

業績紹介：新奇的な分子間相互作用の本質

藤井朱鳥（東北大院理・A01 計画班）

論文題目：”Experimental and theoretical determination of the accurate interaction energies in benzene-halomethane: the unique nature of the activated CH/ π interaction of haloalkanes”

著者：Asuka Fujii, Kenta Shibasaki, Takaki Kazama, Ryousuke Itaya, Naohiko Mikami, and Seiji Tsuzuki
雑誌巻号：Phys. Chem. Chem. Phys. **2008**, 10, 2836-2843.

分子における機能性発現の最も重要な要素は分子間相互作用であり、その本質の解明と定量的取り扱いが分子科学の重要な課題である。CH/ π 相互作用は近年注目を集めている新奇的な分子間相互作用であり、C-H 基と π 電子との間の弱い引力相互作用を指す。CH/ π 相互作用は芳香環を含む有機分子の結晶構造を説明するために非常にしばしば用いられるが、その本質については、電荷移動の大きな寄与を含む水素結合の一種と見なすものから単に分散力の言い換えに過ぎないとするものまで様々な意見があり、議論が続いている。そこで、気相モデルクラスターを用いた分光計測（東北大藤井グループ）と高精度量子化学計算（産総研都築誠二博士）の共同により CH/ π 相互作用の本質を実験・理論の両面から明らかにする作業を続けている。

本論文では「活性化された CH/ π 相互作用」と呼ばれる、ハロメタンとベンゼンとの系を取り上げた。アルキル基にハロゲン原子を導入することにより CH/ π 相互作用強度が顕著に増大ことは経験的に知られていたが、分子間相互作用を考える上で最も基本となる相互作用エネルギーの精密決定がこれまでなく、相互作用の増強機構についても理解はあいまいであった。今回、ベンゼン-ジクロロメタン、ベンゼン-クロロホルムの二つの気相孤立クラスターに対して、相互作用エネルギーの精密決定を質量選別二波長多光子イオン化法により行った。また、高精度量子化学計算で実験値を再現することにより相互作用を定量的に取り扱う上で必要とされる理論レベルを明確化し、更に相互作用の成分分解を行って、その本質を明らかにした。

実験のスキームを図 1 に示す。クラスターの S_1 経路の二波長二光子イオン化を行い、飛行時間型質量分析器との組み合わせにより生成イオンを選別する。イオ

ン化光の波長を変えることにより、フラグメントであるベンゼンカチオン生成の立ち上がりを観測すると、クラスターの中性電子基底状態から測ったイオン状態における解離閾値エネルギー (v_1+v_2) が決定できる (図 1)。この値とクラスターの中性基底状態の結合エネルギー (すなわち CH/ π 相互作用エネルギー) $D_0(S_0)$ には

$$IP_0 + D_0(S_0) = v_1 + v_2$$

の関係があり、これより直ちに相互作用エネルギーが決定できる。

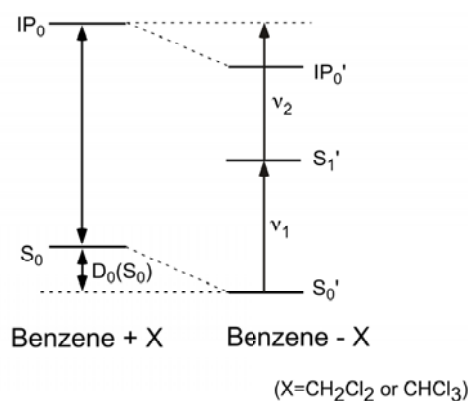


図 1 二波長イオン化による結合エネルギーの決定

この実験によりベンゼン-ジクロロメタン、ベンゼン-クロロホルムにおける CH/ π 相互エネルギーは 3.8 ± 0.2 , 5.2 ± 0.2 Kcal/mol とそれぞれ決定された。ベンゼン-メタン系との比較から、ハロゲン置換により相互作用強度の増大が 3~5 倍に及ぶことが明らかとなった。また、様々なレベルの量子化学計算と実験値との比較により以下のことが示された；

(1) ハロゲン置換による相互作用増強の原因は単純に考えられるハロメタンの極性増大ではなく、ハロゲン原子の大きな分極率による分散力の増大である。

(2) 相互作用に対する寄与は分散力が多勢を占めるので、HF 及び一般的な密度汎関数法計算は定性的な計算においても CH/ π 相互作用に対しては不適であり、MP2 またはそれ以上のレベルの計算が求められる。

(3) 定量的な取り扱いには MP2/cc-pVTZ 以上のレベルの計算が必要となる。現時点で実際に可能な最も高度なレベルの計算である CCSD(T)(basis set limit) の計算値は 3.951, 5.019 kcal/mol となり、実験値と非常に一致を示す。

業績紹介：ナノ秒白色レーザーによる生細胞の振動分光イメージング

加納英明 (東大院理・計画研究代表者)

論文題目: "Ultrabroadband multiplex CARS microspectroscopy and imaging using a subnanosecond supercontinuum light source in the deep near infrared"

著者: Masanari Okuno, Hideaki Kano, Philippe Leproux, Vincent Couderc, and Hiro-o Hamaguchi

雑誌巻号: *Optics Letters* **33**, 923-925 (2008)

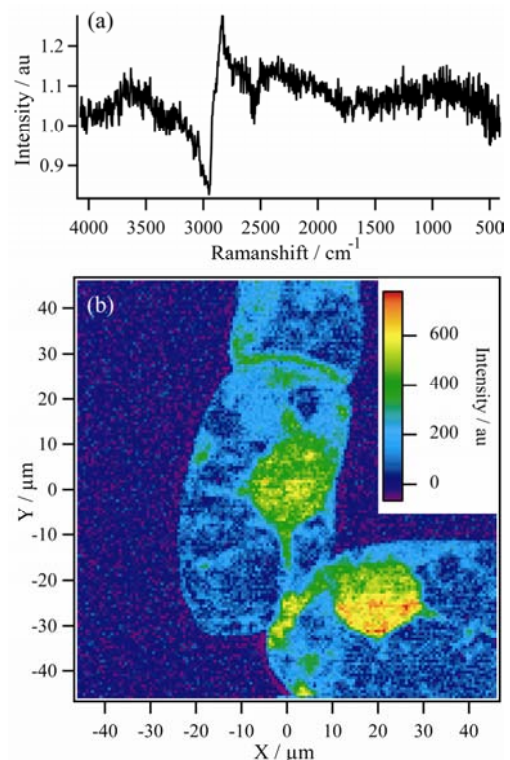
生命現象を研究する上で、光を用いた方法は非破壊・非接触で対象にアプローチできるという優れた特徴を有している。このため、生細胞内で機能する分子の動的な振る舞いが、光を用いた様々な方法で研究されている。このうち最も広く使われている手法は、蛍光色素等による蛍光イメージングである。しかしながら、この手法では試料自身に蛍光物質という異物を予め導入する必要がある。これに対して、ラマン分光法は、生細胞内の分子分布やそのダイナミクスを非染色で観測することのできる、非常に強力な方法である。

ラマン顕微分光法は非常に優れた方法であるが、弱点も存在する。一般に、ラマン散乱の散乱断面積は非常に小さいため、生細胞から良好なラマンスペクトルを得るためには数秒から数分の露光時間を必要とする。コヒーレントアンチストークスラマン散乱 (Coherent anti-Stokes Raman scattering: CARS) 顕微分光法は、この弱点を克服すべく、微弱なラマン信号を増幅し、ラマンイメージを高速に得ることの出来る方法である。

CARS 過程では、一般に波長の異なる二つの光パルス (ポンプ光とストークス光) を必要とする。この光パルスの振動数差が分子振動と一致したときに、非常に強い CARS 光が発生する。しかしながら、CARS 顕微鏡では一般に特定の振動モードを用いたモノクロ像しか得ることが出来ない。分子振動の豊富な情報を有効に利用するには、分光計測が必須である。CARS のスペクトルを得るには、マルチプレックス CARS 過程という方法が一般に用いられている。この過程では、狭帯域のポンプ光と広帯域のストークス光を用いるが、ストークス光の光源として用いるスーパーコンティニューム (白色レーザー) 光の発生には、ピコ秒またはフェムト秒の光パルスが必要であり、複雑かつ高価な光源システムが必要となっていた。

そこで本研究では、我々が開発を進めてきた新しい

光源システム[1]を応用することで、高価なレーザー光源を用いることなく、波長 $1\ \mu\text{m}$ の広帯域マルチプレックス CARS 測定を可能とする顕微分光装置を開発した。本報告では、サブナノ秒マイクロチップレーザー (中心波長 $1064\ \text{nm}$, パルス幅 $<1\ \text{ns}$, パルスエネルギー $8\ \mu\text{J}$, 繰り返し $6.6\ \text{kHz}$) をマスター光源として用いた。出力の一部をフォトニック結晶ファイバーに導入し、白色レーザーを発生させた。基本波、白色光を同軸にして顕微鏡に導入し、CARS 分光測定を行った。図1に実験結果を示す。試料はタバコ培養細胞である。図1(a)の CARS スペクトルから、鋭い振動共鳴が $2800\ \text{cm}^{-1}$ 付近に観測される。この共鳴成分を抽出して CARS イメージを再構成した結果を図1(b)に示す。タバコ培養細胞が明瞭に可視化されていることがわかる。以上のように、ナノ秒白色レーザーを用いることで、簡便・安価に CARS 顕微分光装置の開発が可能であることが示された。一連の研究成果は、現在特許出願中である[2]。



引用文献

[1] M. Okuno, H. Kano, P. Leproux, V. Couderc, and H. Hamaguchi, *Optics Letters* **32**, 3050-3052 (2007).

[2] 特願 2008-66832