

第 5 回合同班会議 報告

田原太平 (理研・総括班)

本特定領域研究「高次系分子科学」の第 5 回合同班会議が、平成 22 年 5 月 24 日 (月) ~26 日 (水) に、南淡路ロイヤルホテル (兵庫県南あわじ市福良丙 317) で開催された。本会議は昨年度の中間評価を経た本特定領域研究にとって後期のスタートとなる会議であったが、96 名の参加者があり、さらに 5 名の国内評価委員の先生方にも参加していただけて大変密な議論が行われた。

会議は 24 日の午後から始まり、まず、藤井 (正) 領域代表から、「高次系分子科学」の全体的なコンセプトと現在までの進展が、また、関谷、田原、水谷各班長からそれぞれの班で目指すもの、および研究のハイライトと共同研究の現状の説明があった。

口頭講演は、新しく加わった公募班のメンバーを中心に各班から 5 名ずつ計 15 名が行った。A01 班では、鈴木正氏が、超音速ジェット法によるアザ置換核酸塩基の励起状態に関する講演を行った。松本剛昭氏は、フェノールと水のクラスターの分子間振動モードを測定することによってゆらぎの効果を研究する構想を、鳥居肇氏は分子間相互作用に由来する振動バンドの強度と形状変化を理解するための理論研究について講演した。また、赤井伸行氏は、希ガスマトリックス中の光反応の研究について、古谷祐詞氏は、自己組織化により形成された Pd-Nanocage や古細菌型ロドプシンの赤外分光計測を通じて反応場の特異性を明らかにする研究について講演した。A02 班では、奥山弘氏が極低温 STM の高い技術を活かしてプロトン移動のメカニズムを実空間で明らかにする研究を披露した。矢野陽子氏は気液界面の X 線の正反射と散漫散乱測定による気液界面のタンパクの研究について、出羽毅久氏は、光合成中心 (LHI と LHII) を組み込んだ人工脂質二重膜構築と AFM と光電流計測による解析を組み合わせた研究について講演した。藤塚守氏は、種々のポリマー分子鎖内およびシクロファンにおける励起電子移動の時間分解吸収分光について、坂本章氏は、ユニークな近赤外励起のピコ秒時間分解ラマン分光の研究について講演した。A03 班では、伊藤隆氏は、生細胞内のタンパク質の構造解析の切り札となる in-cell NMR について報告を行った。井上圭一氏は過渡吸収法、時

間分解赤外分光法、過渡回折格子法の三つの手法を組み合わせた光受容体タンパク質全体の構造変化に対する包括的研究の構想を紹介した。佐藤啓文氏は、RISM-SCF 法など統計力学に基づく液体論と量子力学に基づく分子論を組み合わせた手法による水素結合に対する取り組みを紹介した。上久保裕生氏は、量子効果によって実効移動障壁が低下した水素結合である Low barrier hydrogen bond (LBHB) について述べ、飯野亮太氏は、回転分子モーターの代表例である F_0F_1 ATP 合成酵素を一分子蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 法によって研究する取り組みについて講演した。講演会場ではこれら口頭講演に加えて、研究代表者による 3 分のショートプレゼンテーションが行われ、各々の研究のハイライトの説明があった。

ポスター発表は初日、二日目の晩に 2 つに分かれて行われた。研究代表者 43 人のものを含む全部で 63 件のポスター発表が行われた。特に班友である、岩田耕一氏のミセル外から放出された長寿命の水和電子の観測、神取秀樹氏の赤外分光による光誘起に限定されない膜タンパク質構造変化の研究、宇和田貴之氏の共焦点レイリー散乱分光による細胞イメージングについてのポスター発表があり、興味を集めていた。ポスター発表の予定時間は 20:30~22:30 であったが、本特定領域研究の恒例にしたがって両日も予定時間を大幅に超え、日付が変わるまで熱い討論が交わされた。

南淡路ロイヤルホテルは、鳴門海峡のうずしおに近い淡路島南端の高台に位置しており、眺望もすばらしく、自由討論時にはリラックスした雰囲気でも討論する姿も数多く見受けられた。新しいメンバーも加えて班員相互の親睦も深まり、さらに評価委員の先生からの激励コメントをいただけ、後半戦のキックオフにふさわしい充実した 3 日間であった。



業績紹介：帯電した界面の水に“ice-like”な構造は無い。

二本柳聡史（理研）

山口祥一（理研・計画研究分担者）

田原太平（理研・計画研究代表者）

論文題目：“Water hydrogen bond structure near highly charged interfaces is not like ice”

著者：Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara

雑誌巻号：J. Am. Chem. Soc. **132**, 6867–6869 (2010)

帯電した界面における水の構造を理解することは電気化学、コロイド、生体膜など多様な分野において本質的な課題である。界面選択的な振動分光法である赤外可視振動和周波発生(VSFG)分光法は界面水分子の構造を研究する目的で広く用いられている。これまで、VSFG 分光法を用いた研究結果から、界面における水の構造は“ice-like”構造と“liquid-like”構造が共存するという説が主流であった。さらに高密度に帯電した界面においては“ice-like”構造が支配的であると考えられていた[1]。しかしながら、この議論には2つの問題がある。

第一にこれらの議論はホモダイク検出の VSFG スペクトルに基づくこと。従来の VSFG 分光法では2次の非線形感受率の二乗($|\chi^{(2)}|^2$)を計測するため、水の OH 伸縮領域のように、VSFG スペクトルが重なり合う複数の共鳴項および非共鳴項をふくむ場合は正確なピーク分離が困難であり、 $|\chi^{(2)}|^2$ とバルクの吸収スペクトル($\chi^{(1)}$ の虚部)を直接比較することが難しくなる。この問題を解決するために、本研究では $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが直接得られるヘテロダイク検出 VSFG (HD-VSFG)分光法を用いた[2]。第二の問題は水の伸縮振動スペクトルが分子内さらには分子間のカップリングによって複雑化していることである。そういった複雑性を軽減するために、本研究では重水で薄めた軽水溶液を測定した。この場合、OH バンドを与える主要な同位体は HOD 種であり、より簡単な議論が可能となる。

図 1 に空気と典型的な界面活性剤により帯電した HOD 溶液の界面における $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)を示す(a)SDS、(b)CTAB、(青線)。3400 cm^{-1} 付近にブロードな OH バンドが観測された。 $\text{Im}\chi^{(2)}$ における正、負の OH バンドはそれぞれ上向き、下向きの水の配向

に対応している [2]。重要な実験事実として、界面の OH バンドの中心波数はバルクの HOD の赤外吸収スペクトル(図 1(c))のものにかなり近い。また、OH バンドは基本的にひとつのブロードなバンドであり、“ice-like”な構造に関係付けられるようなバンドは観測されない。さらに塩を加えると、このバンドの中心波数は、赤線で示されるように高波数シフトを示す。これはバルクの 6 M NaCl を含む HOD の赤外吸収によく似ている。これらの事実とともに帯電した界面における水の構造がバルクの液体の水に近いことを示唆している。即ち、帯電した界面における水の水素結合構造は、バルクイオン濃度が低いときはバルクの純水中のそれと類似していると考えられ、バルクイオン濃度が高いときは、バルクの濃厚塩溶液中のそれと類似していると考えられる。このことは、界面電場の存在が界面近傍の水の配向は誘起するものの、水素結合の状態にはあまり変化を及ぼさないということを意味している。

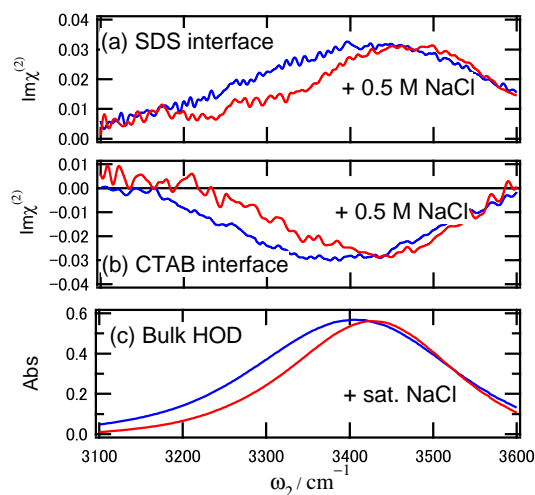


図 1.(a) 0.5 mM CTAB HOD 溶液(15% H₂O/85% D₂O)と空気の界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ 。(b) 0.1 mM CTAB HOD 溶液と空気の界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ 。(青線)NaCl を含まない。(赤線)0.5 M NaCl を含む。 $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で規格化してある。(c) バルク HOD(15% H₂O/85% D₂O)の赤外吸収スペクトル。(青線)NaCl を含まない。(赤線)~6M NaCl を含む。

引用文献

- [1] Q. Du, E. Freysz, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 238 (1994)
[2] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **130**, 204704 (2009)

立川グループの研究分担者である北幸海助教が 日本化学会第 90 回春期年会(2010 年 3 月)で優秀講演賞(学術)を受賞

立川 仁典(横浜市大院生命ナノ・A01 公募班)

横浜市立大学立川グループ(A01 公募班)の研究分担者である北幸海助教が、平成 22 年 3 月に行われた日本化学会第 90 回春期年会(大阪)において、「量子モンテカルロ法によるアルカリ金属水素化物の理論的解析」のタイトルで優秀講演賞(学術)を受賞しました。本講演は、本特定領域研究課題において最高精度の計算を実施するための基盤的な研究成果でありますので、講演概要を紹介させていただきます。

電子の反粒子である陽電子は、電子との相互作用により、2-3 個の光子を放出しながら対消滅を起こす事が知られています。この性質を利用した陽電子消滅法は、固体の構造欠陥・表面等の解析といった物性研究や、陽電子断層撮影法(PET)等の医学・生理学への応用など、非常に幅広い分野で利用されています[1]。物質中の陽電子は、原子・分子のイオン化や励起、Positronium (Ps)形成、そして Ps と電子受容体との陽電子化合物形成等、様々な反応を起こす事が示唆されています。しかし陽電子の寿命が短い事から、陽電子の振る舞いを実験的に明らかにする事は難しく、また既存の第一原理法では陽電子の性質を精度良く解析できないため、原子や分子への陽電子の吸着機構といった基礎的性質はほとんど明らかになっていません。

このような背景から、最近我々は、物質と陽電子の最小の相互作用モデルである陽電子化合物を、精密に解析可能な新しい分子理論(多成分量子モンテカルロ[MCQMC]法)を開発し、HCN 分子の陽電子親和力をこれまでで最も精密に予測する事に成功しました[2]。

一方、分子に対する陽電子化合物の生成条件として、1.625Debye 以上の双極子能率を持つ極性分子であれば、陽電子を吸着可能な事が理論的に示唆されています。アルカリ金属水素化物(LiH, NaH, KH etc.)は、この閾値以上の双極子能率を持つため、陽電子吸着の可能性が示唆されています。しかし最も小さい LiH を除いて、その陽電子吸着能(陽電子親和力や消滅寿命等)の精密な理論的予測は報告されていません。そこで本研究では、アルカリ金属水素化物の陽電子吸着能を精密に予測する事を目的に、開発した手法を用いて、LiH, NaH, KH の陽電子吸着能の理論的解析を行いました。

図 1 は、NaH 分子へ吸着した陽電子の軌道と、電子

の最高占有軌道を表しています。正電荷を持つ陽電子は、NaH 分子の双極子場にトラップされ、主に負電荷を帯びた H 原子側に分布している事がわかります(LiH, KH 分子も同様)。また MCQMC 法による解析から、NaH, KH とその陽電子複合体に対し、これまでで最も精密な基底状態の変分エネルギーと陽電子親和力を得る事に成功しました。図 2 は、LiH, NaH, KH の陽電子親和力と双極子能率の関係を表しています。陽電子親和力は、LiH → NaH → KH の順に大きく、双極子能率の大きさと強く相関している事がわかります。

本研究から、アルカリ金属水素化物の双極子能率と陽電子親和力の関係が厳密に明らかになっただけでなく、陽電子の基本的性質の理解が深まった事で、機能性材料や代謝過程の非破壊的観測という観点から、高次系クラスターに対しても有用な基盤情報を与え得るものと強く期待されます。

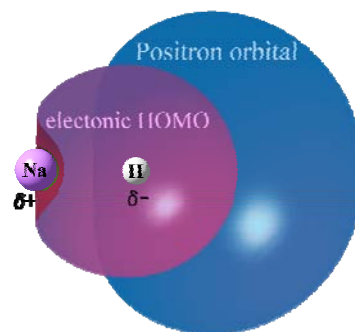


図 1. [NaH:e⁺]の陽電子軌道と電子の HOMO (Hartree-Fock 法による)

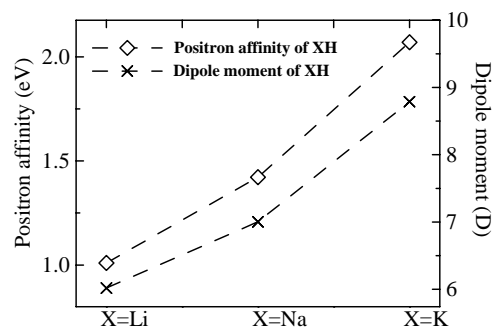


図 2. 我々が開発した多成分量子モンテカルロ法によるアルカリ金属水素化物の陽電子親和力

[1] 陽電子計測の科学(日本アイソトープ協会, 1993), 立川仁典・季村峯生・L. Pichl「陽電子と分子の結合と高精度 PET スキャン」現代化学(東京化学同人) **414**, 44-50 (2005).

[2] Y. Kita, R. Maezono, M. Tachikawa, M. Towler, R.J. Needs, *J. Chem. Phys.* **131**, 134310 (2009)

江幡グループの日下良二君が第 26 回化学反応討論会ベストポスター賞を受賞

江幡孝之 (広大院理・公募班 A01)

当研究室の大学院生日下良二君(博士課程後期 2 年生)が、平成 22 年 6 月 2~4 日広島大学で開催された第 26 回化学反応討論会においてベストポスター賞を受賞した。

日下君の受賞対象となったポスター題目は、"Vibrational energy relaxation of benzene dimer studied by picosecond time-resolved infrared-ultraviolet pump-probe spectroscopy" で、ベンゼン二量体の振動エネルギー緩和を実時間測定した研究成果である。

ベンゼン二量体は、分子科学で基本的な芳香族クラスターであり、その構造については数多くの実験や理論的研究が行われてきた。それらの結果から、二量体は 2 つのベンゼンが非等価で非常に柔軟な T-型構造をもつと考えられている。一方、ベンゼン二量体の振動ダイナミクスについてもいくつかの報告があるが、そのほとんどが振動バンドの幅から緩和寿命を推論したもので、その中身(分子内振動エネルギー再分配(IVR)、振動前期解離(VP))に関する検討はほとんどされていない。日下君の行った研究は、ピコ秒の赤外レーザーパルスでベンゼン二量体を振動励起し、その後の緩和の様子をピコ秒紫外レーザーパルスによる質量選別共鳴イオン化法で観測する実時間実験である。これまで実現できなかった直接観測を行うことで、ベンゼン二量体の振動緩和機構を時間および振動数領域の両面から明らかにすることを目的とした。

ベンゼン二量体の振動緩和に興味のある問題点として以下の 2 点が挙げられる。

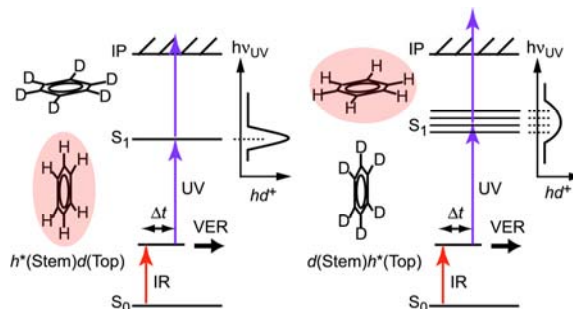
① 緩和の時間スケールとその過程

② 緩和のサイト依存性

①②ともに、これまでの研究では、赤外吸収のバンド幅から推定されていたのみである。例えば Lee 等グループがナノ秒 IR-UV 二重共鳴実験¹から、ベンゼン二量体の CH 伸縮振動準位の寿命が、約 3ps と見積もられている。

日下君は、②の問題を解決するために同位体置換したベンゼンを導入することで、二量体の励起サイトを選別することに成功した。T-型ベンゼン二量体には、Top site ベンゼンと Stem site ベンゼンがある。それぞれのサイトのベンゼンの振動の振動数はわずか 2

cm⁻¹しか違いはないが、それぞれのサイトからの電子遷移エネルギーや構造が異なっている。その電子遷移エネルギーの違いを利用してサイト選別した赤外・紫外ポンプ・プローブの実験を行った。



その結果、CH 伸縮振動領域で、Stem site 側の緩和寿命が 110 ps、Top site 側の緩和寿命が 500 ps と 4.5 倍もの差があることを見いだした。この結果は、以前バンド幅から推定されていた寿命 3ps とは全く異なる結果となっている。さらに緩和先からのブロードな電子遷移を発見し、その遷移の時間応答(立ち上がり)が、先の緩和寿命と一致することから、緩和過程が「まず IVR が起き、その後前期解離 (VP) する」逐次的な過程であるという結論を得た。この研究成果が認められ、ベストポスター賞が山崎大会委員長から授与された。

ベンゼン二量体の緩和ダイナミクスの問題は、CH-π で結ばれた分子集合体の緩和ダイナミクスの研究にも直接関わっており、今後の研究の発展が楽しみである。



受賞直後の写真

参考文献：1) R. H. Page, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4621.

A02 計画班の大西洋氏が日本表面科学会フェローに選出される

田原太平 (理化学研究所・A02 計画班)

A02 班計画研究の代表者である大西洋(神戸大院理)氏が(社)日本表面科学会のフェローに選出されました。フェローは学会を代表する会員として国際的リーダーシップを発揮することが期待されています。大西氏の走査プローブ顕微鏡と非線形分光を用いた金属酸化物表面の研究に関する卓越した業績が評価されたことを、特定領域研究の仲間として心よりお喜びしたいと思います。以下に大西氏の主な業績を説明します。

(1) 単結晶表面と吸着単分子層の作成と評価

大西氏はルチル型二酸化チタン $\text{TiO}_2(110)$ 面を原子レベルで平坦化しカルボン酸を解離吸着させて吸着単分子層を構築した。光電子分光と走査プローブ顕微鏡を用いて吸着層の組成と構造を確定したことによって、カルボン酸被覆 $\text{TiO}_2(110)$ 面は分子/金属酸化物界面の標準試料としての地位を確立した。この試料は酸化物表面を解析する新しい実験法や理論計算法の有効性を検証するために、世界中の研究者が利用している。

(2) 二分子表面反応中間体の走査トンネル顕微鏡観察

大西氏は単分子吸着層を構成するカルボン酸が、気相カルボン酸と入れ替わる表面反応を走査トンネル顕微鏡 (STM) で in-situ 観察した。表面に吸着しようとする分子と、吸着状態から追い出されつつある分子が作る二分子中間体を検出し 5 段階に構造が変化する過程を step-by-step に画像観察した (図 1)。固体表面の化学反応を STM 観察した例は多いが、この研究は二分子中間体を画像として捉えた唯一の例である。

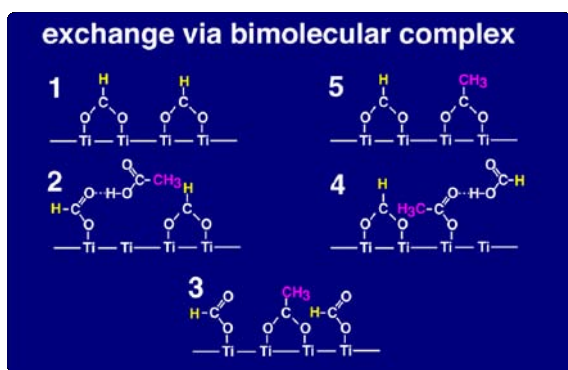


図 1 吸着カルボン酸の交換反応メカニズム。

(3) 光触媒反応の走査トンネル顕微鏡観察

TiO_2 に吸着したトリメチル酢酸を酸素ガス中で紫外光照射すると、光励起正孔がトリメチル酢酸に附着してこれを分解する光触媒反応が進行する。均一で稠密な単分子層を光触媒反応によって分解すると、分解が速やかに進む nm サイズのドメインと、反応が停滞するドメインが、自発的に相分離することを発見した。固体と気体に挟まれた光触媒表面は開放系である。吸着分子の面内分布が、光励起キャリアの供給と消費の速度に影響を与えることがドメイン生成の原因である。光励起キャリア・吸着分子・気相分子の三者が互いに影響を与えあうことで発現する特異な反応を素過程的に理解した成果である。

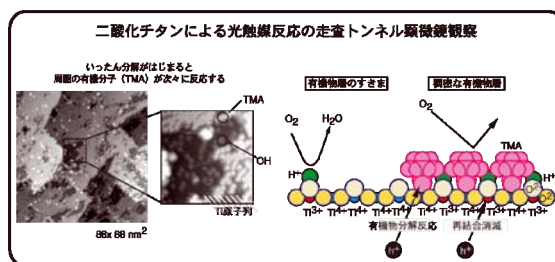


図 2 光触媒反応中にあられる吸着分子ドメイン。

(4) 原子間力顕微鏡による単一分子の化学分析

周波数変調型の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) は力学的表面計測手段として有望である。末端官能基が異なるカルボン酸を埋め込んだ単分子吸着層を利用して FM-AFM による単一分子化学分析を世界ではじめて実現した。本特定領域研究では、この手法を拡張して固液界面で表面構造と溶液構造を同時に計測する成果をあげつつある。

(5) 非線形振動分光法による TiO_2 表面の解析

振動分光は分子構造を解析する有力な実験手段であるが、金属表面の吸着分子に有効な反射赤外吸収法を金属酸化物に適用することは難しい。この困難を解決すべく、基板の組成によらず信号を与える和周波分光法に着目し、石橋孝章氏 (現 A02 班研究代表者) と協力してフェムト秒レーザー光源を利用した装置を製作し、実効感度を千倍以上向上させて、有機分子で修飾した TiO_2 表面の振動スペクトルを計測した。

Nature Chemistry 誌が疎水表面水分子の構造変化を紹介

山方 啓 (北大触媒・A02 公募班)

ニュースレター4月号で報告した疎水界面に親水性・疎水性イオンが接近する際の水分子の構造変化を調べた研究成果 (*J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1487-1491, 2010) が Nature Chemistry 誌 (先行電子版) の Research Highlights 欄で紹介されました。

Interfacial water: Disruptive influences : Article : Nature Chemistry - Mozilla Firefox

http://www.nature.com/nchem/reshigh/2010/0510/full/nchem.692.html

Full text access provided to Hokkaido University by Library

Journal home > Archive > Research Highlights > Full Text

Journal content

- Journal home
- Advance online publication
- Research Highlights
- Current issue
- Archive
- Focuses
- Press releases

Journal information

- Aims and scope
- About the editors
- Guide to authors
- Online submission
- Guide to referees
- Contact the journal
- Pricing
- Subscribe
- Help
- About this site
- Japanese site

NPG services

- Advertising
- work@npg
- Reprints and permissions
- For librarians

HPG resources

- chemistry@nature
- The Sceptical Chymist
- Nature News
- Nature
- Nature Biotechnology
- Nature Chemical Biology

Research Highlights

Nature Chemistry
Published online: 7 May 2010 | doi:10.1038/nchem.692

Subject Categories: [Physical chemistry](#) | [Surface chemistry](#)

Interfacial water: Disruptive influences
Gavin Armstrong

The structure of the interfacial water network near a hydrophobic surface is disrupted more by hydrophilic cations than hydrophobic ones.

The ubiquity of liquid water has resulted in a great effort to understand its complex and dynamic hydrogen-bonded structure. Focus has recently shifted to study how this intermolecular network is altered by solvated ions and interfaces because they play a direct role in many important aqueous biochemical processes. Now, [Akira Yamakata and Masatoshi Osawa from Hokkaido University, Japan](#), have investigated¹ the extent to which the structure of interfacial water at a hydrophobic surface changes when different cations are present.

They used a model hydrophobic surface of carbon monoxide molecules adsorbed on a platinum electrode and exposed it to perchlorate solutions containing different cations. The cations were drawn towards the negatively charged platinum surface and the resulting interfacial water structure was sonitized using infrared spectroscopy. They specifically examined infrared bands associated with 'free' OH bonds: those that do not form part of the water network but point towards the hydrophobic surface. At low electrode potentials the observed behaviour of hydrophilic cations (Na⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Me₄N⁺) was different to that of the hydrophobic cations (Et₄N⁺, Pr₄N⁺).

The hydrophilic cations caused a decrease in the number of free OH bonds (in comparison with a solution with no cations) suggesting that they replace water molecules at the interface, disrupting the interfacial structure. The hydrophobic cations, however, did not cause the same disruption. Yamakata and Osawa explain that water molecules in the primary hydration shell of a hydrophilic cation form directional hydrogen bonds that can interact strongly with a second hydration shell and consequently affect local water structure. The equivalent interactions for hydrophobic cations are too weak to have this effect.

Reference

1. Yamakata, A. & Osawa, M. Destruction of the water layer on a hydrophobic surface induced by the forced approach of hydrophilic and hydrophobic cations *J. Phys. Chem. Lett.* doi:10.1021/jr100424e (2010) | [Article](#)

© 2010 ACS

Subscribe to Nature Chemistry

This issue

- Table of contents
- Previous article

Article tools

- Send to a friend
- Export citation
- Export references
- Rights and permissions
- Order commercial reprints
- Save this link

Article navigation

- Reference

Search PubMed for

- Gavin Armstrong

naturejobs

- Analysis of Twist Oncogenic Properties in Vivo
Centre Léon Bérard
Lyon France
- Faculty Position
Indian Institute of Science Education and Research (IISER) Pune
Pune India
- More science jobs
- Post a job for free

ADVERTISEMENT

nature chemistry

完了