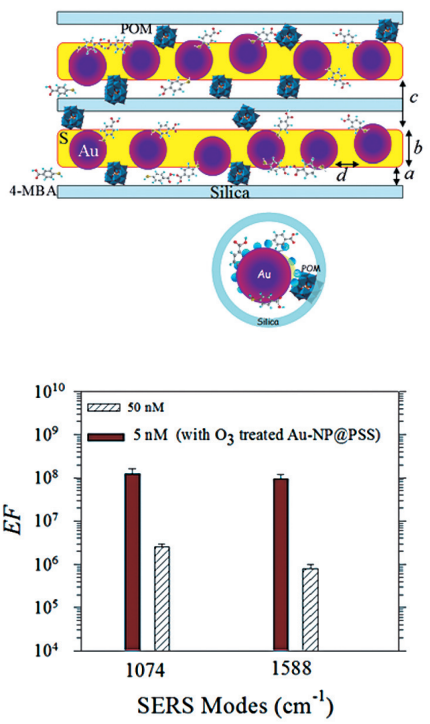
研究成果

於介觀結構內奈米金陣列創造超高 SERS 熱點密度

利用各種物理、化學方式提升 SERS (surface-enhanced raman scattering) 偵測能力，進而應用於單分子鑑定，是項具挑戰性的研究主題。東海大學化學系賴英煌教授與本中心鄭有舜博士聯合台灣大學、交通大學、和清華大學等研究團隊共同合作，於氣 - 液界面採用光催化還原法製備 Au NPs@PSS，將此複合活性基底應用於 SERS 的量測技術上。透過三維結構可堆疊超高 SERS 熱點數目密度的優勢，克服小粒徑金奈米粒子 (~2 nm) 不利於量測的限制，獲得明顯的量測增顯效益及極佳的偵測極限。此研究使用 BL23A1 光束線。



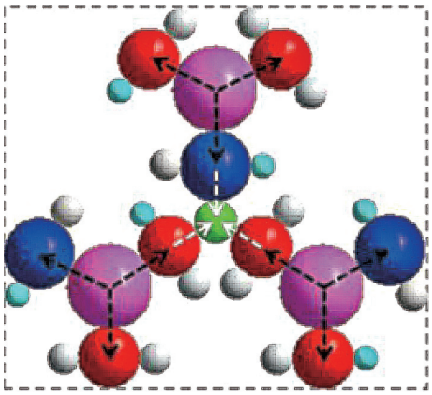
⊙ 上圖為三維超高熱點密度吸附目標分子 (4-MBA) 示意圖。下圖為偵測不同濃度 4-MBA 分子吸附於 Au-NPs@PSS 之 SERS 訊號增顯效益圖。

參考文獻：

Y.-H. Lai*, S.-W. Chen, M. Hayashi, Y.-J. Shiu, C.-C. Huang, W.-T. Chuang, C.-J. Su, H.-C. Jeng, J.-W. Chang, Y.-C. Lee, A.-C. Su, C.-Y. Mou, and U.-S. Jeng*, "Mesostructured Arrays of Nanometer-spaced Gold Nanoparticles for Ultrahigh Number Density of SERS Hot Spots", Adv. Funct. Mater. **24**, 2544 (2014).

化學壓力控制效應對氮氧化物螢光粉發光特性之影響

稀土摻雜之無機氮氧化物螢光粉為近年來適合白光 LED 應用之螢光粉新星，其研製與開發促進了白光 LED 技術之發展，然其熱穩定性仍有待增強以應用於白光照明。該研究從甚少被研究之 $SrSiAl_2O_3N_2:Eu^{2+}$ 藍綠色氮氧化物螢光粉開始，由 Ba^{2+} 離子之熱振動頻率小於 Sr^{2+} 離子熱振動頻率之觀念出發，期望能提升此螢光粉之熱穩定性。另外，以不同之活化劑 Ce^{3+} 離子取代原本之 Eu^{2+} 離子，期望能發展出散發不同色光且具更低熱淬滅效應之新穎螢光粉。台灣大學化學系劉如熹教授的研究團隊聯合日本三菱化學公司、英國聖安德魯斯大學和本中心同仁等共同合作，以 $Sr_{0.92-x}Ba_xSiAl_2O_3N_2:Ce^{3+}_{0.04},Eu^{2+}_{0.04}$ (x = 0 - 0.92) 系列螢光粉為模型，根據 X 光繞射、延伸 X 光吸收細微結構光譜與高解析電子顯微鏡之結果，提出化學壓壓縮控制效應模型，其可解釋隨 Ba^{2+} 添加量增加之熱穩定性提升與特殊之發光紅位移現象，並以保持壓縮效應於相同程度之實驗再次驗證所假設之理論模型。此化學壓壓縮機制模型亦可適用於解釋其他系列螢光粉之發光現象，且此系列所發展之螢光粉於白光 LED 具有應用之潛力。此研究使用 BL01C2 和 BL01C1 光束線。



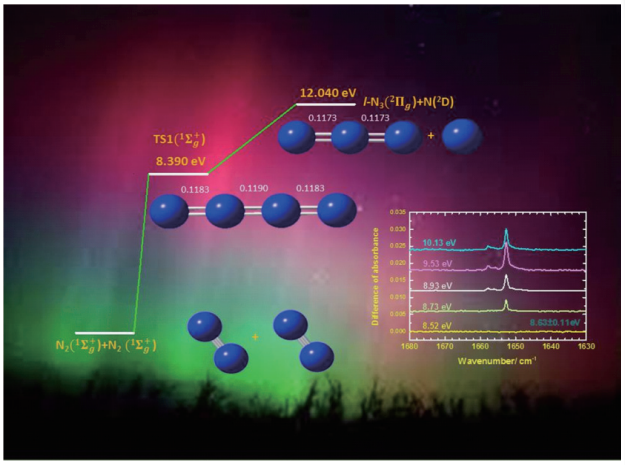
⊙ $Sr_{0.92-x}Ba_xSiAl_2O_3N_2:Ce^{3+}_{0.04}$, $Eu^{2+}_{0.04}$ (x = 0-0.92) 系列螢光粉之相鄰化學壓壓縮效應控制之發光特性變化。

參考文獻：

W.-Y. Huang, F. Yoshimura, K. Ueda, Y. Shimomura, H.-S. Sheu, T.-S. Chan, C.-Y. Chiang, W. Zhou, and R.-S. Liu*, "Chemical Pressure Control for Photoluminescence of $MSiAl_2O_3N_2:Ce^{3+}/Eu^{2+}$ (M = Sr, Ba) Oxynitride Phosphors", Chem. Mater. **26**, 2075 (2014).

光解固態氮產生疊氮自由基

氮分子是地球大氣中含量最多且重要的分子，亦被觀測到存於太陽系其他行星、衛星和星際星雲中；因此，科學家們對氮分子的光解投入相當多的研究，試以了解其在天際中的演進和起始生命的關連性。大多數氮分子相關研究皆在氣態下進行，而在低溫的太空中，氮分子很可能以固態的形式存在；然而，有關固態氮的光解研究卻相當缺乏。本中心科學研究組鄭炳銘博士的研究團隊針對固態氮的光解反應進行研究，在 3K 的溫度下，以 BL21A2 的真空紫外光進行固態氮的光解實驗。藉由改變光解的光子能量，觀測產物疊氮 (l-N_3) 自由基的紅外光吸收光譜，且推算其產生的能量截值為 8.63 eV；並根據理論計算，推論固態氮之光解路徑，首先形成線型 N_4 活化複體 (能量為 8.39 eV)，最後分解為線型的疊氮。



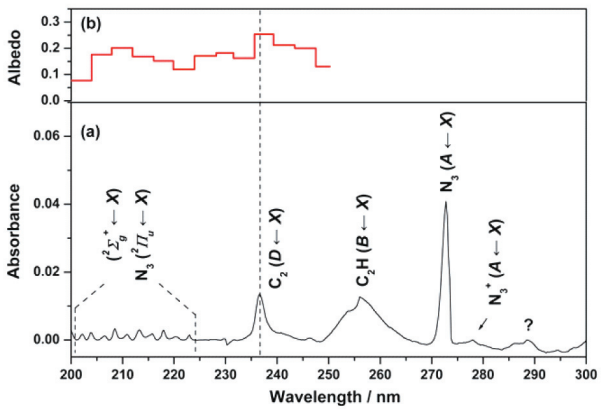
⊙ 固態氮反應路徑能階示意圖與產物在不同光解能量下紅外吸收譜線的強度變化。

參考文獻：

S.-L. Chou, J.-I. Lo, M.-Y. Lin, Y.-C. Peng, H.-C. Lu, and B.-M. Cheng*, "Production of N_3 upon Photolysis of Solid Nitrogen at 3 K with Synchrotron Radiation", Angew. Chem. Int. Edit. **53**, 738 (2014).

實驗室裡的古柏帶 N_3 冰晶化學模擬實驗

本中心科學研究組吳宇中博士團隊建立一套電子轟擊低溫間質隔離系統，並結合同步輻射真空紫外光束線 (High-flux beamline)，進行模擬各種冰晶組成。藉由紫外光照射及以高能量電子轟擊所誘發的化學反應，結合紅外光譜技術以鑑定產物的生成曲線及其可能發生的化學反應機制。研究團隊利用不同能量的真空紫外光及電子束轟擊乙炔 / 氮氣混合冰發現：(1) 經由電子轟擊含氮氣之樣品皆可生成 N_3，反之，則須照射特定波長 (solid N_2 的吸收帶) 的紫外光才能產生 N_3；(2) 電子轟擊與照射 121.6 nm (Lyman-α) 所誘發的化學反應相當的不同，電子轟擊可產生許多含單一氮的分子 (例如 : HCNH)，而照光反應多生成含兩個氮的分子 (例如 : C_2N_2)；(3) 比對哈伯望遠鏡取得的冥王星表面的紫外光譜，研究團隊推論冥王星的表面冰層也許存在著 N_3。此研究使用 BL03A1 光束線。



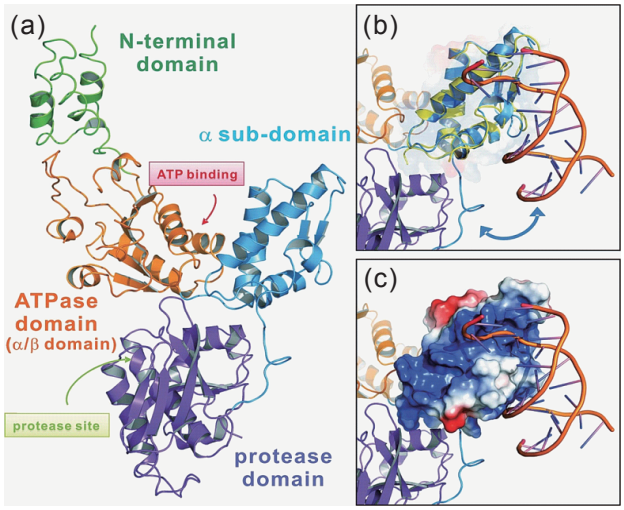
⊙ (a) 經由電子轟擊後乙炔 / 氮氣混合冰的紫外吸收光譜。
(b) 冥王星表面的紫外光光譜。

參考文獻：

Y.-J. Wu, S.-J. Chuang, S.-C. Chen, and T.-P. Huang, "Infrared Spectra of Acetylene Diluted in Solid Nitrogen upon Irradiation with Vacuum Ultraviolet Light and Electrons", Astrophys. J. Suppl. Ser. **212**, 7 (2014).

Lon protease 與 dsDNA 結合之異位調節機制

Lon protease 是一具有 AAA 區塊之獨特蛋白酶，在正常生理調控或是遭受逆境等刺激下，會降解一些特定蛋白質或是錯誤折疊蛋白，過去曾首度證實 Lon protease 可與特定序列 dsDNA 結合，且其活性在此過程中可能受到調節。這意味著 Lon protease 的角色可能與 genome 的穩定度、基因轉錄等機制有關聯性，然而其結合模式與結構訊息目前仍是未知。台灣大學農化系徐駿森教授與國家衛生研究院癌症研究所李岳倫研究員、中央研究院生化所吳世雄特聘研究員的研究團隊共同合作，利用同步輻射光源 (BL13B1 及 BL13C1)，解析 Lon protease 中與 dsDNA 結合的 alpha sub-domain，且利用多維核磁共振光譜學實驗與計算，獲得蛋白質與 dsDNA 的複合體結構。該研究發現可能參與結合 dsDNA 的重要胺基酸位置，並配合點突變與生化實驗配合結構資訊，首度闡述 dsDNA 對於 Lon protease 異位調節的機制。



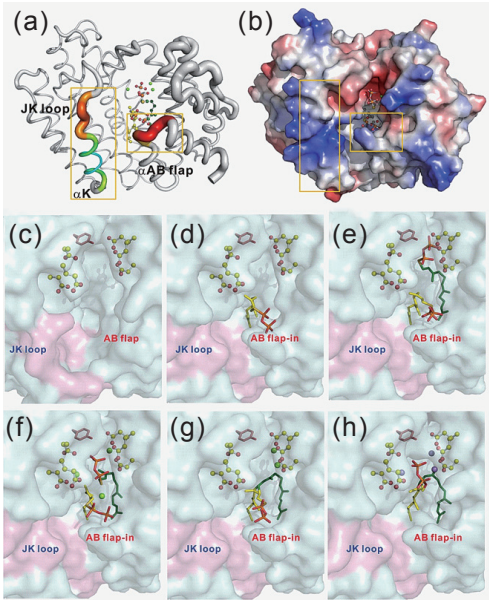
⊙ Lon protease 與 dsDNA 結合，可藉由此結合模式異位調節酵素的活性與功能。

參考文獻：

A. Y.-L. Lee, Y.-D. Chen, Y.-Y. Chang, Y.-C. Lin, C.-F. Chang, S.-J. Huang, S.-H. Wu*, and C.-H. Hsu*, "Structural Basis for DNA-mediated Allosteric Regulation Facilitated by the AAA+ Module of Lon Protease", Acta Crystallogr. D **70**, 218 (2014).

從結構探討人類鯊烯合成酶催化機制

鯊烯合成酶首先會將兩個異戊二烯焦磷酸 (FPP) 分子以「1,1」或「頭對頭」的烯合酶催化反應，縮合成一個環丙基代甲基雙磷酸 (PSPP) 分子，並緊接著在 NDAPH 參與作用下，對 PSPP 進行開環反應而形成最終產物鯊烯 (DHS)，在催化反應過程中需要鎂離子或錳離子的參與。中央研究院生化所王惠鈞特聘研究員的研究團隊，利用一系列反應受質及中間產物等複合體之三維結構，結合點突變與生化分析方法，鑑定出許多參與鯊烯合成酶催化機制的關鍵胺基酸，並以分子模擬方式推測 NADPH 在鯊烯合成酶中的結合位置。該研究成果讓此類具有次序性反應步驟的“頭對頭”烯合酶各催化反應步驟機制更為清楚，這四個次序性步驟分別為 (1) 受質結合、(2) 縮合反應、(3) 中間產物形成與 (4) 中間產物轉位。此研究使用 BL13B1、BL13C1 和 SP44XU 光束線。



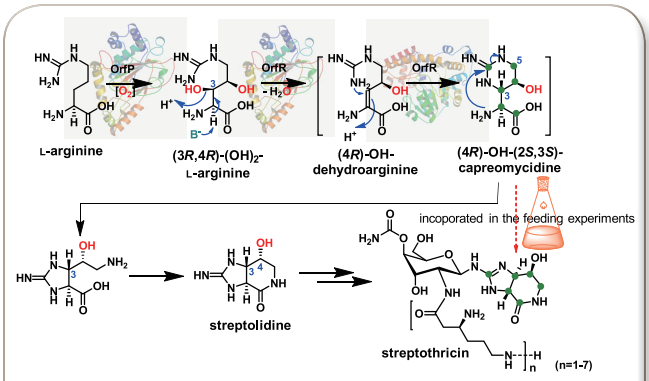
⊙ 人類鯊烯合成酶與反應受質或中間產物等複合體之三維結構。(a-b) 黃線方框標示的兩個區域是人類鯊烯合成酶作為調控次序性反應的關鍵區域。(c) 未結合任何反應物的人類鯊烯合成酶反應活化區。(d-f) 反應受質「異戊二烯焦磷酸 (FPP)」結合到人類鯊烯合成酶反應活化區內的不同受質結合位置。(g-h) 二價金屬離子存在與否會影響反應中間產物「環丙基代甲基雙磷酸 (PSPP)」在人類鯊烯合成酶反應活化區內的結合位置。

參考文獻：

C.-I. Liu, W.-Y. Jeng, W.-J. Chang, M.-F. Shih, T.-P. Ko, and A. H.-J. Wang*, "Structural Insights into the Catalytic Mechanism of Human Squalene Synthase", Acta Crystallogr. D **70**, 231 (2014).

探討抗生素 Streptothricin 生合成路徑及其酵素作用機轉

Streptothricin-F (STT-F)是一種胺基醣苷類抗生素，它是由兩種不尋常胺基酸 (ß-lysine and streptolidine) 及一個醣類 (gulosamine) 所構成，目前它的全生物合成仍是未知的，特別是不尋常胺基酸 streptolidine 的生物合成，歷經半個世紀的探討仍未能窺其堂奧。中央研究院基因體研究中心李宗璘教授的研究團隊運用基因體學、生物化學與結構生物學的方法，首先找出並定序出 STT- F 的相關生合成基因群，發現其中兩個基因 orfP 與 orfR 轉譯出之蛋白為參與 streptolidine 生合成路徑的首要酵素。OrfP 為一特殊的雙羥基酶，將精氨酸 (Arginine) 轉變為 3R,4R- 雙羥基精氨酸 (3R,4R -Dihydroxy Arginine)，OrfR 則為一磷酸吡哆醇所依存的環化酶，將 3R,4R- 雙羥基精氨酸經由分子內脫水加成形成六環的 streptolidine 前驅物 (4R)-OH-(2S,3S)-capreomycidine。經由核磁共振、質譜及穩定同位素分析，研究團隊提出 OrfP 與 OrfR 的酵素作用機轉，並以複合物晶體結構學與突變實驗驗證。最後，利用同位素前驅物進行餵養試驗 (Feeding experiment)，成功的證實 (4R)-OH-(2S,3S)-capreomycidine 為 streptothricin 合成的關鍵中間產物，解開了這個懸宕已久的科學迷津。此研究使用 BL15A1、BL13B1 和 BL13C1 光束線。



⊙ OrfP 將精氨酸轉變為 3R,4R- 雙羥基精氨酸，而 OrfR 進一步將 3R,4R - 雙羥基精氨酸脫水加成環化形成，最後利用同位素前驅物 (C^{13}-(4R)-OH-(2S,3S)-capreomycidine) 進行餵養試驗，成功地證實此生合成路徑。

參考文獻：

C.-Y. Chang, S.-Y. Lyu, Y.-C. Liu, N.-S. Hsu, C.-C. Wu, C.-F. Tang, K.-H. Lin, J.-Y. Ho, C.-J. Wu, M.-D. Tsai, and T.-L. Li*, "Biosynthesis of Streptolidine Involved Two Unexpected Intermediates Produced by a Dihydroxylase and a Cyclase through Unusual Mechanisms", Angew. Chem. Int. Edit. **53**, 1943 (2014).

上接第 6 頁「第二十屆用戶年會暨研討會」

◆ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

X 光吸收光譜研究群討論會由召集人中央研究院俞聖法博士主持，首先由本中心李志甫博士回顧最近 5 年內所舉辦之各場 X 光吸收光譜相關的訓練課程，主要宗旨在培養用戶獨立實驗操作並提升數據分析及解讀的能力，而參與受訓的學員總數累計超過 400 人次，所有課程講義均建置於用戶網站供下載自習。另外，在 TPS 第二期周邊實驗設施的規劃中，將會有兩座 X 光吸收光譜光束線 (分別採用偏轉磁鐵與聚頻磁鐵光源)，光學概念設計皆已完成。與會人員同時對於 TPS 光束線興建完成後，原有在台灣光源的 BL01C1 與 BL17C1 兩座 X 光吸收光譜光束線的存廢問題咸表關切。陳長謙院士並建議用戶間應彼此建立密切的合作關係，共同研究具有重大影響力的課題，如此或可降低光束線時間的總需求量。

◆ X-ray and Neutron Scattering (XNS)

X 光與中子散射研究群討論會由淡江大學杜昭宏教授主持，首先由本中心于冠禮博士報告台灣光子源第一期周邊實驗設施的時間同調 X 光繞射之應用及建造現況，隨後由本中心古慶順博士報告另一座次微米 X 光繞射光束線及實驗站的設計現況，杜昭宏教授報告高解析非彈性軟 X 光散射光束線的設施現況與研究契機。另外，在臨時動議中，杜昭宏教授提出規劃一個小型中子與 X 光繞射的研討會，期能針對某些特定研究議題，邀請國內相關的研究學者共同與會，討論研究的規劃與實驗的安排，希望能促進國內此領域研究群的整合與增長。

◆ Industrial Application (IA)

本次產業應用研究群討論會與產業用戶進行深入溝通，同時與產業諮詢委員討論中心產業應用小組的推廣工作。會中，半導體用戶表達對於光束線時段有即時性的需求，除了增加時段數外，希望能以較平均的方式安排光束線時段。同時，諮詢委員建議，對於時段需求較大的特定光束線，產業用戶可考慮投資建造專屬光束線，或整合其他廠商購買整年度的光束線時段。諮詢委員同時表示，今年度的半導體公司虛擬實驗室計畫執行成效良好，提供簡單、專業、高效率與經濟的產業服務模式，將可做為與其它產業建立合作關係之範本。經過討論決議，明年會議主題為「同步光源鋼鐵產業應用」，主席由清華大學賴志煌教授連任。明年將在中鋼或其它適當的場所，舉辦同步輻射技術應用於鋼鐵材料之研討會，以開拓國內鋼鐵產業新用戶。