同上	教授	田中 悟	
実施した研究 の概要 (200字 程度以内)	ツイスト2層グラフェン(twisted bilayer graphene: TBG)は, 面内 回転角度(ツイスト角度)によって異なる新奇物性が認められ, 盛 んに研究されている.本研究では,分子科学研究所に設置されてい る国内外でも独自な高分解能スポット分析型低速電子線回折装置 を用いた.2021年度は引き続きコロナ禍により分子研での実験は十 分に行うことはできなかったが,得られたデータおよび既存データ について回折像の精密解析を行った.応用物理学会等で進捗を発表 することができた.			

記

(裏面に続く)

	TBG は 5°以下の回転角度では K 点付近の電子状態が大きく変調
	され、特にマジックアングルと呼ばれる角度(~1°)ではフェルミエネ
	ルギー近傍においてバンドが平坦化し、超伝導性が現れることが報告
	され話題となっている. 我々は, 酸素添加 CVD 法により剥離容易な
	大面積の単層グラフェンを成長し、それらを高真空中で互いに直接転
	写することにより大面積で界面が清浄な TBG を得た. 一般的な低速
	電子線回折(LEED)装置では TBG のグラフェン回折パターンやモ
	アレスポットを観察し,詳細な構造を評価することは難しい.
	本年度は特に TBG における構造緩和について SPA-LEED を用い
得られた研究	た検討を行った. マジックアングル TBG のフラットバンド構造は,
成果(1200 字	層間相互作用および構造緩和現象により変化することが計算で示さ
程度以内)	れている. SiC 上へ作製した TBG の電子状態測定と構造緩和を考慮
継続申請の予	した電子状態計算,および SPA-LEED 観察による構造緩和を総合的
定がある場合	に検討することにより、構造緩和が電子状態に及ぼす影響を定量的に
は今後の研究	評価することができる.
計画について	実験に用いた SiC 上の TBG は,非等価なドーピング状態となって
も簡潔に記述	いる可能性があるため,まず非等価ドープ TBG の電子状態を計算お
してくださ	よび実験により明らかにし,その後構造緩和を取り入れた計算とSPA-
い.	LEED を用いて,構造緩和の評価を試みた.
	実験では, マジックアングルの TBG は作製できなかったが, 類似
	のフラットバンドを有する 0.8°-TBG の ARPES 測定を行った.K 点
	付近のスペクトルを tight-binding 計算による電子状態と比較したと
	ころ上下2層が非等価なドーピング状態であることがわかった.更
	に、構造緩和を仮定した計算の方がスペクトルをより説明することが
	可能であることがわかり, SPA-LEED による緩和の観察が期待された
	が、明確に格子緩和の証拠を得ることができなかった. 大気暴露時の
	サンプルの劣化が問題であることから、より高品質な TBG の作製,
	SPA-LEED 測定時のアニール条件などを詰める必要がある.
その他	

注1. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください.公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください.

注2. 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所共同利用研究 として実施した旨を謝辞に記載してください.記載にあたっては、分子科学研究所 のホームページより記入例をご確認ください.

(謝辞記載のお願い) https://www.ims.ac.jp/guide/shaji.html

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2022-04-29		
報告者	氏名 (Name): 燒山 佑美 所属機関 (Institute) 大阪大学 電話 (Phone no.) 0668794592	部局 (Department) 大学院工学研究科 FAX (FAX no.) 0668794593	職 (Job Title) 准教授 E-Mail yakiyama@chem.eng.osaka- u.ac.jp

1.種別	協力研究
2.課題番号	21-259
3.研究課題名	マイクロチップレーザーを利用した微小液滴中への短寿命活性種の発生と高選択的化学反応
4. 所内対応者(敬称略)	平等 拓範
5. 共同利用研究者(敬称略)	・吉田 泰隆:大阪大学大学院工学研究科修士1年
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	本研究では、有機合成化学研究室でのレーザー利用による有利性をさらに推し進めるものとして、新たに レーザー励起により微小液滴中に短寿命活性種を発生させ、その限られた空間・時間内での高選択的化学反 応を行うことを計画した。今回は特に、初期実験系の構築が目的であり、パルスエネルギーの小さなマイク ロチップレーザーではなく、その判断を行うに十分な知見を与えると期待できる大型レーザーを用いての検 討が妥当と判断して、以下の研究を行った。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	既報のレーザーパルス同期液滴噴霧システムでは、インクジェットノズルから液滴を水平方向に吐出さ せ、鉛直方向にレーザーを照射し、それらが重なる点を反応点としていた。これでは、金属ナノ粒子にレー ザーが照射される回数が極端に少なく、反応が進行しない可能性があった。そこで、今回は液滴とレーザー を両方とも鉛直方向に設置、すなわち、上から液滴を吐出し、下からレーザーを照射する構造で実験系の構 築を行った(図)。また、上述の通り、パルスエネルギーの観点から、実験系構築段階では大型レーザーを用 いた方が良いとの結論に至った。そこで、今回はこの実験系を用い、銅板上のオクチルアミンと安息香酸に レーザーを照射することで発生する銅ナノ粒子のアミド化触媒反応の可能性を検討した。 ガラスバイアル内に銅板とオクチルアミン、安息香酸を加え、1064 nm Nd:YAGレーザーを照射した。そ の結果、照射開始後すぐに溶液の色、銅板の色がそれぞれ青色、緑色に変化した。またこの変化はレーザー 強度が大きいほど速く進行した。得られた溶液を1H NMRスペクトルおよびGC-MSにより解析した結果、目 的としていたアミド化は進行せず、かわりにオクチルアミンがレーザー照射によって生成した銅ナノ粒子に 配位したことが示唆された。 以上の結果から、液滴実験の反応としては、オクチルアミンや安息香酸のような単分子同士の反応ではな く、ポリマー化のような重合反応を目指すべきと考えられる。引き続き、実験設備の構築に加え、併せて検 討すべき反応系の選択を行い、さらなるブラッシュアップを図っていく。
8. その他	本実験の遂行にあたり、平等 拓範 特任教授、Hwan Hong Lim 博士より、数多くのサポートを賜りました。こ の場を借りてお礼申し上げます。
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
 担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

94 2/2



提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-04-18			
報告者	氏名 (Name): 中川 清子 部局 (Department) 職 (Job Title) 東京都立産業技術研究センター 環境技術グループ 主任研究員 電話 (Phone no.) FAX (FAX no.) E-Mail 03-5530-2660 03-5530-2629 nakagawa.seiko@iri-tokyo.jp			

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-260
3.研究課題名	パルスESR法を用いた高LET放射線照射で生成するアラニンラジカルの局所的ラジカル分布の評価
4. 所内対応者(敬称略)	浅田 瑞枝、中村 敏和
5. 共同利用研究者(敬称略)	中川 清子:都立産業技術研究センター 主任研究員
6.実施した研究の概要 (200字程度以内)	ガンマ線およびイオンビーム照射したアラニン-d4粉末のスピン・スピン緩和時間の測定条件(測定温度、パ ルス間隔等)を検討した。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	 測定温度の検討 室温では、イオンビーム照射した試料では、エコー信号が確認できなかった。 参考文献に従い、60K以下でエコーの観測を試みた。 60Kでは、全ての試料でエコー信号が観測できた。 30K以下の低温では、エコー信号が観測できなかった。ラジカル量が少ないことと、スピン・格子緩和時間が 長すぎて飽和しているためと考えられる。 60Kでのエコーの減衰測定 パルス間隔128nsecでエコー信号の減衰を測定でき、スピン・スピン緩和時間を求めることができる事がわかった。 イオンビーム照射した試料について、スピン・スピン緩和時間を測定する条件を決定する事ができた。今 後、各種イオンビーム(イオン種およびLET)や軟X線等を照射した試料について、スピン・スピン緩和 時間の測定を行い、エネルギー付与と局所的ラジカル濃度の関係について検討する予定である。
8. その他	
注意事項	 ・ 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html ・ 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html ・ 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

	i		
提出日	2022-04-28		
報告者	氏名 (Name): 石川 春人 所属機関 (Institute) 大阪大学 電話 (Phone no.) 06-6850-5792	部局 (Department) 大学院理学研究科 FAX (FAX no.) 06-6850-5776	職 (Job Title) 講師 E-Mail haruto@chem.sci.osaka-u.ac.jp

1. 種別	協力研究
2.課題番号	21-261
3.研究課題名	光制御タンパク質複合体の構造解析
4. 所内対応者(敬称略)	秋山 修志
5. 共同利用研究者(敬称略)	・石川 春人:大阪大学大学院理学研究科講師
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	申請者が設計・作成した新規光制御人工タンパク質の形状および会合状態を調べるために、 iMSaxsによるX 線溶液散乱測定および解析を秋山Gと共同で実施した。 X線溶液散乱測定から推測された光制御人工タンパク 質単体の構造は設計と矛盾せず、想定通りの形状を持つ人工タンパク質が得られていることが示唆された。 また、会合状態について、正確な会合数を決定することができた。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	設計した新規人工タンパク質は、両末端に蛍光タンパク質Dronpaを持ち、その間を約70Åのαヘリックス形成 が予測されるAEEEKRKの7回リピートで接続したものである。期待される構造は、光制御会合部位として Dronpaが両末端に存在するダンベル型の形状である。 X線による試料の損傷は見られず、順調にX線溶液散乱曲線を得ることができた。解析結果はダンベル型の形 状と矛盾せず、設計通りの人工タンパク質の形状であることが示唆された。 この人工タンパク質の会合状態が光照射によって制御可能であることはサイズ排除クロマトグラフィーで明 らかとなっていたが、X線溶液散乱測定を行うことで、より詳細な会合数および構造の検討を推進した。 初回のX線溶液散乱測定により設計した人工タンパク質は二量体を形成していることが示唆された。そこで、 さらに異なる構造の会合体作成を目指して部位特異的アミノ酸置換を行い、こちらの試料についてもX線溶液 散乱を行なった。その結果、改良を加えた人工タンパク質の会合数が変化し、三量体であることが考えられ た。 以上のX線溶液散乱結果より、これまで不明であった光制御人工タンパク質の構造について、単量体では設計 通りのダンベル型であることが確認された。また期待通り多量体形成を行うことも明らかとなった。今後は 多量体構造の解明を目指して研究を推進する予定である。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

下記のとおり実施しましたので報告します。

提出日	2023-04-25		
報告者	氏名 (Name): 熊谷 崇 所属機関 (Institute) 分子科学研究所	部局 (Department) メゾスコピック計測研究セン ター	職 (Job Title) 准教授
	電話 (Phone no.) 0564-55-7418	FAX (FAX no.) 0564-54-2254	E-Mail kuma@ims.ac.jp

1. 種別	研究会
2.課題番号	21-301
3. 研究課題名	1st IMS-FHI Symposium "Emerging Techniques of Scanning Probe Microscopy"
4. 所内対応者(敬称略)	熊谷崇
5. 参加者・講演者	別紙にてアップロードをお願いします。
6. 開催日時	2021年7月12日~2021年7月13日
7.プログラム・タイムス ケジュール等	別紙にてアップロードをお願いします。
8.活動の概要	Scanning probe microscopy (SPM) has developed as a core method in nanoscale science and technology. Its applications now spread over a broad range of research fields including physics, chemistry, biology and medical sciences. The advancement of SPM technologies has also cultivated interdisciplinary areas and will further expand the possibility. In this joint symposium between Institute for Molecular Science, Japan (IMS) and Fritz Haber Institute, Germany (FHI), we discussed the latest development and perspective of SPM technologies including low temperature experiments, near-field optical microscopy under ambient condition and in solution, electrochemical and biomolecular investigations.
9. その他	
注意事項	 参加者・講演者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
 担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

1st IMS-FHI Symposium: "Emerging Techniques of Scanning Probe Microscopy"

Online, July 12th–13th, 2021

Institute for Molecular Science (Japan) & Fritz-Haber Institute (Germany)

Scanning probe microscopy (SPM) has developed as a core method in nanoscale science and technology. Its applications now spread over a broad range of research fields including physics, chemistry, biology and medical sciences. The advancement of SPM technologies has also cultivated interdisciplinary areas and will further expand the possibility. In this joint symposium between Institute for Molecular Science, Japan (IMS) and Fritz Haber Institute, Germany (FHI), we discuss the latest development and perspective of SPM technologies including low temperature experiments, near-field optical microscopy under ambient condition and in solution, electrochemical and biomolecular investigations.

Takashi Kumagai, Center for Mesoscopic Sciences, Institute for Molecular Science, Japan

Program

12.7.2021 (Day 1) 15:55 (Japan), 8:55 (Germany): Takashi Kumagai "Opening remarks" 16:00-16:40 (Japan), 9:00-9:40 (Germany): Borja Cirera (Fritz Haber Institute) "Design and characterization of organic nanomaterials combining SPM and TERS" 16:40-17:20 (Japan), 9:40-10:20 (Germany): Taketoshi Minato (Institute for Molecular Science) "Electrode/Electrolyte Interface Analyzed by Scanning Probe Microscopy" 17:20-18:00 (Japan), 10:20-11:00 (Germany): Tomoko Shimizu (Keio University, Japan) "How to bridge the "materials gap" in high resolution AFM/STM?" 18:00-18:30 (Japan), 11:00-11:30 (Germany): Leonard Gura (Fritz Haber Institute) "High Speed STM: Implementation and Application of Spiral Scan Geometries"

13.7.2021 (Day 2)
<u>16:00-16:40 (Japan), 9:00-9:40 (Germany):</u>
Akitoshi Shiotari (FHI) *"Control of single-molecule reactions by high spatial resolution AFM"*<u>16:40-17:20 (Japan), 9:40-10:20 (Germany):</u>
Chi Chen (Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica, Taiwan) *"Near-field optics: from the viewpoint of scanning probe microscopy"*<u>17:20-18:00 (Japan), 10:20-11:00 (Germany):</u>
Jun Nishida (Institute for Molecular Science)

"Ultrafast nano-imaging of polaron dynamics and coupling in a lead halide perovskite"

Design and Charaterization of Organic Nanomaterials Combining SPM and TERS

Borja Cirera, Postdoctoral Researcher Department of Physical Chemistry, Fritz Haber Institute

In the last decades, a deeper understanding of on-surface reactions and the discovery of new mechanisms prohibited in solution resulted in the fabrication with atomic precision of myriad novel organic materials, frequently investigated with scanning probe microscopy (SPM). However, SPM lacks in general the required chemical sensitivity to properly investigate the local physico-chemical properties of the products. Just recently, Tip Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) in plasmonic nanocavities has reached sub-nanometer resolution, visualizing chemical heterogeneities and vibrations of adsorbates in the real space [1,2]. The required Raman sensitivity relies on different enhancement mechanisms present in the SPM junction, whose relative importance is still under debate. Here, I will show our latest results of a single C_{60} between a silver tip and various metallic substrates. The experiment serves as a model system to discuss the diverse factors present in a single molecule junction, finding a novel current-driven enhancement upon molecular point contact (MPC) formation. The resulting exceptionally high sensitivity, operative even for the weak plasmonic Pt(111) substrate, can be exploited to further understand and control chemical reactions at the atomic scale on a large diversity of surfaces. Furthermore, the giant enhancement makes accessible the observation of subtle anti-Stokes Raman signals, enabling the investigation of light-matter interactions in non-equilibrium quantum transport systems.

[1] J. Xu et al., *Science* **371**, 818 (2021).[2] J. Lee et al., *Nature* **568**, 78 (2022).

Short Biography:

Dr. Cirera obtained his doctoral degree in physics in January 2018, under the supervision of . Prof. Rodolfo Miranda and Prof. David Ecija at IMDEA Nanoscience, Spain, under the title "On-surface Design of Lanthanide-based Nanoarchitectures". In January 2019, he joined as a postdoctoral researcher in the Nanoscale Surface Chemistry group of Dr. Takashi Kumagai of the Fritz Haber Institute, Germany.

Electrode/Electrolyte Interface Analyzed by Scanning Probe Microscopy

Taketoshi Minato, Senior Reasercher Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences

By understanding the physical properties and reaction mechanisms at the interface between electrode and electrolyte, the developments of the energy conversion system would be expanded. In this presentation, our recent achievements of the investigation of the interface for energy conversion system by scanning probe microscopy are shown. The enchancements of the electron conductivity by ordering of the lithium ions in electrode, the direct observation of the electric double layer, the viscosity mapping at the interface will be shown. In addition to these, the reaction mechanism at the interface in working rechargeable batteries will be shown.

Short Biography:

Dr. Minato received his Ph. D degree in science from Tokyo Institute of Technology in 2005. He studied the electronic structure of titanium dioxide and its interaction with gold nano-clusters. After receiving Ph. D, he became a special postdoctoral researcher, surface chemistry laboratory, RIKEN. He extended his works on the electronic structure of metal oxides. At 2007, he moved to Tohoku university as an assistant professor. He applied his knowledge of fundamental theories and experimental techniques to complex system of electrode/electrolyte interface. He joined surface & interface science laboratory, RIKEN as a ASI research scientist and became an associate professor, office of society-academia collaboration for Innovation, Kyoto University. He investigated the analysis and application of electrode/electrolyte interface in rechargeable batteries. From 2020, he is extending his works in energy conversion systems as a senior researcher, institute for molecular science, national institutes of natural sciences. He has received several awards for scientists, including Young Scientist Award of the Physical Society of Japan in 2017 (Japan), Young Scientist Award of Green Sustanable Chemistry Awards in 2017 (Japan), The Special Prize for The High Technology Award for Originality in 2019 (Japan), and the Docomo Mobile Science Award in 2019 (Japan).

How to bridge the "materials gap" in high resolution AFM/STM?

Tomoko K. Shimizu, Associate Professor Department of Applied Physics and Physico-Informatics, Keio University

Materials gap is the term describing the difference between materials used in industry and those studied experimentally in laboratories. Scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) with atomic and submolecular scale require samples that are atomically flat and homogeneous all over the surface. It is, however, that real catalysts, gas adsorbents and filters used in industry are mostly in the form of nanoparticles, porous materials, or thin films of these. In order to investigate these technologically relevant nanomaterilas at the atomic scale, we propose a way to image 3D objects using so-called multi-pass method. We are also working on the development of a new microscope that is capable of scanning from micrometer to nanometer scale simultaneously. Methods to prepare samples suitable for STM/AFM measurements will also be discussed based on our recent trials using oxide nano particles dispersed in organic solvent, and porous organic thin films fabricated at the air-liquid interface.

Short Biography:

Dr. Shimuzu received her PhD degree from University of California, Berkeley, USA, in May 2007, with theme "Water adsorption on Ru(0001) studied by low-temperature ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy". In July 2007, she joined RIKEN and worked for Prof. Maki Kawai and Dr. Yousoo Kim. She also worked as a senior researcher at Nanomechanics group in the National Institute for Materials Science (NIMS) between 2014 and 2018. In April 2018, she was appointed Associate Professor in the department of Applied Physics and Physico-Informatics, Faculty of Science and Technology, Keio University. She has received MEXT Young Researcher Award in 2018.
High Speed STM:

Implementation and Application of Spiral Scan Geometries

Leonard Gura, PhD-Candidate Department of Chemical Physics, Fritz Haber Institute

Scanning Probe Microscopy (SPM) provides powerful tools for surface science applications. Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) stand out due to their very high spatial resolution. However, until now its low time resolution impedes real time observations of dynamic processes. One major factor that limits the frame rate is the scan geometry. The conventional line-by-line scan geometry consists of sharp triangular input signals that introduce electronic and mechanical noise to the system. Low signal to noise ratios and severe image distortions are the result. To overcome this limitation, scan geometries with smooth input signals must be used. While in AFM alternative scan geometries have already been applied, in STM the scan pattern is barely altered from the conventional raster geometry. Here, I will present the first high-speed STM data acquired with an unconventional scan pattern. The used pattern consists of smoothly connected spiral geometries. The implementation of the signal is generally applicable and serves as a starting point for future developments to increase the frame rate in STM. First measurements on the O(2x2) superstructure on Ru(0001) allowed to resolve the occupation of the intermediate state along the diffusion path of a jumping oxygen atom. In future, the presented approach to high-speed STM will be applied to resolve structural changes in oxide thin film systems at elevated temperatures.

Short Biography:

Leonard Gura obtained his Master of Science degree in materials science in 2017 at the Technical University of Darmstadt, Germany. Since then, he is working in the group of Prof. Freund at the Fritz Haber Institute, Germany. The scope of his work is to increase the frame rate in STM measurements to resolve dynamics at the atomic scale.

Control of single-molecule reactions by high spatial resolution AFM

Akitoshi Shiotari, Research group leader Department of Physical Chemistry, Fritz Haber Institute

Noncontact atomic force microscopy (ncAFM) is a powerful method to visualize surface topographies by detecting forces between the tip-apex and surface atoms. By using an atom/molecule-functionalized tip, the spatial resolution of ncAFM images can be enhanced drastically [1,2]. In addition to such direct observation with atomic resolution, ncAFM has a considerable potential to control chemical reactions of individual molecules by stimulation from the probe tip that can be moved with sub-angstrom precision.

I will report the dehydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by a ncAFM tip [3]. Although the intramolecular cyclodehydrogenation of organic molecules is essential for on-surface synthesis to yield nanographene materials, its elementary steps have not been clarified thoroughly. In this study, we utilized a metal tip of low-temperature ncAFM as a manipulable metal surface. The proximity of the tip locally induced the covalent C–H bond dissociation, indicating the importance of contacting a metal surface to hydrogen atoms of hydrocarbon during the reaction step to yield nanographene.

[1] L. Gross et al., Science **325**, 1110 (2009).
 [2] A. Shiotari et al., Nat. Commun. **8**, 16089 (2017).
 [3] A. Shiotari et al., Nano Lett. **20**, 8339 (2020).

Short Biography:

Dr. Shiotari obtained his doctoral degree in chemistry in March 2015, under the guidance of Assoc. Prof. Hiroshi Okuyama at Kyoto University, Japan, with theme "Reactivity of Nitric Oxide on Copper Surfaces Elucidated by Direct Observation of Valence Orbitals." In April 2015, he worked with Assoc. Prof. Yoshiaki Sugimoto at the University of Tokyo, Japan, as an assistant professor. In May 2021, he moved to Fritz Haber Institute, Germany, as a group leader. His interests include atomic-scale surface science and single-molecule measurements using scanning probe microscopy. He won the Young Scientist Presentation Award of the The Japan Society of Applied Physics in 2016 and the Young Scientist Award of the Physical Society of Japan in 2021.

Near-field optics: from the viewpoint of scanning probe microscopy

Chi Chen, Assistant Research Fellow Research Center for Applied Sciences, Academia Sinica, Taiwan

Scanning near-field optical microscopy (SNOM or NSOM) is a branch of optical imaging techniques, which combines optics with scanning probe microscopy (SPM) to achieve sub-diffraction-limit optical resolution. Various ways of combing a STM or an AFM with optical access will be introduced in the talk, including STM-electroluminescence (STM-EL), STM-based tip-enhanced Raman (STM-TERS), and AFM based aperture SNOM (*a*-SNOM).

Based on our recent efforts in developing a-SNOM in glove box and water, *a*-SNOM results of 2D materials and lipid bilayers will be presented here. For 2D lateral heterostructures, we resolved a PL depletion at the boundary between MoS_2 and WS_2 due to the intermix of Mo and W atoms. In the case of lipid bilayers, we visualized the transition from the liquid-ordered (*Lo*) to the liquid-disordered (*Ld*) phase by temperature-controlled SNOM operating in water. In addition to experimental results, we will briefly summarize the problems, artifacts, and challenges in near-field optics at the end of the talk.

Short Biography:

Dr. Chi Chen obtained Ph.D. in 2009 under the supervision of Prof. Wilson Ho at the University of California-Irvine, focusing on STM-EL of single molecules. She then joined the research group guided by Prof. Satoshi Kawata at RIKEN, Japan, as a postdoctoral associate. Her work of imaging of carbon nanotubes by TERS has been selected as "100 Achievements at RIKEN in 100 years." Since 2013, she joined Academia Sinica in Taiwan as an assistant research fellow. Her research interests include near-field optical spectroscopy and microscopy (SNOM), Tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), AFM/STM/SNOM instrumentation, and their applications to study various nanomaterials.

Ultrafast nano-imaging of polaron dynamics and

coupling in a lead halide perovskite

Jun Nishida, Assistant Professor Center for Mesoscopic Sciences, Institute for Molecular Science

Lead halide perovskites have attracted intense interets as defect-tolerant, flexible, and economical optoelectronic materials. Their extraordinary photovoltaic performance is believed to be associated with "large polaron" formation, where the soft perovskite lattitce deforms across multiple unit cells to stabilize the photoinduced carriers. On the other hand, the spin-coated films of perovskites are known to be highly heterogeneous in their optoelectronic response, at multiple length scales from microscopic lattice to mascrsopic device scales. However, the relationship between such optoelectronic heterogeneity and the underlying electron-phonon interactions has remained elusive. Here, we address such fundamental polaronic heterogeneity using infrared scattering scanning near-field optical micorscopy (IR *s*-SNOM) and ultrafast IR *s*-SNOM, by taking advantage of their access to low-energy responses at the nanoscale. While infrared vibrational nano-spectroscopy reveals the spatially disordered coupling between an organic cation and a perovskite lattice, ultrafast infrared nano-imaging of polaron absorption directly tracks the spatio-temporal dynamics of photoinduced polaron within a spin-coated film. The unraveled spatial disorder in the dynamic lattice elesticity and polaron dynamics is critical for understanding and controlling carrier dynamics in perovskite-based devices.

Short Biography:

Dr. Nishida received his PhD degree from Stanford University, USA, in January 2018, with his thesis titled "Development of nonlinear infrared spectrosopic methods to probe molecular dynamics in funational materials". During his PhD, he received Stanford Graduate Fellowship (SGF) from 2014 to 2016. In December 2017, he joined University of Colorado Boulder with a research fellowship awarded from Japan Society for the Promotion of Science and collaborated with Dr. Markus B. Raschke. In April 2021, he was appointed to an assistant professor at Center for Mesoscpic Sciences in Instutite for Molecular Science, Japan.

Serial number	Language	Name
1	en	LIU CAN
2	ја	Ray Miyazaki
3	en	Bing Hu
4	en	Chenfang Lin
5	en	Fangfei Ming
6	en	Wenze Gao
7	en	付博雨
8	en	Willy
9	en	Qin Jim
10	en	Chi Zhang
11	en	Thomas Frederiksen
12	en	Yong Zhang
13	en	Shijie Sun
14	en	Martin Švec
15	en	Bruno de la Torre
16	en	Feifei Xiang
17	en	Lucia
18	en	Uxua Huizi Rayo
19	en	Aleš Cahlík
20	en	Benjamin Mallada
21	en	Chenxiao Zhao
22	en	Lewis Sun
23	en	Leon
24	en	Martina Corso
25	en	Niklas Friedrich
26	en	Dima G. de Oteyza
27	en	Alejandro Berdonces-Layunta
28	en	Tao Wang
29	en	Jan Patrick Calupitan
30	en	Can
31	en	Ilias Gazizullin

32	en	Jorge Lobo-Checa
33	en	Amelia DOMÍNGUEZ-CELORRIO
34	en	Philipp Schwendke
35	en	Rishav Harsh
36	en	Yiqi Zhang
37	en	Chi Zhang
38	en	Weipeng Shao
39	en	Daniel E. Martinez-Tong
40	en	Nestor Merino Diez
41	en	Menglong zhu
42	en	Jerome Lee
43	en	Adnan Hammud
44	en	Menglong zhu
45	en	Hajo Freund
46	en	Akitoshi Shiotari
47	en	zechao
48	en	Max Halbauer
49	en	Yun Liu
50	en	Sofia Canola
51	en	Monika Schied
52	en	Min-Cherl JUNG
53	en	Nicolas-Guillermo Ferrer Sanchez
54	en	Akira otsuki
55	en	Liseth Duarte Correa
56	en	Shaoxian Li
57	en	Shadi Fatayer
58	en	Georg Simon
59	en	Katharina Kaiser
60	en	Menglong zhu
61	en	zhu menglong
62	en	Borja Cirera
63	en	Leonard Gura
64	en	RUNNAN ZHANG

65	en	Katerina Kanevche
66	en	Donato Civita
67	en	Clara Rettenmaier
68	en	JianQiang Zhong
69	en	Leo Gross
70	en	Saurav Raj
71	en	Wan-Hsin Chen
72	en	Fu Xiang Chen
73	en	Matteo Tommasini
74	en	Scola
75	en	Po-Wen Tang
76	en	Jason Chang
77	en	Hechun Chou
78	en	Mon-Shu Ho
79	en	Chien-Cheng Kuo
80	en	Alexander Mikhailov
81	en	Ya-Ping Chiu
82	en	Zi-Liang Yang
83	en	Woei Wu Pai
84	en	Bu-Wei HUANG
85	en	Chi-Xshang Huang
86	en	Ganga Babu Geetha
87	en	Liu Shuyu
88	ја	Lingyu Feng
89	en	Lee Hsiang
90	en	Martin Munz
91	en	Yu-Hsuan, Chien
92	en	Van-Qui Le

93	en	Septia K.
94	en	Kuan-Yu Wey
95	en	Tsuei-Shin Wu
96	en	Jia Ru Yu
97	en	Cheng Hsiang Ho
98	en	Rodrigo Ferreira
99	en	Pei-Fang Chung
100	en	Chandrasekar Sivakumar
101	en	Chi Chen
102	ја	王柯
103	en	Duc-Chau Nguyen
104	en	Hung-Chang Hsu
105	ја	王シン波
106	en	Jinbo Peng
107	en	xia
108	en	Fabian Schulz
109	en	SHIH YA WENG
110	en	Liu Xiaopeng
111	en	Yangfan Wu
112	en	Maximilian Halbauer
113	en	Alexander Koelker
114	en	Maximilian Halbauer
115	en	Md Mahbub Alam Akanda
116	en	okra
117	en	shuyi liu
118	en	Daniel Delgado
119	en	Klaus Hermann
120	en	Andrea Aguirre
121	en	zhu
122	en	Mengxi Liu
123	en	William
124	en	Jiri Dolezal
125	en	ZHANG QU
126	en	Weiming Wan

127	en	Rishav
128	en	Zhen Yao
129	en	Yanjun Li
130	en	David Ecija
131	en	Julia Lanz
132	en	Klaus Hermann
133	en	Samuel Palato
134	en	TZU CHIAO WEI
135	en	Maël Brulé
136	ја	張兆宗
137	en	Julia Stähler

Affiliation	Country of Affiliation
北海道大学触媒科学研究所	Japan
Fritz Haber Institute	Germany
Institute for Catalysis, Hokkaido University	Japan
Hunan Univ.	China
Sun Yat-sen University	China
Tongji University	China
	China
BUAA	China
SJTU	China
Tongji University	China
DIPC	Spain
Kunming University of Science and Technology	China
Kunming University of Science and Technology	China
Institute of Physics, Czech Academy of	Czech
Sciences	
FZU and RCPTM	Czech
Empa, Swiss Federal Laboratories for	Switzerland
Materials Science & Technology	
Centro de fisica de materiales-Spain	Spain
Donostia International Physics Center (DIPC) /	Spain
University of Basque Country (UPV/EHU)	
postdoc	unknown
Palacky University - FZU	Czech
Swiss Federal Laboratories for Materials	Switzerland
Science and Technology	
National Center of Nanoscience and	China
technology	
NCNST	China
Centro de Física de Materiales (CSIC-	Spain
UPV/EHU), Spain	
nanoGUNE, San Sebastian, Spain	Spain
Donostia International Physics Center	Spain
DIPC	Spain
Donostia International Physics Center	Spain
CFM	Unknown
university of strassbourg	France
University of Graz	Germany

INMA-(CSIC/Unizar)	Spain
CEMES-CNRS	France
Humboldt-Unversität zu Berlin	Germany
Donostia International Physics Center	Spain
Institute of Physics, Chinese Academy of	China
Sciences	
Tongji University	China
Shanghai Tech University	China
University of the Basque Country, Spain	Spain
EMPA	Switzerland
NUS	Singapore
Ghent University	Belgium
FHI	Germany
national university of singapore	Singapore
Fritz-Haber-Institut	Germany
Fritz-Haber Institute	Germany
yang	Unknown
FHI Berlin	Germany
Fritz-Haber Institute of the Max-Planck	Germany
Society	
Institute of Physics of the Czech Academy of	Czech
Science	
University of Graz	Austria
University of Tsukuba	Japan
The University of Tokyo - Graduate School of	Japan
Frontier Sciences	-
	France
Fritz Haber Institute	Germany
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne	Switzerland
(EPFL) IBM Research - Zurich	Switzerland
Eritz Hohor Institut	
	Germany
	Switzerland
national university of singapore	Singapore
	Unknown
Fritz Haber	Germany
FHI Berlin	Germany
univ. of tokyo	Japan

Freie Universität Berlin	Germany
Graz University	Austria
Fritz-Haber Institut, Berlin	Germany
FHI	Germany
IBM Research - Zurich	Switzerland
Okinawa Institute of Science and Technology	Japan
(OIST)	
National Yang Ming Chiao Tung University	Taiwan
National yang ming chiao tung university	Taiwan
Politecnico di Milano	Italy
National Yang Ming Chiao Tung University	Taiwan
Research Center for Applied Sciences,	Taiwan
Academia Sinica	
Institute of Physics, Academia Sinica, Taiwan	Taiwan
Academia Sinica, Taiwan	Taiwan
Department of Physics, National Chung-Hsing	Taiwan
University	
National Sun Yat-sen University	Taiwan
Kanazawa university	Japan
Department of Physics, National Taiwan	Taiwan
University	
National Taiwan University	Taiwan
Center for condensed matter sciences,	Taiwan
National Taiwan University	
MD of Physics, National Taiwan Normal Univ.,	Taiwan
Taiwan, R.O.C.	
National Talwan Normal University	Taiwan
National Taiwan University	Taiwan
School of Physics, Beiling Institute of	China
Technology	Clillia
東京大学大学院新領域創成科学研究科	lanan
Department of Physics, National Taiwan	Taiwan
University	laiwan
Fritz Haber Institute (FHI) & Helmholtz	Germany
Zentrum Berlin (HZB)	
Department of Physics, National Taiwan	Taiwan
University	
National Yang Ming Chiao Tung Univeristy,	Taiwan
Taiwan	

National Taiwan University	Taiwan
National Taiwan University	Taiwan
Academia Sinica	Taiwan
Academia sinica Taiwan	Taiwan
917513452	
Czech Academy of Sciences	Czech
Department of physics, National Chung Hsing	Taiwan
University	
National Chung Hsing University	Taiwan
Research Center for Applied Sciences,	Taiwan
Academia Sinica, Taiwan	
横浜国立大学理工学府物理工学	Japan
Institute of Physics, Academia Sinica	Taiwan
Department of physics, National Taiwan	Taiwan
university	
東京大学大学院新領域創成科学研究科	Japan
University of Tsukuba	Japan
NCNST	China
FHI Berlin	Germany
Academia Sinica	Taiwan
Osaka University	Japan
NCNST	China
Fritz Haber institute	Germany
Fritz Haber Institut	Germany
FHI Berlin	Germany
PhD candidate	
pku	China
fhi	Germany
FHI AC Department	Germany
FHI	Germany
CIC Nanogune	Spain
Osaka university	Japan
National Center for Nanoscience and	China
Technology	
NYCU	China
IoP of the CAS	China
大阪大学	Japan
FHI	Germany

Donostia International Physics center	Spain
Fritz Haber Institute	Germany
Osaka University	Japan
IMDEA NANOCIENCIA	Spain
University of Graz/ Institute of Chemistry	Austria
FHI	Germany
FHI-PC, HUB	Germany
Academia Sinica	Taiwan
FHI HZB	Germany
大阪大学	Japan
HU Berlin	Germany

分子科学研究所共同利用研究(研究会)実施報告書(2021年度)

2021年9月2日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 公益信託分子科学研究奨励森 野基金

氏名 宗像 利明

下記のとおり実施しましたので報告します。

研究課題名	森野ディスカッション
開催日時	2021年 8月 31日~ 年 月 日
課題番号	21-302
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	オンライン開催で、研究助成金贈呈式と招待講演2件を行った。 141名の参加登録があった。

記

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

1.

式典の部 14:20~14:55 受託者開会宣言 開会挨拶 基金運営委員長 受賞講演12分+質疑3分 贈呈書を持ったスクリーンショット(杉本) 受賞者 羽田真毅 超高速時間分解電子線回折法を用いた凝縮系分子の構造ダイナミクス 受賞者 奥野将成 新規非線形振動分光法の開発と凝縮相・界面の分子構造研究への応用 2. 森野ディスカッションの部 15:10~17:25 受託者開会宣言 座長**大島康裕**(基金運営委員)挨拶 講演 35 分、質疑 10 分 15:15-16:00 講演A 「単一細胞エンドスコピー

□ 単 一 細胞エントスコヒー
 ~生きた細胞内部を診て操作する新技術~ 」
 雪林院 宏(北海道大学電子科学研究所、KU Leuven)
 質疑 A

16:00-16:10 休憩

16:10-16:55 講演 B 「機能を生み出すタンパク質構造の稠密性」 水谷泰久 (大阪大学大学院理学研究科化学専攻) 質疑 B

16:55-17:25 総合討論

17:25 閉会

例年行っていた懇親会は、中止いたします。

分子科学研究所共同利用研究(研究会)実施報告書(令和3年度)

2022年3月17日

分子科学研究所長 殿

(報告者) 所属 東京大学大学院理学系研究科 氏名 教授 山内 薫

下記のとおり実施しましたので報告します。

研究課題名	アト秒レーザー科学研究施設(ALFA)計画の現状と展望
開催日時	2022年 3月 8 日~ 2022年 3月8日
課題番号	21-351
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	

記

--

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください。公開できない内容は省略し, 簡潔にご記入ください。

プログラム

公開シンポジウム「アト秒レーザー科学研究施設(ALFA)計画の現状と展望」 日 時:令和4年(2022年)3月8日(火) 13:00~18:00 オンライン

- 13:00「ご挨拶」川合 眞紀(日本学術会議連携会員、大学共同利用機関法人自然科学研究機構 分子科学研究所所長)
- 13:05「ご挨拶」石川 哲也(国立研究開発法人理化学研究所放射光科学研究センター長)
- 13:10「ALFA 計画について」山内 薫(日本学術会議連携会員、東京大学大学院理学系研究科 化学専攻教授)
- 13:30「ALFA ビームライン A、 B、 C について」岩崎 純史(東京大学大学院理学系研究科 超高速強光子場科学研究センター教授)
- 13:50「ALFA ビームライン D について」吉田 光宏(大学共同利用機関法人高エネルギー加速 器研究機構准教授)
- 14:10「XUV 域自由電子レーザーについて」矢橋 牧名(国立研究開発法人理化学研究所放射光 科学研究センターグループディレクター)
- 14:30「XUV 域自由電子レーザーによるアト秒パルスの発生」田中 隆次 (国立研究開発法人理化学研究所放射光科学研究センターグループディレクター)
- 14:50~15:00 休憩

『話題提供』(様々な研究分野から)

- 15:00 山口 誠哉 (大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構教授)
- 15:15 緑川 克美(国立研究開発法人理化学研究所光量子工学研究センター長)
- 15:30 板谷 治郎(東京大学物性研究所極限コヒーレント光科学研究センター)
- 15:45 佐野 雄二((株) LAcubed 代表取締役研究開発部長、大学共同利用機関法人自然科学 研究機構分子科学研究所プログラムマネージャー)
- 16:00 岡本 裕巳(日本学術会議第三部会員、大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学 研究所教授)
- 16:15 山内 美穂(日本学術会議連携会員、九州大学先導物質化学研究所教授)
- 16:30 飯野 亮太(大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所教授)
- 16:45 森 初果(東京大学物性研究所長)
- 17:00~17:10 休憩
- 17:10「全体討議 ALFA への期待、要望」
- 17:50「おわりに」栗原 和枝(日本学術会議連携会員、東北大学未来科学技術共同研究センター 教授)

18:00 閉会

	氏名		所属
1	相田	美砂子	広島大学
2	安部	美星	東京大学大学院理学系研究科 化学専攻
3	アマニ	ニ レザ	東京大学大学院理学系研究科 超高速強光子場科学研究センター
4	飯野	亮太	自然科学研究機構分子科学研究所
5	池田	憲昭	京都工繊大
6	石川	哲也	理化学研究所 放射光科学研究センター
7	石月	秀貴	理化学研究所
8	板倉	隆二	量子科学技術研究開発機構関西光科学研究所
9	板谷	治郎	東京大学物性研究所
10	今坂	光太郎	量子科学技術研究開発機構
11	井本	敬二	自然科学研究機構
12	岩崎	純史	東京大学大学院理学系研究科
13	殖栗	敦	分子科学研究所
14	大島	康裕	東京工業大学 理学院
15	大村	英樹	産業技術総合研究所
16	大和日	日 成起	高輝度光科学研究センター
17	岡崎	功	弘前大学大学院理工学研究科
18	岡野	泰彬	分子科学研究所
19	岡本	裕巳	分子科学研究所
20	加藤	政博	分子科学研究所
21	金安	達夫	九州シンクロトロン光研究センター
22	亀高	愛	分子科学研究所
23	川合	眞紀	分子科学研究所
24	川瀨	啓悟	量子科学技術研究開発機構
25	神門	正城	量子科学技術研究開発機構
26	歸家	令果	東京都立大学
27	桐山	博光	量子科学技術研究開発機構 関西光科学研究所
28	日下	東蔵	無
29	久保	司郎	神戸大学
30	栗原	和枝	東北大学未来科学技術共同研究センター
31	解良	聡	分子科学研究所
32	腰原	伸也	東京工業大学 理学院
33	小林	洋平	東京大学
34	近藤	公伯	量子科学技術研究開発機構
35	佐々フ	卞 淳	株式会社日本レーザー
36	佐藤	庸一	国立研究開発法人 理化学研究所
37	佐野	雄二	分子科学研究所

38	Zimova Andrea	東京大学大学院理学系研究科超高速強光子場科学研究センター
39	杉浦 宗男	東海光学株式会社 開発部
40	鈴木 博之	東京大学物性研究所
41	角谷利恵	社会連携研究部門 平等 G
42	関川 太郎	北大工
43	竹内 孝江	奈良女子大学
44	武田 佳宏	株式会社コンポン研究所
45	竹谷 薫	КЕК
46	田中淳	国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
47	田中 隆次	理化学研究所放射光科学研究センター
48	田沼肇	東京都立大学理学部物理学科
49	柘植雅士	北海道大学
50	寺本 高啓	大阪大学
51	中川 清子	(地独) 東京都立産業技術研究センター
52	永島 圭介	量子科学技術研究開発機構
53	鍋川 康夫	国立研究開発法人理化学研究所
54	成島 哲也	分子科学研究所
55	錦野 将元	量子科学技術研究開発機構
56	原田 慈久	東京大学物性研究所
57	彦坂 泰正	富山大学
58	菱川 明栄	名古屋大学
59	藤 貴夫	豊田工業大学
60	藤倉 誠	一般個人
61	伏谷 瑞穂	名古屋大学
62	藤原 孝成	理化学研究所 アト秒科学研究チーム
63	穂坂 綱一	高崎量子応用研究所
64	堀川 裕加	山口大学
65	堀越 俊行	株式会社日本レーザー
66	間嶋 拓也	京都大学
67	増原 宏	国立陽明交通大学(台湾)
68	増満 浩志	読売新聞東京本社科学部
69	三澤 弘明	北海道大学電子科学研究所
70	水瀬 賢太	北里大・東京工業大
71	水野 智也	東大物性研
72		
73	緑川 克美	理研光量子工学研究センター
74	三村 秀和	東京大学
75	村越敬	北海道大学
76	森 初果	東京大学物性研究所
77	矢橋 牧名	理化学研究所

78	山内	美穂	九州大学先導物質化学研究所
79	山口	誠哉	高エネルギー加速器研究機構
80	山崎	優一	東京工業大学
81	山崎	由喜	国士舘大学
82	山西	絢介	分子科学研究所
83	山内	薫	東京大学
84	山本	正直	放送大学
85	山本	浩史	分子科学研究所
86	湯城	磨	スカンジノバ・システムズ株式会社
87			
88	吉田	光宏	高エネルギー加速器研究機構
89	吉信	淳	東京大学物性研究所
90			
91	Loetstedt Erik		東京大学大学院理学系研究科
93	菊池	薫	東京大学
94	倉持	光	分子科学研究所
95	岩山	洋士	分子科学研究所
96	小林	昭子	日本大学文理学部

分子科学研究所共同利用研究(研究会)実施報告書(2021年度)

2022年3月1日

分子科学研究所長 殿

(報告者)		
所属	分子科	学研究所
氏名	中村	敏和

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	エネルギー科学の最前線:階層横断的な理解に向けて
開催日時	2022年2月28日~ 2022年 3月 1日
課題番号	21-352
プログラム	別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も全ての参加者を記入してください。
その他	

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。 分子研研究会 「エネルギー科学の最前線:階層横断的な 理解に向けて」 日時 2022年2月28日(月),3月1日(火)

主催 分子科学研究所 NINSネットワーク型研究加速事業「 分子観察による物質・生命の階層横断的な理解」、物性科 学連携研究体(東北大金研、東大物性研、理研創発物性科 学研究センター、NINS分子研、京大化研)

・Zoom接続先情報 https://us06web.zoom.us/j/84176852656?pwd=amc0b0kwdVd sQzd2RXdn0VZWdFNNZz09 ミーティングID: 841 7685 2656 パスコード: %ecu6FG4?f

プログラム 2月28日(月) (座長) 中村敏和(分子研) 13:15~13:20 分子研 川合眞紀 所長挨拶 13:20~13:30 分子研 岡本裕巳 総主幹挨拶 & 事務 連絡

(座長) 岩佐 義宏(理研創発物性科学研究センター) 13:30~14:00 大谷義近 (東大物性研) 「機能的スピン変換現象」 14 : 00~14 : 30 平等 拓範 (分子研) 「マイクロ固体フォトニクスによるスマ ートエネルギー変換」 休息 (座長) 佐々木孝彦(東北大金研) 15:00~15:30 宮坂等(東北大金研) 「多孔性錯体格子材料と物性科学」 15:30~16:00 中村優男(理研創発物性科学研究センタ —) 「量子位相に駆動される低散逸で高速応 答のシフト電流光電変換」 16:00~16:30 若宮淳志(京大化研)

「材料化学で挑むペロブスカイト太陽電 池の高性能化と社会実装」 16:30~16:40 初日コメント 森初果(東大物性研)

3月1日(火) (座長) 島川 祐一 (京大化研) 伊澤誠一郎 (分子研) 13:30~14:00 「有機半導体界面を利用した光アップコ ンバージョン」 $14:00 \sim 14:30$ 塚崎敦 (東北大金研) 「トポロジカル物質群の薄膜素子活用に 向けて」 14:30~15:00 佐藤弘志(理研創発物性科学研究センタ —) 「刺激に応答する多孔性結晶」 休息 (座長) 山本 浩史(分子研) 15:30~16:00 福島鉄也(東大物性研) 「スーパーコンピュータ「富岳」を用い た磁性材料の探索」 16:00~16:30 島川祐一 (京大化研) 「新規遷移金属酸化物の電荷転移と熱制 御応用」 16:30~16:40 まとめ 山本浩史(分子研)

参加者リスト

シリアルナンバー	氏名	所属
1	中村敏和	分子研 機器センター
2	島川 祐一	京都大学 化学研究所
3	成田秀樹	Kyoto University
4	小野輝男	京大化研
5	長谷川健	京大化研
6	川本純	京都大学 化学研究所
7	塩田陽一	京都大学化学研究所
8	村田靖次郎	京都大学化学研究所
9	山本 浩史	分子科学研究所
10	岡本 裕巳	分子科学研究所
11	川合 眞紀	分子科学研究所
12	森初果	東京大学
13	長谷川 幸雄	東京大学
14	鈴木 博之	東京大学
15	福島 鉄也	東京大学
16	大谷 義近	東京大学
17	岩佐 義宏	理化学研究所
18	佐藤 弘志	理化学研究所
19	中村 優男	理化学研究所
20	伊澤 誠一郎	分子科学研究所
21	平等 拓範	分子科学研究所
22	佐々木 孝彦	東北大学
23	塚崎 敦	東北大学
24	宮坂 等	東北大学
25	若宮 淳志	京都大学
26	渡邊 澪	京都大学化学研究所
27	土持崇嗣	神戸大学
28	吉川浩史	関西学院大学
29	東野寿樹	産業技術総合研究所
30	八木一三	北海道大学
31	石井史之	金沢大学ナノマテリアル研究所
32	中村優斗	名古屋大学
33	宮本良之	国立研究開発法人産業技術総合研究所
34	中西章尊	山形大学
35	解良聡	分子科学研究所

シリアルナンバー	氏名	所属
36	木下直哉	名古屋大学工学研究科
37	長谷川誠樹	早稲田大学
38		
39	谷口晴香	岩手大学
40	米満賢治	中央大学
41	下出敦夫	分子科学研究所
42	長谷部匡敏	北海道大学大学院 総合化学院 量子化学研究室M1
43	山下晃一	京都大学ESICB
44	芳鐘順也	大阪府立大学
45	池田	京都工繊大 名誉教授
46	池田憲昭	京都工繊大 名誉教授
47		
48	緒方 啓典	法政大学
49	柚木清司	理研
50	本多史憲	九州大学アイソトープ統合安全管理センター
51		
52	望月 達人	分子研
53	Gaku Eguchi	Institute of Solid State Physics, TU Wien
54	島田賢也	広島大学
55	鍋井庸次	分子科学研究所 協奏分子システム研究センター 機能分子シス
		テム創成研究部門 山本グループ
56	渡邉光	理研
57	中惇	早稲田大学
58	黒田武嗣 	京都大学 化学研究所
59	石川雅久	株式会社大気社
60	立花佑一	東北大学
61	後藤真人	京都大学化学研究所
62	中尾裕則	KEK物構研
63	石崎学	山形大学理学部
64	砂賀彩光	京都大学複合原子力科学研究所
65	大竹才人	県立広島大学 生物資源科学部 生命環境学科
66	田原 弘宣	長崎大学大学院工学研究科
67	内海英雄	静岡県立大学薬学部
68	石川裕也	福井大学遠赤外領域開発研究センター
69	竹入史隆	分子研
70	細越裕子	大阪府立大学
71	三輪真嗣	東京大学物性研究所

シリアルナンバー	氏名	所属
72	佐藤睦	筑波大学数理物質科学研究群
73	木内久雄	東京大学
74	Shibghatullah Muhammady	東京大学 物性研究所
75	松尾晶	物性研
76	野口直樹	分子科学研究所_杉本グループ
77	草本哲郎	分子研
78	中本 圭一	機器センター
79	水嶋一彦	分子科学研究所
80	岡本啓	分子科学研究所
81	坂本想一	分子科学研究所 理論分子科学第二研究部門
82	相澤 洋紀	総合研究大学院大学 物理科学研究科 構造分子科学専攻
83	西田純	分子研・メゾスコピック計測研究センター
84	細谷 遥佑	日本大学大学院理工学研究科超分子化学研究室大月グループ
85	北山拓	東北大学理学部化学科
86	長尾祐樹	北陸先端科学技術大学院大学
87	土屋直人	広島大学
88	眞邉潤	先進理工系科学研究科
89	栗原 英駿	広島大学 固体物性化学研究グループ
90	禅野 光	熊本大学大学院自然科学教育部
91	柏木行康	(地独)大阪産業技術研究所
92	杉浦圭亮	広島大学理学部化学科
93	秋吉亮平	関西学院大学
94	石崎章仁	分子研・理論
95	所裕子	筑波大学数理物質系
96	松岡 亮太	分子研 錯体物性 草本G
97	久保田佳基	大阪府立大学理学系研究科
98	阿部正明	兵庫県立大学大学院理学研究科
99	盛合靖章	東京大学物性研究所
100	藤田 渉	東京海洋大学
101	平野弘樹	神奈川大学大学院 理学研究科 河合研究室
102	本塩駿	近畿大学理工学部理学科化学コース
103	湊丈俊	分子研
104	生駒忠昭	新潟大学大学院自然科学研究科
105	メイヨー アレックス浩	阪大基礎工
106	鈴木伸明	㈱豊田中央研究所 エネルギーキャリア研究領域
107	チョンミンアン	京都大学 化学研究所

シリアルナンバー	氏名	所属
108	高橋顕	国立研究開発法人 産業技術総合研究所
109	松林和幸	電気通信大学
110	中村 智也	京都大学 化学研究所
111	木村尚次郎	東北大学
112	竹脇由佳	京都大学化学研究所
113	岩佐 義宏	理研 創発物性科学研究センター
114	高橋敦	共同印刷株式会社
115	宮島大吾	理研CEMS
116	夫勇進	理化学研究所
117	妹尾仁嗣	理化学研究所
118	中山 明	一般財団法人アジア太平洋研究所
119	牧野百	京都大学大学院理学研究科化学専攻
120	長谷川正	名古屋大学工学研究科
121	野間 大史	理化学研究所 創発物性科学研究センター
122		
123	小林 比呂志	元産総研の
124		
125	出川雅士	シグマクシス
126	多田宰	東京都立大学大学院理学研究科
127	佐々木 聡	University of Leeds
128	川上淳一	東ソー株式会社
129	野村光城	東京化成工業株式会社
130	伊藤 裕美	浮揚電子量子情報理研白眉研究チーム
131	大内伊助	(前)徳島文理大学
132	堀本 訓子	理研
133	岡田 大地	理化学研究所
134	增子芳弘	デンカ株式会社
135	藤原基靖	分子科学研究所
136	宮島瑞樹	分子科学研究所 機器センター
137	松井 晃一	菱電湘南エレクトロニクス株式会社
138		
139	平等拓範	自然科学研究機構分子科学研究所
140	丸山伸伍	東北大学
141	太田浩二	京都大学触媒・電池元素戦略ユニット
142	岡野泰彬	分子科学研究所
143	南谷英美	分子科学研究所

シリアルナンバー	氏名	所属
144	広部大地	分子科学研究所協奏分子システムセンター
145	Mai Nagase	瀬川グループ
146	志賀雅亘	東京大学 物性研究所
147	板谷治郎	東京大学
148	Satria Bisri	理化学研究所 創発物性科学研究センター
149	Retno Miranti	RIKEN CEMS
150	中野匡規	理研CEMS
151	山本航平	分子研
152	Ricky Septianto	RIKEN CEMS 創発デバイス研究チーム
153	磯田洋介	京都大学化学研究所
154	岩崎保子	京都大学化学研究所
155	荻本泰史	物性ソリューション研究事務所
156	椴山 儀恵	生命・錯体分子科学研究領域 錯体触媒研究部門
157	谷川幸登	個人
158	伊木志成子	機器センター
159	Takashi Kumagai	IMS
160	小川直毅	理研CEMS
161	太田みのり	研究力強化戦略室
162	沼澤宙朗	東京大学物性研究所
163	平井 大悟郎	東京大学物性研究所
164	前里光彦	京都大学
165	内山博喜	東京大学大学院理学系研究科物理学専攻
166	倉持 光	分子科学研究所 協奏分子システム研究センター
167	村山千壽子	東京大学物性研究所
168	武田晃	東大物性研
169	水野麻人	分子科学研究所
170	Mikk Lippmaa	ISSP
171	川村稔	理化学研究所
173	佐藤優大	東京大学物性研究所
174	Shibghatullah Muhammady	東京大学 物性研究所
175	亀高 愛	分子科学研究所 研究力強化戦略室
176	梶弘典	京大化研
177	一色弘成	東京大学 物性研究所
178	内村祐	分子科学研究所
180	小林鮎子	物性研 大谷研究室
181	水谷伸雄	分子研技術推進部

シリアルナンバー	氏名	所属
182	見波将	東京大学
183	谷峻太郎	東京大学
184	泉善貴	分子研小林G
185	中島良太	分子研山本グループ
186	越智友崇	東大物性研
187	三輪邦之	分子科学研究所
188	石井 航	九州大学
189	大峯巖	元分子研
190	上田 正	機器センター
191	壬生託人	分子研 錯体物性研究部門
192	Keisuke Fukutani	分子研

分子科学研究所共同利用研究(若手研究活動支援)実施報告書(2021年度)2021年8月27日

分子科学研究所長 殿

(報告者) 所属 学習院大学 氏名 時田司

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	第60回分子科学若手の会夏の学校
実施期間	2021年 8月 16日~ 2021年 8月 19日
課題番号	21-401
活動の概要 (200 字程度以 内)	若手研究者らの勉強および交流の場を設けるために夏の学校を開催した。5 つの分科会および全体講演では Zoom を利用して、基礎から先端まで包括的に学ぶ機会を提供した。ポスター発表および懇親会では Remo を利用した。ホワイトボードや画面共有などの機能を駆使し、オンラインならではの充実したポスター発表会が実現した。懇親会においては Remo の席をシャッフルする機能が、新たな交友関係を生み出すうえで有効であった。若手研究者らの活発な議論および親睦の助けになる企画を遂行できたと考えている。
プログラム等	企画の内容をまとめて資料を別紙で添付してください。(様式任意)
参加者名簿	別紙で添付してください。(様式任意) ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も可能な限り全ての参加者を記入してく ださい。
その他	共同利用研究の支援により、夏の学校史上初のオンライン開催は成 功いたしました。当初は不安であった参加者間の交流も Remo の挿 入により円滑かつ大盛況に終えることができました。今回のご支援 に心から感謝申し上げます。

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

時間割

	8月16日(月)	8月17日(火)	8月18日(水)	8月19日(木)
10 00		10:00 ▶ 12:00	10:00 ▶ 12:00	10:00 ▶ 12:00
30		分科会	分科会	分科会
11 00	11:00 ▶ 13:00	@ Zoom	@ Zoom	@ Zoom
30	Zoom, Remo	(フレイクアウトルーム)	(フレイクアウトルーム)	(フレイクアウトルーム)
12 00	接続テスト (自由参加)	12:00 ▶ 13:00	12:00 13:00	12:00 ▶ 13:00
30	@ Zoom, Remo	昼食・休憩 (各自)	昼食・休憩 (各自)	昼食・休憩 (各自)
13 00	13:00 ▶ 15:00	13:00 ▶ 15:00	13:00 ▶ 16:00	13:00 ▶ 16:00
30	オリエンテーション	分科会	全体講演	分科会
14 00	@ Zoom	@ Zoom	@ Zoom	@ Zoom
30		()0497970-4)		(JU49)/9F/U-A)
15 00	15:00 ▶ 18:00	15:00 ▶ 16:00		
30	分科会	(休憩)		
16 00	@ Zoom	16:00 ▶ 18:00	16:00 ▶ 18:30	16:00 ▶ 19:00
30	()UN () (UL)	分科会	ポスターセッション	総会
17 00		@ Zoom	-前半の部-	@ Zoom
30		(フレイジアウトルーム)	@ Remo	
18 00	18:00 ▶ 19:00	18:00 ▶ 19:00		
30	夕食・休憩 (各自)	夕食・休憩 (各自)	(休憩)	
19 00	19:00 ▶ 21:30	19:00 ▶ 21:30	19:00 ▶ 21:30	19:00 ▶ 21:30
30	懇親会	懇親会	ポスターセッション	大懇親会
20 00	@ Remo	@ Remo	-後半の部-	-前半の部-
30	・ウェルカムレセプション	・講師の先生のフリートーク	(飲食あり)	@ Remo
21 00		 ポスター発表の操作説明 	(Kenio	
30				21:30 ▶ 24:00
22 00				大懇親会
30				-後半の部-
23 00				@ Remo
30				
24 00				24:00 ►
30				@ Zoom

<u>夏の学校HP</u>

1

参加者リスト

参加者

氏	名	所属機関	学年
今村	洸輔	京都大学大学院	D1
杉山	佳奈美	北海道大学大学院	D3
吉岡	拓哉	九州大学大学院	M1
相澤	洋紀	総合研究大学院大学	D3
久賀谷	有人	既卒 (慶応義塾大学大学院卒)	既卒
望月	達人	広島大学大学院	M2
髙橋	秀顕	京都大学大学院	D2
渡邉	一樹	千葉大学大学院	D1
遠藤	昂晶	東京大学大学院	M1
池田	京	九州大学大学院	D3
朝田	大生	東京大学	B4
伊藤	駿	東京大学大学院	D1
小湊	瑞央	東北大学大学院	M2
神成	幸輝	東北大学大学院	M2
伊藤	悠吏	東北大学大学院	D2
亀谷	陽平	九州大学大学院	M2
 岡澤	一樹	九州大学大学院	D1
江木	晃人	九州大学大学院	D2
三浦	優太	京都大学大学院	M2
卸領	紫苑	学習院大学大学院	D2
時田	司	学習院大学	D3
渡辺	凌平	学習院大学	B4
論木	梨沙	学習院大学	B4
影山	豪大	東京大学大学院	D2
島	房恵	学習院大学	B4
鳴下	彩	学習院大学	B4
江原	巧	九州大学大学院	 M1
水村	華子	学習院大学	B4
涌 野	健太郎	京都大学大学院	 M1
······	啓志	京都大学大学院	M2
… 亀山	理紗子	東京大学大学院	M2
堀江	淳也	山形大学大学院	M2
八日市屋	朋子	東京大学大学院	D2
劉	東欣	東京大学大学院	D2
 影山	莉沙	東北大学大学院	D2
ケート	宏祐	総合研究大学院大学/分子科学研究所	D2
三/// 野村	<u> </u>	日本大学	 M1
気を	い畑	横浜市立大学大学院	D1
<u>《</u> 上 嬰井	出非	学習院大学大学院	D1
長谷川	改	学習院大学大学院	M2
五星	宗一郎	京都大学大学院	D2
3元 吉田		京都大学大学院	D2
			1.77
7G XRK	爬 大 将生		D2
四卿	将生	九州大学大学院 京都大学大学院	D2 M1
四卿 松口 笠	順久 将生 諒斗 僚宏	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院	D2 D2 M1 M2
四郷 松口 笠 塩田	 龍大 将生 諒斗 僚宏 知弥 	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院 九州大学大学院	D2 D2 M1 M2 M2
四郷 松口 笠 塩田 矢野	 職人 将生 諒斗 僚宏 知弥 雪↓ 	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院 九州大学総合理工学府 京都大学大学院	D2 D2 M1 M2 M2 M1
四卿 松口 笠 塩田 矢野 共上	而 将 生 家 宏 知 覧 u u	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院 九州大学総合理工学府 京都大学大学院 慶應義塾大学大学院	D2 D2 M1 M2 M2 M1 M1 D1
四卿 公口 笠 田 野 上 本	^飛 将生 京 僚 知 寛 朋 古	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院 九州大学総合理工学府 京都大学大学院 慶應義塾大学大学院 宣都大学大学院	D2 D2 M1 M2 M2 M1 D1 D1 M1
四 ^卿 口 笠 田 野 上 本 共	龍将諒僚知寬朋克恒	九州大学大学院 京都大学大学院 九州大学大学院 九州大学総合理工学府 京都大学大学院 慶應義塾大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院	D2 D2 M1 M2 M2 M1 D1 M1 D3

講師

 氏名
 所属機関

 八木清
 理化学研究所専任研究員

 安池智一
 放送大学

 宮田潔志
 九州大学

 重藤真介
 関西学院大学

 沖野友哉
 理化学研究所研究員

杉村	俊紀	元 東北大学大学院 (現 某製薬会社勤務)	社会人
根岸直輝	直輝	東京大学大学院	M2
戸畑	佑哉	東京工業大学大学院	D2
西田	叡倫	北海道大学大学院	M2
小西	英	東京工業大学	B4
池山	すみれ	日本女子大学大学院	M2
齋田	涼太	東京工業大学大学院	M1
大森	鈴音	日本女子大学大学院	M1
峰下	恵	日本女子大学大学院	M1
仲村	陽宏	東北大学大学院	M1
織茂	夏美	京都大学大学院	M1
近藤	翔哉	北海道大学大学院	M1
宇佐美	慶典	関西学院大学	B4
黒田	直也	京都大学大学院	D1
杉田	心平	放送大学	B4
千葉	元太	東京大学	B3以下
二階堂	誠	東京工業大学	D1
河野	聖	九州大学大学院	D2
上西	隆太	京都大学大学院	D3
佐々木	徹	東京工業大学	M1
原田	美緒	大阪市立大学大学院	D1
竹本	芽紅	関西学院大学	B4
中嶋	武	横浜国立大学大学院	D3
鈴木	伸明	㈱豊田中央研究所	工学博士
寿崎	文音	日本女子大学大学院	M2
安齋	愛子	日本女子大学大学院	M2
田中	綾一	北海道大学大学院	M1
飯田	岳史	九州大学大学院	D1
陳	致仁	京都大学大学院	M1
矢吹	志保	東京大学大学院	M2
黒子	茜	東京工業大学大学院	M1
竹田	宙加	九州大学大学院	D2
長谷川	景郁	名古屋大学大学院	D2
近藤	僚哉	北海道大学大学院	M1
中嶋	聡	同志社大学大学院	M2
林	仲秋	総合研究大学院大学	M2
大石	禎希	東京大学大学院	M2
坂田	敬祐	北海道大学大学院	M1
塚田	悠也	北海道大学大学院	M1
栗本	悠太郎	北海道大学大学院	M2
野邑	寿仁亜	横浜国立大学	D1

分子科学研究所共同利用研究(若手研究活動支援)実施報告書(2021年度)2021年 12月 10日

分子科学研究所長 殿

(報告者)

所属 東京大学大学院理学系研究科

氏名 鈴木 裕太

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

研究課題名	キラル物質に特有なスピン輸送現象の探究
実施期間	2021 年 9 月 7 日, 9 月 9 日, 11 月 8 日 ~ 11 月 17 日
課題番号	21-402
活動の概要 (200 字程度以 内)	キラル誘起スピン選択性、およびキラル物質で確認されている非局 所スピン輸送について、オンライン(9月)・対面(11月)での議論 を行った。各期間には、山本浩史氏・ をたむじめとした山 本グループ、また 低と毎日数時間の議論を行った。前者の 山本グループとの議論では、先行研究および同グループによる実験 報告を検討の上、追加の実験および理論研究の提案を行った。後者 の 低との議論では、電流誘起磁化の解析計算を話題とした。 なお、当初は研究所滞在を9月に予定していたが、新型コロナ感染 症の影響により、一部をオンラインに切替え、実施期間を延期した。
プログラム等	企画の内容をまとめて資料を別紙で添付してください。【非公開】
参加者名簿	別紙で添付してください。【非公開】 ※旅費支出の有無に関わらず全ての参加者を記入してください。 ※オンライン開催の場合も可能な限り全ての参加者を記入してく ださい。
その他	来所を温かく歓迎してくださった山本浩史先生、 先生、そして山本グループの皆様に感謝申し上げます。

注1. 要旨集を作成している場合は本報告書に添付してください。

注2. 本報告書は分子科学研究所のホームページに公開されるため、公開可能な範囲 でご作成ください。公開できない内容は省略し、簡潔にご記入ください。

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--
分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-02-07		
報告者	氏名 (Name): 山口 芳樹 所属機関 (Institute) 東北医科薬科大学 電話 (Phone no.) 0227270208	部局 (Department) 薬学部 FAX (FAX no.) 0227270207	職 (Job Title) 教授 E-Mail yyoshiki@tohoku-mpu.ac.jp

1. 種別	協力研究(NMRプラットフォーム)
2.課題番号	21-901
3.研究課題名	NMR法を用いたヒト免疫グロブリンG1のFc領域の糖鎖構造の解析
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	ヒト免疫グロブリンG1を対象として、その糖鎖の立体構造をNMR法により明らかにすることを目的とした。 ヒトIgG1-Fcの糖鎖のN-アセチルグルコサミンの標識率を上げるために、13C標識したピルビン酸とコハク酸 を培養動物細胞の培地中に含めて、試料を調製した。得られた試料を分子科学研究所の高磁場NMR装置を用 いて測定することにより、ヒトIgG1-Fcの糖鎖のNMR信号を高感度で検出することに成功した。
7.得られた研究成果(1200 字程度以内)	タンパク質の糖鎖修飾は代表的な翻訳後修飾の一つであり、糖鎖修飾はタンパク質の立体構造や相互作用を 変調することが知られている。申請者らは、糖鎖修飾と生理的機能の構造活性相関を調べている。糖鎖は一 般に柔軟であり、その立体構造や相互作用の解析には溶液NMR法が有効である。本研究は、免疫グロブリン G1をモデル糖タンパク質として、その糖鎖の立体構造をNMR法により明らかにすることを目的とした。申請 者らはマウス IgG2b-Fcに結合している糖鎖を代謝的あるいは酵素的に13C/15Nで標識してNMR解析を行って きた経験を有する。特にN-アセチルグルコサミン残基(GlcNAc)については、その側鎖構造の信号の帰属の ためのNMR測定法の開発を行ってきた。今回はヒトIgG1-Fcを対象として同様の手法を適用することに成功 した。また、ヒトIgG1-Fcの糖鎖のN-アセチルグルコサミンの標識率を上げるために、13Cで標識したピルビ ン酸とコハク酸を培養動物細胞の培地中に含めて、試料の調製を行った。一般に試料の量は限られている場 合が多く、糖タンパク質の場合、糖鎖に由来するNMR信号の重なりが激しい。これらの問題を分子科学研究 所が所有する高磁場・高感度NMR装置を用いることにより解決することができた。カルボニル炭素を経由す る測定(HCACOタイプの測定)には、カルボニル炭素の化学シフトの異方性による速い緩和を回避するため に、低い磁場でのNMR装置も組み合わせて計測を行った。本研究に関連する成果発表例は以下である。 Structural Analysis of Oligosaccharides and Glycoconjugates Using NMR Yamaguchi, Y., Yamaguchi, T. and Kato, K. Adv. Neurobiol. 29:163-184 (2023)
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

ſ

下記のとおり実施しましたので報告します。

Т

記

提出日	2023-04-24		
報告者	氏名 (Name): 矢木 宏和 所属機関 (Institute) 名古屋市立大学 電話 (Phone no.) 052-836-3448	部局 (Department) 大学院薬学研究科 FAX (FAX no.) 052-836-3450	職 (Job Title) 講師 E-Mail hyagi@phar.nagoya-cu.ac.jp

٦.

1. 種別	協力研究(NMRプラットフォーム)	
2.課題番号	21-902	
3.研究課題名	クマムシ由来のタンパク質CAHSおよびSAHSのNMR構造解析	
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一	
5. 共同利用研究者(敬称略)	齋藤泰輝:名古屋市立大学大学院薬学研究科 大学院生 山田梨乃:名古屋市立大学大学院薬学研究科 大学院生 戸室幸太郎:名古屋市立大学薬学部 学部学生	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	クマムシは、過酷な環境を生き延びるために、特徴的な乾眠メカニズムを獲得した生物である。本研究で は、乾眠と密接に関係していることが明らかになりつつあるクマムシ特異的なタンパク質、Cytoplasmic Abundant Heat Soluble (CAHS)に着目し、NMR分光法、赤外分光分析および電子顕微鏡観察により、構造機 能解析を実施した。	
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	本研究では、R. varieornatus由来の CAHS タンパク質のアイソフォームの1つである CAHS1を対象に、一連 の分光学的手法および顕微鏡観察により解析した。 CAHS1タンパク質のN末端領域はランダム構造をとり、C末端領域はαヘリックス構造をとることがアミノ酸 配列より予測されていたが、NMR解析の結果から、C末端領域は、実際はモルテングロビュール状態にあ り、緩いαヘリックス構造を形成していることが判明した。CAHS1タンパク質の濃度を上げるにつれてNMR ビークが消失していき、最終的にN末端側に位置する天然変性領域に由来するビークのみが観測された。この ことから、CAHS1タンパク質は高濃度条件下においてC末端側のαヘリックス領域を介して会合し、N末端領 域は高い運動性を保っていることがわかった。実際、CAHS1タンパク質は高濃度でゲル化し、希釈すると可 逆的に可溶化することが判った。高速原子間力顕微鏡を用いて、このゾル・ゲル転移現象をリアルタイムで観 察したところ、希薄な条件下ではCAHS1タンパク質は球状領域および柔軟な天然変性領域からなる単量体で あり、高濃度条件下ではCAHS1タンパク質は球状領域および柔軟な天然変性領域からなる単量体で あり、高濃度条件下ではCAHS1タンパク質が自発的に集合し繊維状の構造体を形成していく様子を捉えるこ とができた。一方、赤外分光分析および電子顕微鏡観察の結果から、CAHS1タンパク質は脱水に伴ってαヘ リックス構造の形成と同時に繊維化し、乾燥条件下においても繊維構造を経持していることが示唆された。 以上の実験データから、クマムシの細胞内に豊富に存在するタンパク質CAHS1は、脱水が引き金となってC 末端領域のαヘリックス構造を介して自発的に集合して繊維構造を形成し、ハイドロゲルの形成に至ること、 さらに、そのような繊維状の構造体は乾燥状態においても保持され、給水に伴って解離して単量体に戻るこ とが明らかとなった。これらのことから、CAHS1タンパク質CAHS1は、脱水が引き金となってC 末端領域のαヘリックス構造を介して自発的に集合して繊維構造を形成し、ハイドロゲルの形成に至ること、 さらに、そのような繊維状の構造体は乾燥状態においても保持され、給水に伴って解離して単量体に戻るこ とが明らかとなった。これらのことから、CAHS1タンパク質のパイドロゲルの形成に至ること、 さらに、そのような繊維状の構造体は乾燥状態においても保持され、給水に伴って解して非正義であっ し、代謝などの生命活動が強制終了しないように、緩やかに乾眠に誘導するのに役立っていることが想定さ れる。一方、乾燥状態においては、CAHS1タンパク質の網目状の繊維構造体は、緩衝材のように細胞内に張 り巡らされた状態においては、CAHS1タンパク質の網目状の繊維構造体は、緩衝材のように細胞内に張 り巡らされた状態においては、CAHS1タンパク質の網目状の繊維構造体は、緩衝材のように細胞内に引 り巡らされた状態においては、CAHS1タンパク質の細胞に誘導するのに役立っているとが想定さ り、そのようなのよりな少量を行いていることに、ポライシャペロンでとにするため、 などになった。これらのことから、CAHS1タンパク質の細にあっためになった。これらのためがないために り巡らされた状態においては、CAHS1タンパク質の細に状態にあっためになることにもり、シャペロシンパク 質を変性から保護しため、ポームなりため、ポームなどがないため、シャペロシンパク 質を変化のよりなっため、ことないため、ため、シャペロシン	
8. その他		
注意事項	 ・共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目 1 ~ 4 の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。 	

144 _{2/3}

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

了丁科子研九州共同利用研九 天爬银口音		
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係	
	mail: r7133@orion.ac.jp	
	TEL:0564-55-7133	
	担当係	

分子科学研究所共同利用研究 実施報告書

提出方法等のご案内	■ 問い合わせ 大学共同利用機関法人 自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部国際研究協力課 共同利用係 email:r7133@orion.ac.jp
-----------	--

分子科学研究所長 殿

下記のとおり実施しましたので報告します。

記

提出日	2023-04-20		
報告者	氏名 (Name): 中川 聡 所属機関 (Institute) 京都大学 電話 (Phone no.) 075-753-6355	部局 (Department) 大学院農学研究科 FAX (FAX no.) -	職 (Job Title) 准教授 E-Mail nsatoshi@kais.kyoto-u.ac.jp

1. 種別	協力研究(NMRプラットフォーム)
2.課題番号	21-951
3.研究課題名	極限環境微生物の糖鎖構造解析
4. 所内対応者(敬称略)	加藤 晃一
5. 共同利用研究者(敬称略)	
6. 実施した研究の概要 (200字程度以内)	極限環境微生物は糖鎖の構造を変えることで様々な環境へ適応を果たしたという仮説が注目を浴びている。 しかし、これまで糖鎖生物学的に解析された極限環境微生物はごく一部の系統群、とくに培養が容易なモデ ル生物に限られるという大きな問題があった。そこで本研究は、高磁場NMRを用いて深海底熱水活動域に棲 息する難培養性共生微生物の糖鎖を解析し、極めて新規性の高い構造の糖鎖を同定することに成功した。
7. 得られた研究成果(1200 字程度以内)	糖鎖はタンパク質や脂質に結合し、発生・分化・免疫・神経活動といった様々な生命現象において重要な役 割を果たす「第三の生命鎖」である。これまで、糖鎖による生命現象の制御は真核生物においてのみ注目さ れてきたが、近年多様な原核微生物も固有の糖鎖を合成することが明らかとなってきた。例えば病原性真正 細菌においては、糖鎖が感染や病原性の発揮において重要な役割を担っていることから、創薬標的として注 目されている。近年、極限環境に生息するアーキアにおいて、その細胞表層に見られる糖鎖の構造と生息環 境の物理化学特性(高温や低pH等)に一定の相関が見いだされたことから、極限環境微生物は糖鎖の構造を 変えることで様々な環境へ適応を果たしたという仮説が提唱されている。しかしながら、これまで糖鎖生物 学的に解析された極限環境微生物はごく一部の系統群、とくに培養が容易なモデル生物に限られるという大 きな問題がある。そこで本研究は、多様な極限環境微生物が有する糖鎖の構造を解析し、その機能を検証す るための基盤的知見を得ることを目指した。 深海底熱水活動域に由来する生物試料は、海洋研究開発機構の船舶・無人探査機を用いて採取した。ヒドラ ジン分解およびPA化の後にHPLCを用いて糖鎖を精製し、CE-MSにより大まかな構造を決定した。本共同利 用研究において、高磁場NMRを用いて精製した糖鎖の構造を解析したところ、既知の原核・真核生物の糖鎖 には報告例のない新規な構造を有していることを突き止めた。
8. その他	
注意事項	 共同利用研究者各位に所属先機関名、部局名、職名、氏名が公開されることの了承を得てください。共同 利用研究者の情報公開に関する承認が得られなかった場合、NOUSに入力する報告書とは別途、以下のリ ンク先から様式をダウンロードし、これら情報を「墨消し」とした「報告書(公開用)」を担当係までご 提出ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint-research/documents.html 共同利用研究実施報告書は分子科学研究所のホームページに公開されます。公開できない内容は省略し、 簡潔にご記入ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 本研究課題の成果として論文を発表される際は、分子科学研究所ホームページに掲載された記入方法に従 い、必ずAcknowledgementに謝辞を記載してください。記載にあたっては、分子科学研究所のホームページより記入例をご確認ください。 https://www.ims.ac.jp/guide/joint_research_result.html 報告書の項目1~4の情報に誤りがあった場合、担当係にて修正しますのでご了承ください。
担当係	自然科学研究機構 岡崎統合事務センター 総務部 国際研究協力課 共同利用係 mail: r7133@orion.ac.jp TEL:0564-55-7133