

業績紹介：2-アミノピリジンの単体および二量体の NH 振動緩和の直接観測

江幡孝之 (広大院理・公募班 A01 研究代表者)

論文題目: "Relaxation dynamics of NH stretching vibrations of 2-aminopyridine and its dimer in a supersonic beam"

著者: Yuji Yamada, Naohiko Mikami, and Takayuki Ebata

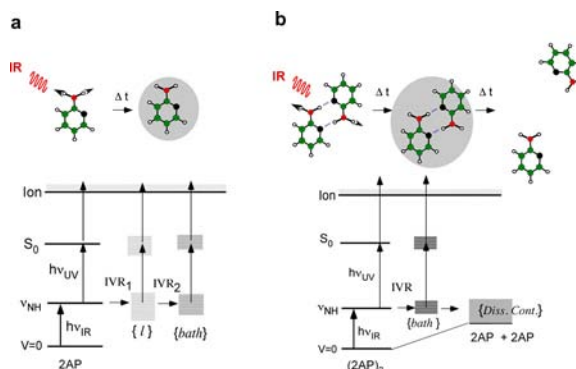
雑誌巻号: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105**, 12690-12695 (2008)

凝集相の振動緩和ダイナミクスに関する研究は、種々の非線型レーザー分光法の開発とともに現在でも盛んに行われているテーマである[1]。一方、超音速分子線中で生成する分子クラスターが凝集相振動緩和ダイナミクス解明のための分子モデルとして提案されて久しいが、肝心の基底電子状態の緩和の直接観測の研究例は以前少ない。我々は、2001年に超音速分子線中のフェノールとその水素結合体の OH 伸縮振動の振動緩和の直接観測を、ピコ秒レーザーを用いた赤外-紫外ポンプ-プローブ法によりはじめて報告した[2]。以来、我々は同位体を含めたフェノールの水酸基の伸縮振動やアニリンの NH 伸縮振動緩和の研究を行ってきた。分子クラスターの振動緩和の実時間測定の研究は世界的にも少なく、我々の研究成果は多くの研究グループから注目されている。

本論文は、アメリカ科学アカデミー紀要に special feature として掲載された。対象としたのは、2-アミノピリジン (2-PY) とその二量体の NH 伸縮振動の緩和である。2-PY は、核酸塩基のシトシンのモデル分子としてその光物理の研究が盛んに行われ、特に二量体を形成すると電子励起状態の寿命が著しく短くなることが報告されている[3]。

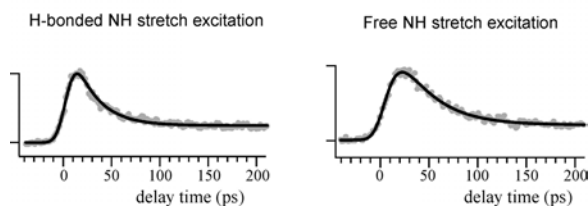
実験は、孤立 2-PY 気体およびその二量体を超音速分子線で生成し、ピコ秒赤外レーザーで NH 伸縮振動を励起し、励起準位の減衰および緩和先 (bath state) の時間変化をピコ秒紫外レーザーにより共鳴イオン化法で観測した。観測結果、孤立 2-PY の NH 伸縮振動のエネルギー緩和は 2 段階で進み、NH 伸縮振動は 7 ps (IVR1) で減衰するが、分子全体にエネルギーが緩和する (IVR2) にはさらに 25ps かかることが分かった。この結果は、アニリンの NH 伸縮振動緩和に類似しているが、フェノールの OH 伸縮振動緩和とは異なった結果である。フェノールの OH 伸縮振動緩和は、2-PY

と同様に 2 段階で進むが、IVR2 の過程が IVR1 よりも速い。つまり、同程度の振動数を持つ OH と NH 伸縮振動とでは、分子全体にエネルギーが伝わる速度が大きく異なるという結果を得た。



2-PY 二量体の赤外活性の NH 振動は、水素結合で大きく red-shift した振動(H-bonded NH stretch, 3319 cm^{-1}) と水素結合していない振動(Free NH stretch, 3529 cm^{-1}) の 2 つある。両者の振動準位からのエネルギー緩和の実験を行った結果を下図に示す。モデルを用いて解析した結果、クラスター内振動エネルギー再分配速度、水素結合解離速度とともに、H-bonded NH stretch の方が、Free NH stretch よりも速いことが明らかになった。この結果は、状態密度よりも非調和相互作用が、振動緩和において重要な因子であることを示している。状態密度計算の結果もこのことを支持しており、NH stretch 準位と低い次数の相互作用で結ばれる準位との非調和相互作用の重要性を示す結果となった。

VER of (2PY)₂ from NH stretching vibration



[引用文献]

- [1]例えば、Z. Wang, A. Pakoulev, and D. D. Dlott, *Science*, **296**, 2201 (2002)
- [2]T. Ebata, M. Kayano, S. Sato, and N. Mikami, *J. Phys. Chem. A* **105**, 8623, (2001)
- [3]T. Shultz, E. Samaoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. J. Sobolewski, and W. Domcke, *Science*, **306**, 1765 (2004)

業績紹介：有機分子で水素発生を促進させる

山方 啓 (北大触媒・A02 公募班)

論文題目: "Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Proton-Coupled Redox Cycle of 4,4'-Bipyridine Monolayer Adsorbed on Silver Electrodes"

著者: Taro Uchida, Hirokazu Mogami, Akira Yamakata, Youhei Sasaki, Masatoshi Osawa

雑誌巻号: *Journal of the American Chemical Society* 130, 10862-10863 (2008).

クリーンで再生可能な次世代エネルギーとして水素が注目されている。水素は地球温暖化ガスを発生せず、水を電解することで無尽蔵に製造できる。しかし、いかに効率的で安価に製造するか？ということが大きな問題である。このような状況の中で、我々は、Ag 電極表面に 4,4'-ビピリジン(BPY)を吸着させると、水電解による水素発生が 20 倍以上促進されることを発見した。そこで、本研究では、水電解に及ぼす BPY の役割を明らかにするために、水素発生中の BPY の構造変化を赤外分光法を用いて調べた。

Fig. 1 にアルカリ性溶液中で測定した Ag 電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。負電位で還元電流が観測されるが、これは水の電解による水素発生電流である。この水素発生電流は電解質のみの場合に比べて、BPY を吸着させることでその開始電位が高電位側にシフトし、水素発生量が飛躍的に増加することが分かる。発生したガスはクロマトグラフィーで H₂ と確認され、定電位で 30 分以上反応させても失活しないことから、この還元電流は BPY の還元ではなく、間違いなく水の電解による水素発生によるものであることが確認できた。

ここで、水素発生中における BPY の構造変化を調べるために、電位掃引しながら IR 測定を同時に行った (Fig. 2)。初期電位 -0.8 V では 8 本のバンドが現れ、これは表面に垂直に吸着した BPY に帰属される。次に電位を負側に掃引すると、-1.2 V 以下で 1600 cm⁻¹ のバンドが 1662 cm⁻¹ にシフトすることが分かる。これらのバンド強度の変化を、電流変化と比較したものが Fig. 1 である。その結果、1662 cm⁻¹ のバンドが出現してから水素発生が促進されることが分かる。負電位で BPY は BPY-H に還元されることが分かっており、1662 cm⁻¹ のバンドは BPY-H に帰属される。

次に、BPY による水素発生促進効果のメカニズムを考察する。アルカリ性、中性溶液における水電解の律速過程は O-H 結合の切断である。電解に良く用いられる Pt は水素吸着能が高いため、O-H を容易に切断するのと対照に、Ag はこの能力が低いため水素発生の活性が低い。一方、BPY の N 部位にある非共有電子対はルイス塩基として働くため Ag よりも H⁺ の引き抜き効果が高い。したがって、H₂ 発生を促進する、と理解できる。ここでさらに興味深いことは、BPY が H⁺ を引き抜くとき、同時に電極からの電子移動を受けて中性の BPY-H が生成するが、このとき N 原子の電子配置は、sp² から sp³ へとシフトする。この電子構造の変化により N 部位にはさらにもう一对の非共有電子対が出現し、H₂O から、もう一つ H⁺ を引き抜くことができる。したがって、一つの N 原子に二つの H 原子が付加することができ、これが直接 H₂ を発生させる活性サイトになることができる。

本研究は、水電解反応が金属表面を経由しないで有機分子の上で直接起こることを見いだしたことに重要な意味がある。有機分子は多彩な電子配置のスイッチングが可能であり、様々な機能発現をつかさどっている。この電子状態の変化を実時間測定できると、より深い理解と新しい発見を期待できるはずである。

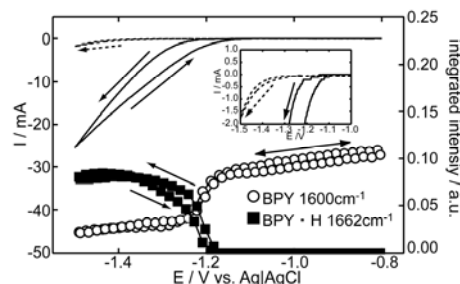


Figure 1 Cyclic voltammograms on Ag electrode in 0.1 M NaOH with (solid line) and without (dotted line) BPY. The integrated intensities of the IR bands of BPY and BPY-H are also shown.

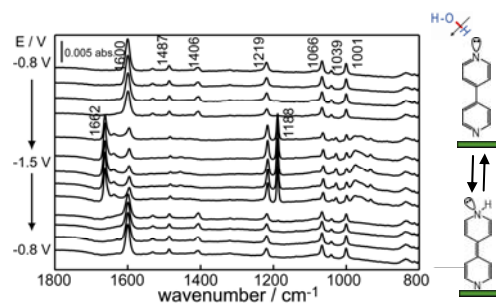


Figure 2 IR spectra of adsorbed BPY species on Ag electrode during H₂ evolution in 0.1 M NaOH + 1 mM BPY

業績紹介：蛋白質動力学に対する水和の影響を中性子散乱実験で観測

片岡幹雄(奈良先端大物質創成・公募研究代表者)
城地保昌(東大分生研・公募研究代表者)

論文題目："Hydration affects both harmonic and anharmonic nature of protein dynamics"

著者：Hiroshi Nakagawa, Yasumasa Joti, Akio Kitao, and Mikio Kataoka

雑誌巻号：*Biophys. J.* **95**, 2916-2923 (2008)

蛋白質は、構造変化を巧みに利用して機能する。機能に関わる蛋白質の揺らぎは、環境媒体である水中で起こる。蛋白質の機能を理解するには、蛋白質ダイナミクスに対する水和の効果調べることが不可欠である。

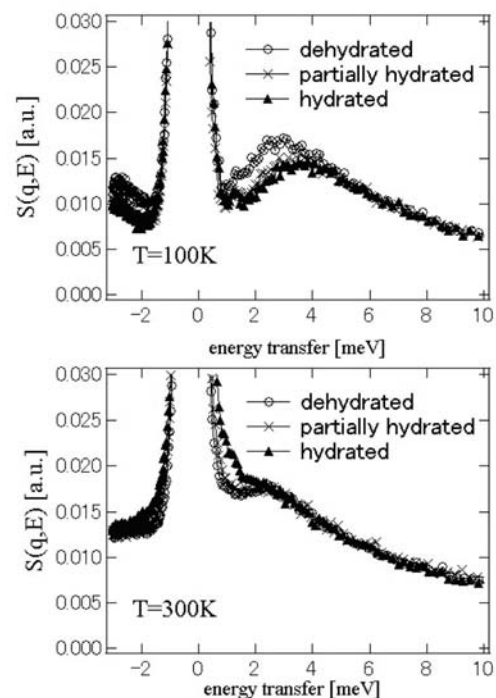
本研究では、中性子散乱を用いた解析を行った。“dehydrated” ($h=0.12$ g D₂O/ g protein)、”partially hydrated” ($h=0.29$)、”hydrated” ($h=0.44$)の3種類の *Staphylococcal Nuclease* 試料を作成し、それぞれ 100K から 300K の様々な温度で中性子非弾性散乱データを測定した。すべての測定温度で、5meV 以上の高エネルギー領域では、水和量の違いによる蛋白質ダイナミクスの変化は観測されなかった(図)。つまり、水和の効果は、5meV 以下の低エネルギー領域のみに現れる。

100K では、すべての試料で、ボゾンピークと呼ばれる 2-4meV 付近のブロードなピークが観測されるが、水和量が 0.12 g D₂O/ g protein より多いと、ボゾンピークの位置は高エネルギー側にシフトする(上図)。この結果は、水和水による水素結合が、蛋白質を硬くすることを示しており、我々が行った分子動力学シミュレーション(MD)による解析結果[1]に一致する。

一方、300K では、“hydrated”試料では、強い準弾性散乱によりボゾンピークが観測されないのに対し、0.29 g D₂O/ g protein 以下の水和量では、ボゾンピークが観測される(下図)。この結果は、300K で起こる準安定構造間をジャンプする蛋白質の非調和運動は、0.29 g D₂O/ g protein より多い水和量で誘起されることを示す。つまり、非弾性散乱データに現れる蛋白質ダイナミクスの水和量依存性は、低温(100K)と常温(300K)で異なる。

中性子弾性散乱データの散乱方向依存性からは、蛋白質中の軽水素原子の平均 2 乗変位(MSD)を見積もることが出来る。上記3種類の試料を用いて、蛋白質の

平均 2 乗原子揺らぎの温度依存性を調べたところ、140K 近傍と 240K 近傍に2種類の動力学転移が観られた。140K の転移は、水和に依存せず、240K の転移は、“hydrated”試料でのみ観測された。つまり、240K の転移を引き起こすために必要な水和量には閾値があり、それは 0.29 g D₂O/ g protein より多い。“dehydrated”試料と”hydrated”試料の、MSD の温度依存性の違いは、我々が行った MD の結果[2]と定性的に一致する。



図：異なる水和量で測定した中性子散乱データ。(上図)100Kと(下図)300Kの結果を示す。

以上のように、我々は中性子散乱実験と分子シミュレーションを相補的に利用して、蛋白質動力学を研究している。現在、茨城県東海村で建設が進められている大強度陽子加速器施設 J-PARC により、中性子散乱実験は、今後、生体高分子研究において重要な役割を担っていくと期待される。我々の研究成果を、J-PARC で行われる実験に活かし、動力学解析による蛋白質の機能研究を促進していきたい。

引用文献

- [1] Y. Joti, H. Nakagawa, M. Kataoka and A. Kitao, *Biophys. J.*, **94**, 4435-4443 (2008)
[2] Y. Joti, H. Nakagawa, M. Kataoka and A. Kitao, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3522-3528 (2008)

Gordon Research Conference on Molecular & Ionic Cluster 08 報告

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

Gordon Research Conference on Molecular & Ionic Cluster 2008 (MIC08) が平成 20 年 9 月 7 日 (日) から 9 月 12 日 (金) まで、アルプスに近いフランス・Aussois の Centre Paul Langevin にて行われた。Gordon Research Conference は 100~140 人程度の比較的少人数の参加者が合宿形式で深く討論することを特徴とする著名な会議であり、理工系、生物、医学に広がるおよそ 550 の領域について会議が開催されている。メモ、写真、そして論文での引用は一切禁止、その代わりに最新の未発表の結果を発表して討論するという趣旨の会議である。

本 MIC は分子クラスターに関する集中的な討論を行う会議であり、1990 年以来隔年で開催されている。開催地は米国西海岸とヨーロッパを交互に往復しているが、2006 年の会議において、次々回(2010年)の chair として私と Kenneth D. Jordan 教授 (Univ. Pittsburgh) が選出され、初の日本開催に向けて準備が進められている。本特定領域の A01 班とは直接関係する会議内容であり、また本特定領域が推進している「高次系分子科学」の成果を国際的に波及させる場としても極めて重要な会議であり、領域申請当初より本会議開催を計画の中に謳ってきた。

今回は参加者が 129 名と MIC の歴史上最大級の会となった。日本からは本特定領域からの参加者 20 名を含め、実に 29 人もの方にご参加頂いたことは過去に例の無いことであり、心より御礼を申し上げる。日本からの参加者は最前線の研究者揃いであり、質疑応答での発言も極めて活発でありクラスター研究に対する日本の存在感を世界の研究者に印象づけた。Chair の D. Neumark 先生 (UCBerkeley) からも深く感謝された次第である。

今年の会議では全部で 9 つのセッションが行われた。各セッションは Discussion Leader の概要説明、2~3 件の招待講演及び 1 件の Hot Topics 講演が行われた。従来からのセッションとしては He Droplet、Ionic Cluster、Metal Cluster、Hydrogen-Bonded Networks、



Dynamics in Clusters 及び Clusters and Intermolecular Potentials が行われた。加えて Special Session として Aerosols and Nucleation Processes、Cold Molecules and Controlled Collisions、Clusters Containing Biological Molecules が行われた。

Special Session は今回の chair により選択された物で微粒子生成、レーザー冷却を含む極低温原子分子によるクラスター、そして生体関連分子を含むクラスターはクラスター研究の新たな指針であろう。微粒子生成は実用的なナノ粒子生成とも関連する大きなクラスター生成の基礎であり、極低温原子分子によるクラスターは基礎物理領域との重要な境界領域である。生体関連分子を含むクラスターは本特定領域にとって最も興味あるテーマであり、T. Rizzo 先生 (EPFL Lausanne) のポリペプチドの気相分光、A. Zehnacker-Rentien 先生 (U. Paris-Sud) のキラルな分子クラスターなどに大いに盛り上がった。

日本からは藤井朱鳥先生 (東北大院理、A01 班研究代表者)、橋本健朗先生 (首都大院理工、





A01 班研究分担者) が Ionic Cluster セッションで招待講演し、巨大水クラスターの赤外分光や水和 Na クラスターの溶媒和電子形成に対する系統的理論解析が報告され、議論が大いに盛り上がった。Clusters and Intermolecular Potentials セッションでは遠藤泰樹先生(東大院総合)が招待講演をされ日本の伝統ある高分解能分光の実力を強く印象づけた。Dynamics in Clusters では大島康裕先生(分子研、A01 班研究代表者)が Hot Topics 講演に選ばれ、ベンゼンダイマーに対するフェムト秒インパルス・ラマン分光の美しい結果が披露された。私は Hydrogen-Bonded Networks の Discussion Leader を仰せつかり、日本からの皆様のご支援の元、無事に役目を果たすことが出来た。



米国の Gordon Research Conference では夕食後に口頭発表があり、その後ポスターセッションとなるが、ここフランスではセッション後に夕食、

ポスターセッションという順番であった。結局食事中も議論が止まらず、ポスターセッションも夜 9 時から始まって深夜 12 時になっても終わらない。会場のホテルがやめさせようと会場の照明を消す夜もあった。呆れたことに参加者はポスターが見えなくなっても議論をやめず、暗闇でビール・ワインを手に話し続けていた。クラスター研究への情熱がなせる業と言うべきであろう。



本 MIC の運営を決める Business meeting では次々回(2012 年)の Chair として A. McCoy 先生(Ohio State University)及び F. Stienkemeier 先生(University of Freiburg)が選出された。また、本 MIC では 2010 年に日本で会議を行うことを決定しているが、現在日本に Gordon Research Conference の公式な会議サイトが無い場合、改めて次回の会議場に対して議論した。私は本特定領域の第 3 回合同班会議を行った新潟県十日町市の Belnatio ホテルを候補地として報告したところ、Gordon Research Conference の認定如何に関わらず本 MIC クラスターグループとしては日本に行く、という最も強い提案がなされた。このような過激な提案がどうなるか案じていたところ、これに対して全員が賛成し、思わず鳥肌の立つ程に感激した。全員が挙手した光景は決して忘れることは無いと思う。これも日本からの参加者が強い存在感を示した事の現れと重ねて感謝した次第である。日本での公式会場に関しては J. Lisy 先生(U. Illinois)、D. Neumark 先生らコアメンバーのご努力で今年の Gordon Research Conference 委員会で議論される運びとなった。良い回答を願っているが、2010 年はいかなる場合でも日本で開催が決まっており、今後とも皆様のご協力を心よりお願い申し上げます。

分子研研究会「物質系と生体系での自己組織化 —異分野融合的研究の新展開に向けて」 報告

太田 薫 (神戸大分子フォト・A02 班)
古谷 祐詞 (名古屋工業大院工・A01 班)

分子研研究会「物質系と生体系での自己組織化 —異分野融合的研究の新展開に向けて」が、平成 20 年 8 月 7 日 (木) -8 日 (金) の 2 日間にわたり、岡崎コンファレンスセンター (愛知県岡崎市明大寺町) で開催された。本研究会は太田が提案者の一人になっているほか、講演者に加納英明氏 (計画研究代表者)、参加者に古谷が含まれていることから、ニュースレターにて、その内容について報告する。

高度に自己組織化された生体分子系やナノ物質系では、個々の分子間相互作用が互いに連携、協調的に働くことによって構造形成や様々な機能発現が実現されている。本研究会では、物理学、化学、バイオ分野で精力的に研究を展開している若手研究者が、自己組織化による機能性材料とシステムの創成、生命科学への展開について幅広く討論することを目的とした。そのため、分子科学にとどまらず、物理から生物まで幅広いトピックスをカバーしている。

最初に、富永昌英氏が研究会の趣旨説明をされた。続いて白井健悟氏は天然タンパク質を利用した自己組織化分子ブロックの開発について講演された。具体例として、自己組織化線状構造体の開発とその伸長制御の紹介があり、理化学研究所で開発が進められている X 線自由電子レーザーを用いた構造解析手法の展望について述べられた。阿部洋氏は天然 RNA にはない生体内安定性を持つダンベル型ナノサークル RNA の機能について講演された。また、生細胞内で微量 RNA のシグナルを増幅し、可視化できる核酸プローブについて紹介された。藪浩氏はマイクロ相分離構造を持つ新規なポリマー微粒子の作成やその構造、機能について紹介された。岡本茂氏は高分子ブロック共重合体の自己組織化構造を利用した 3 次元フォトニクス結晶の創製について講演された。相分離構造の形態を変えることで異なる光学的性質を持つフォトニクス結晶の作成が可能であり、非線形光学材料としての性能を評価した興味深い実験結果についての紹介があった。初日最後の講演者として、重松秀樹氏から位相差電子顕微鏡の開発と応用について紹介があった。位相差法や微分

干渉法を電子顕微鏡に応用する上での問題点や解決法、生物研究での最近の進展について講演された。講演終了後にポスターセッション (18 件の発表)、懇親会があり、幅広い議論が遅くまで交わされた。

2 日目は、高谷光氏からアミノ酸やペプチド分子を利用した金属の精密な集積制御について紹介された。吉沢道人氏は π 共役系を持つ芳香族分子を利用した多重構造体の構築とその機能発現について講演された。田代健太郎氏は π 電子を有する化合物が自発的に秩序を持った集合体へと自己組織化するための分子デザインと得られた集合体の材料特性について紹介された。講演では、優れた特性を持つ有機半導体材料や光導電性ナノファイバーの高性能化について紹介された。米倉功治氏は低温電子顕微鏡による生体超分子構造の解析について講演された。研究例として、細菌の運動器官であるべん毛を形成する超分子複合体の構造解析についての紹介があった。加納英明氏は白色レーザーを用いた超広帯域マルチプレックス CARS 顕微分光装置の開発と応用について講演された。講演では、生きた分裂酵母の様々なオルガネラのダイナミクスに応用した例について紹介された。午後から、佐野健一氏は人工ペプチドの分子認識能を利用したナノ構造構築法について紹介された。このような研究はバイオロジーとナノテクノロジーの融合領域に位置し、新たなナノ構造体の作成手法として注目を集めている。村上達也氏はカーボンナノホーンを利用した生体適合性ナノ粒子と薬理的機能評価について講演された。最後に濱田格雄氏から多角体を用いた細胞増殖・分化制御に向けた取り組みについての紹介があった。

本研究会は、研究背景の異なる研究者が一同に介し、今後の融合的な研究のきっかけになるような機会を提供することも目的の一つになっている。吉沢と古谷は既に本特定領域研究において共同研究を開始しており、加納先生からも共同研究のきっかけになるようなアイデアを得たとお聞きしている。研究会を企画したものとしては喜ばしい限りである。最後に研究会を開催するにあたり、ご講演いただいた講師の方々、所内対応をお引き受けくださった斉藤真司先生、準備や運営をお手伝いいただいた秘書の上野晴美さんに深く感謝いたします。