

第 3 回公開シンポジウム 開催報告

水谷泰久 (阪大院理・総括班)

本特定領域研究の第 3 回公開シンポジウムが、6 月 3 日から 5 日の 3 日間にわたり、東京工業大学大岡山キャンパス・デジタル多目的ホールにて行われた。本シンポジウムには 134 名の参加者があり、口頭発表 27 件、ポスター発表 72 件の成果発表が行われた。また今回は、本特定領域に対する評価と助言を行うため、6 名の外国人評価委員が参加した。シンポジウムの開催報告として、A01、A02、A03 各班のセッションの内容を、それぞれ松本剛昭氏、石橋孝章氏、加納英明氏にまとめていただいた。

A01 班 松本剛昭 (兵庫県大院物質)

初めに関谷博 A01 班班長から、A01 班の研究グループが関係する共同研究の紹介とその進行状況の報告と、ご自身のグループの研究報告が行われた。7-アザインドール・アルコール (又は水) クラスタにホールバーニング及び赤外分光を適用して、励起状態プロトン移動反応のサイズ選択性と振動モード選択性が解明された。続いて八木清氏、大島康裕氏による講演が行われた。八木氏は振動擬縮退摂動論による核酸塩基対の非調和振動計算を行い、実測の赤外スペクトルを再現する上で NH 伸縮振動と様々な倍音や結合音との振動共鳴が重要な役割を担っていることを報告した。大島氏はフェムト秒パルスによるインパルスラマン過程をベンゼン 2 量体に適用し、分子間振動の量子波束を電子基底状態で生成・観測したことを報告した。休憩をはさんだ後、外国人評価委員の一人である Klaus Müller-Dethlefs 氏 (The University of Manchester) による招待講演が行われた。Müller-Dethlefs 氏は専門である ZEKE 分光法を始めとし、様々なレーザー分光法を生体分子や分子クラスターへ適用し、構造・異性体分離・結合エネルギー決定などから分子間相互作用を理解することがいかに重要であるかを、ユーモアを交えながら情感たっぷりに解説された。また、分子間相互作用を理論的手法から理解する際の方法論や状況に応じた計算手法の選択などについても大変興味深い紹介があった。続いて水瀬賢太氏による講演が行われた。水瀬氏は大サイズ中性水クラスターの水素結合ネットワークを解明するために、フェノール・水クラ



スターの赤外・紫外二重共鳴分光を行い、自由 OH 伸縮振動のサイズ増加に伴う低波数シフトの解析から 4 員環から 5 (又は 6) 員環構造への変化を明らかにした。藤井朱鳥氏の代役として急遽抜擢されたにもかかわらず、博士課程の学生とは思えない堂々とした講演に会場から熱い拍手が送られた。昼食をはさんだ後、江幡孝之氏、藤井正明氏、米澤徹氏による講演が行われた。江幡氏はカリックス[4]アレン・アルゴンクラスターの電子遷移シフトと赤外スペクトルを観測し、アルゴン原子がキャビティに包摂されていることを報告した。藤井氏は神経伝達物質である DOPA のホールバーニング分光を行い、フレキシブル分子であるにもかかわらず単一配座の電子・振動スペクトルが観測される理由としてカテコールの存在が重要であることを報告した。米澤氏は白金、酸化亜鉛のナノ構造体による SALDI-MS を生体関連物質に適用し、低分子サンプルのイオン化が促進されること、酸化亜鉛では糖類のような OH 基を多数有する分子に対して極めて効果的であることを報告した。休憩をはさんだ後、外国人評価委員の一人である Christophe Jouvét 氏 (Université Paris-Sud) による招待講演が行われた。Jouvét 氏はイオン・中性分子同時計測法によるプロトン化したアミノ酸やペプチドの励起状態における結合選択的な光誘起解離について講演した。フラグメンテーションの過程が水素移動や電子移動と相関していることなどが明解に解説され、その美しい結果に会場の聴衆は魅了された。続いて富宅喜代一氏による講演が行われた。富宅氏は温度可変分光装置を用いたジペプチドの紫外光解離スペクトルを観測し、構造異性化には温度上昇によるものとメタノール溶媒和により誘起される場合の二つのケースが存在することを報告した。

A02 班 石橋孝章 (広大院理)

A02 班の招待講演は、外国人評価委員である Sanford Ruhman 氏 (The Hebrew University of Jerusalem) によって行われた。講演では、10 フェムト秒以下の超高速レーザーによる光励起-インパルスプラマンプロブによるプロトン化レチナルシッフ塩基の光励起異性化過程の研究について、詳しく紹介された。

班員の講演は、班長の田原太平氏から始まった。領域全体に於ける A02 班 (複合高次系) の位置づけの説明が行われた後、田原グループの研究のうち、特に偶数次非線形界面分光に関する進展が詳しく報告された。独自に開発したヘテロダイン検出方式の電子および振動 SFG 分光法が、界面分子種の絶対配向決定に非常に有効であることが強調された。石橋孝章氏は、振動電子 DR-SFG 分光に関して、電子励起スペクトルの測定のための装置改良と、紫外プロブを用いた DR-SFG 分光によるアデニンの単分子膜のプリン基の配向解析を報告した。森田明弘氏は、水界面のヘテロダイン振動 SFG スペクトルの MD シミュレーションについて講演した。局所場の効果を適切に取り入れた解析の結果、ヘテロダイン信号の符号がスペクトルの一部では、必ずしも単一の水分子の配向方向だけで決まらないという重要な知見が紹介された。大西洋氏は、液体中の周波数変調 AFM (FM-AFM) 測定の講演を行った。最新技術を駆使した FM-AFM による無機基板界面近傍の水の層構造を強く示唆する測定結果が報告された。太田薫氏は、時間領域赤外非線形分光による振動ダイナミクス研究に関して、2 次元スペクトルの高効率な測定を可能とするポンプ-プローブ配置による測定系の構築と、赤外フォトンエコー法による溶液中の Na^+ イオンの振動ダイナミクスの溶媒依存性を報告した。玉井尚登氏は、量子ドットの単一微粒子分光と水素結合溶液系のフェムト秒近赤外分光に関して報告した。特に、CdTe 量子ドットのオージェ効果のダイナミクスに関する大きな界面効果が、詳しく議論された。南後守氏は、電極上へ組織化したアンテナ系タンパク質色素複合体 (LH1-RC) 膜に関して講演した。His-Tag 基修飾による組織膜の配向性と光電変換能の向上とモデルタンパク質の導入による光電応答の制御が報告された。藤野竜也氏は、有機マトリックス分子を吸着させたゼオライトが、ペプチド分子の MALDI 法の非常に高性能なメディアであることを見いだしたことを報告した。ゼオライトの使用によって、フラグメントピークの減少とペプチドピークの大幅な

向上がもたらされ、ペプチド分子の分析性能が向上することが紹介された。

外国人評価委員である Kankan Bhattacharyya 氏 (Indian Association for Cultivation of Science) が、事情で参加できなくなり、氏の講演時間を使って、各班から 1 名ずつのショートトークが行われた。これを、座長の田原氏がアドリブ (?) で hottest presentation と名づけたが、各トークはまさしくそのとおりの内容であった。立川仁典氏は、経路積分法を用いた量子シミュレーションによって、水素結合クラスターやエチレン分子における核の量子効果の重要性について報告した。山方啓氏は、電極界面近傍の疎水性有機カチオンとその疎水性水和核の印可電圧に依存した構造変化を ATR-IR 法により解明した研究の報告を行った。清水啓史氏は、X 線 1 分子計測によるチャネルタンパク質のダイナミクス観測にむけ、計測装置の性能向上に関して進捗状況を報告した。Bhattacharyya 氏の不参加が直前に決まったこともあり、3 人に講演依頼があったのは前々日という急なことであったが、それにもかかわらず、いずれのプレゼンテーションもきわめて優れたものであった。この点について、評価委員の先生方から、本特定領域の層の厚さを示すものとして高い評価を受けたということ併せて記しておきたい。

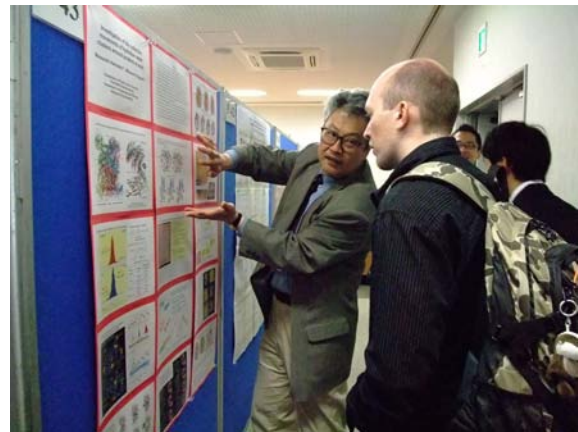
A03 班 加納英明 (東大院理)

A03 班の発表では、はじめに班長の水谷泰久氏による班全体の説明の後、ヘムタンパク質の時間分解共鳴ラマン分光、特に酸素の光解離についての興味深い研究の展開が報告された。酸素の光解離に伴うヘムタンパク質のダイナミクスは、一酸化炭素のそれと比べ様々な相違点があり、一酸化炭素の結果を基に構築されてきた既存のモデルに本質的な変更を迫る、様々な興味深い結果が報告された。小倉尚志氏は、チトク

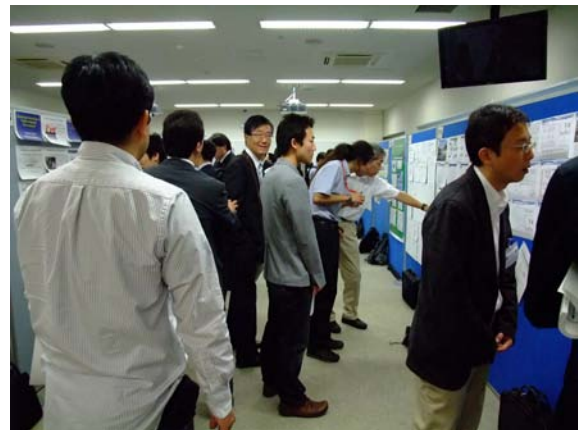


ロム c オキシダーゼについての時間分解共鳴ラマン分光、特に P 中間体の結果について、同位体置換による詳細な研究の報告を行った。Paul M. Champion 氏 (Northeastern University) は、ヘムの低波数の低波数振動モードに着目し、時間分解コヒーレント分光で得られた結果などから "distortion induced" Raman scattering というアイデアを提唱した。平面型のヘムでは禁制のラマン遷移が、分子が歪むことで許容になるメカニズムについて、基準振動解析の結果などとあわせて詳細に議論された。また、振動位相から momentum transfer を見積もることが可能であること、チトクロム c について "charge transfer enhanced ruffling" というアイデアの提唱がなされたことなど、数多くの興味深い研究結果が発表された。城宜嗣氏は、二種類の二原子酸素添加酵素について、共鳴ラマン分光法を用いた研究結果を中心に成果を紹介した。楯真一氏は、ジヒドロ葉酸還元酵素について、タンパク質の内部運動が協調的かつ広範囲に及んでいる点について言及した。外国人評価委員の Gilbert Walker 氏 (University of Toronto) による招待講演では、近接場分光を用いてアミロイドや細胞表面を調べた研究が紹介された。氏は、アミド振動による赤外吸収をもとに、 β_2 -ミクログロブリンが形成するアミロイドの二次構造を調べた内容、色素を吸着させた金ナノ粒子により表面増強ラマン分光で細胞表面を調べた内容について大変わかりやすく述べた。松下道雄氏は、可視領域の蛍光検出によるタンパク質の一分子観測について報告した。タンパク質のコンフォメーション変化に由来する蛍光スペクトルの変化について、アレニウスの温度依存性の示すものと温度依存性をほとんど示さないもの(プロトントンネリングによると考えられる)があるなど興味深い成果が紹介された。伊藤隆氏らは In cell NMR を用い、生細胞中で躍動するタンパク質の構造を決定した。彼らが開発した nonlinear sampling という方法を 3D-NMR に組み合わせることで、測定時間を大幅に短縮した結果が報告された。熊崎茂氏はガルバノミラーと EMCCD を搭載した新しいラインスキャン型二光子蛍光顕微鏡に関して、装置の開発と光合成系への応用の結果について報告を行った。さらに、linear dichroism (LD), circular dichroism (CD) の測定を行った結果など、新たな研究の展開が報告された。加納英明氏は、新しい光源、白色レーザー光を用いた多光子分光顕微鏡の開発と、それを生体試料へ応用した結果について報告を行った。サブナノ秒マイクロチップレーザーを用いることで、

幅広い波数領域でコヒーレントラマン散乱のスペクトルを取得しつつ、高波数分解能の特長を利用して指紋領域における複数の振動共鳴に由来するバンドを高速に検出した。



口頭発表のセッションののち、2 時間にわたって、全班員と共同研究者によってポスター発表が行われた。



シンポジウムの最後に、外国人評価委員ひとりひとりから本特定領域研究に対するコメントが述べられた。いずれの評価委員からも研究成果に対する高い評価と分子高次系の理解に向けての期待が述べられた。シンポジウムを通して、本特定領域の目指すもの、われわれの研究内容の豊かさをより深く理解していただけたと思う。

直前に新型インフルエンザの国内感染者が発生し、開催が心配されたシンポジウムであったが、幸い何事もなく 3 日間サイエンスをエンジョイすることができた。これは、本シンポジウムのお世話をされた藤井代表、藤井研、東工大の班員の方々、領域事務局のご努力の賜物である。深く感謝する。

業績紹介： 7-アザインドール・エタノールクラスターの 異性体の構造と励起状態多重プロトン移動

迫田憲治 (九大院理・計画班分担者)

関谷 博 (九大院理・計画班代表者)

論文題目: "Spectroscopic study on the structural isomers of 7-azaindole(ethanol)_n (n=1-3) and multiple-proton transfer reactions in the gas phase"

著者: Kenji Sakota, Noriyuki Komure, Wataru Ishikawa, and Hiroshi Sekiya

雑誌: *The Journal of Chemical Physics*, **130**, 224370 (2009).

生体など複雑系における水素結合ネットワークの構造とダイナミクスの解明は、本特定領域研究の主要な課題の一つである。クラスター内水素結合ネットワークの研究は多数報告されているが、水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動の観測例は極めて限られており、そのメカニズムについては殆ど解明されていない。著者らは7-アザインドール・メタノール1:2クラスター[7AI(MeOH)₂]における励起状態3重プロトン移動(ESTPT)について報告している¹⁾。本論文においては孤立気相中の7-アザインドール・エタノール[7AI(EtOH)_n(n=1-3)]クラスターの励起状態多重プロトン移動について電子・振動分光と量子化学計算を行い、エチル基のコンフォメーション違いが励起状態多重プロトン移動に影響するかどうかについて調査した。

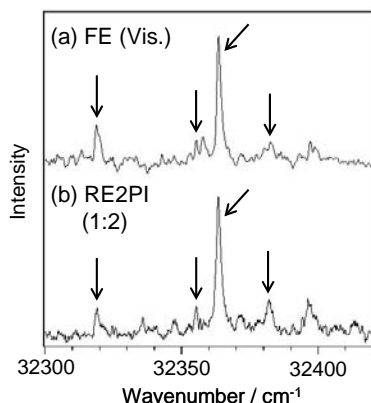


Fig.1 7AI(EtOH)₂の可視光を検出したFEスペクトル (a) およびRE2PIスペクトル (b)。

7AI(EtOH)_n(n=1-3)クラスターの質量選別多光子イオン化(RE2PI)スペクトルとプロトン移動が生じた場合に観測される可視蛍光を検出しながら蛍光励起(FE)スペクトルを測定した。Fig. 1に7AI(EtOH)₂のS₁-S₀(0-0)領域の可視蛍光を検出した場合のFEスペクトルおよび共鳴多光子イオン(RE2PI)スペクトルを示した。7AI(EtOH)₂においてESTPTが生じ、互変異性体からの可視蛍光が観測されることが分かった。Fig. 1の2つのスペクトルには、それぞれ矢印で示した4本のバンドが観測されている。UV-UVホールバーニング分光から、FEおよびRE2PIスペクトルには4つの遷移系列が観測されていることが分かった。これらの結果にもとづいて、Fig.1の4本のバンドは、4つの構造異性体の0-0バンドに帰属した。量子化学計算からFig. 2に示す4個の構造異性体が存在することが示された。図中のA、Bは、それぞれエチル基のC-C結合の方向と7AIの長軸方向がほぼ平

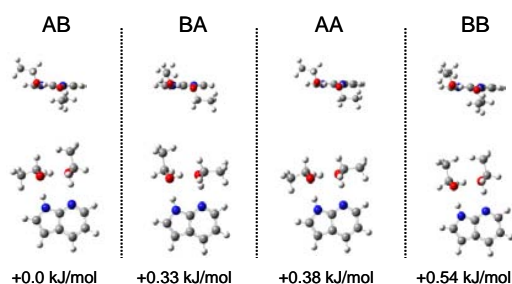


Fig.2 量子化学計算(B3LYP/6-31++G**/6-31G*)によって得られた7AI(EtOH)₂の4つの構造異性体。下の数字は相対エネルギーを示している。

行なコンフォメーションとエチル基のC-C結合の方向と7AIの長軸方向が垂直なコンフォメーションに対応している。本研究から、ESTPTが起こるかどうかは、エチル基のコンフォメーションに依存しないことが分かった。すなわち、ESTPTポテンシャルは分子間水素結合ネットワークによって支配されていることが示唆された。

1) K.Sakota, N. Inoue, Y. Komoto, H. Sekiya, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4596 (2007).