

業績紹介：偏光敏感線形・非線形分光による物理・化学吸着分子の配向分布

山口祥一 (理 研・A02計画研究分担者)
細井晴子 (東邦大・A02計画研究分担者)
田原太平 (理 研・A02計画研究代表者)

論文題目："Physisorption Gives Narrower Orientational Distribution than Chemisorption on a Glass Surface: A Polarization-Sensitive Linear and Nonlinear Optical Study"
著者：Shoichi Yamaguchi, Haruko Hosoi, Megumi Yamashita, Pratik Sen, and Tahei Tahara
雑誌巻号：J. Phys. Chem. Lett. 1, 2662 (2010)

固体表面に吸着した分子には異方性のある相互作用が働くため、分子の配向分布も何らかの異方性を有すると考えられる。そして、その相互作用の強さと配向分布の異方性には一定の関係があると予想される。つまり、相互作用が弱い極限ではランダム配向に近い幅の広い分布、逆に強い極限では幅の狭い分布になる、と直感的には予想することができる。しかし、このような予想は、これまで実験的に確認されたことは無かった。今回我々は、偏光敏感な線形・非線形光学測定によって、吸着分子の線形・非線形感受率テンソル成分を決定し、配向分布を得ることに成功した。その結果、直感的な予想に反して、相互作用が弱い方がより幅の狭い配向分布を与えることを見出した。

相互作用の強さがはつきり異なる2つの系として、図1のように同じ分子を同じガラスに物理吸着および化学吸着させた。物理吸着は、溶液をガラス表面に滴下・乾燥させただけで、分子はファンデルワールス力ないしは双極子-双極子相互作用によって表面に弱く吸着する。化学吸着では、予めガラス表面をチオール基修飾しておき、分子のマレイミド基とチオール基との選択的化学反应によって、分子は表面に強く吸着する。分子の表面密度は、どちらの吸着でも 0.3 nm^{-2} に制御し、分子間相互作用を無視できるようにした。

図2(a)は、第二高調波強度の入射偏光角依存性である。このデータを解析することによって、二次非線形光学感受率のテンソル成分を決定した。図2(b)は、線形反射強度差(吸着分子がある場合と無い場合の反射光強度の差)の入射偏光角依存性である。このデータを解析することによって、線形光学感受率のテンソル成分を決定した。これらの線形・非線形感受率の実験値は、分子の配向角 θ の平均値と標準偏差に対して、

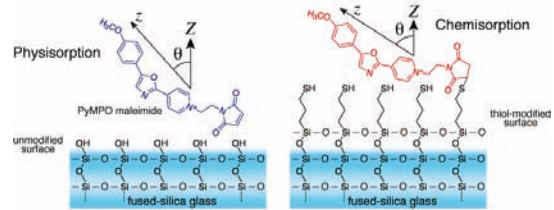


図1. 熔融石英ガラス表面に物理吸着(左)および化学吸着(右)した分子の模式図。分子の配向を表す θ は、分子の遷移双極子モーメントと表面法線のなす角である。

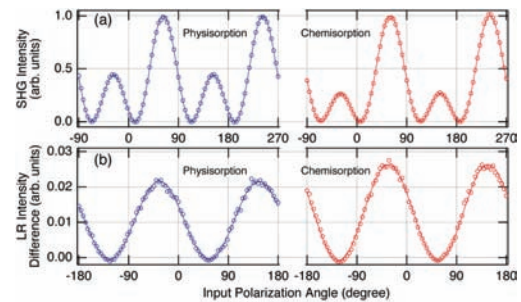


図2. 物理吸着(青)および化学吸着(赤)試料の第二高調波強度(a)と線形反射強度差(b)の偏光依存性。白抜き丸は実験データで、実線はフィッティングである。

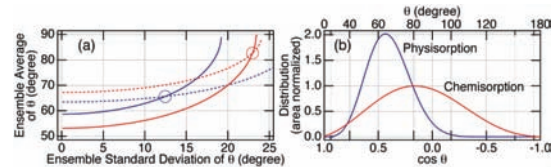


図3. (a) 偏光依存性の実験結果(図2)を再現する θ の平均(縦軸)と標準偏差(横軸)の関係。青、赤は物理、化学吸着。実線は第二高調波、点線は線形反射の結果から得られた。実線と点線の交点が配向分布を与える。(b) 物理吸着(青)および化学吸着(赤)試料の配向分布。

図3(a)のような関係を与える。例えば物理吸着試料の第二高調波の実験結果を再現する θ の平均値と標準偏差の組は、青い実線上の各点によって与えられる。同様に線形反射の結果は青い点線によって与えられる。従って、青い実線と点線の交点は2つの実験結果を再現する唯一の点で、これが物理吸着試料の配向分布を与える。赤線の化学吸着試料についても同様で、結果として図3(b)のような配向分布を得ることができる。相互作用の弱い物理吸着の方が、より幅の狭い配向分布を示している。共有結合によって分子を表面に強く吸着させても、配向分布は狭くならないことが分かった。

業績紹介：生体モデル膜界面における水の配向を決定

Jahur Alam Mondal (JSPS)

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: “Structure and Orientation of Water at Charged Lipid Monolayer / Water Interfaces Probed by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy”

著者: J. A. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara

雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10656–10657 (2010)

細胞膜を構成する脂質二重膜は生体の構造と機能に深くかかわっている。脂質膜/水界面は多様な生化学、生体反応が進行する特異な反応場であり、界面水分子はその重要な構成要素のひとつである。生体界面で進行する複雑な反応過程を正しく理解するためには、まず水を含めた界面の構造を分子レベルで理解する必要がある。しかしながら、現実には単純なモデル界面の構造でさえも分子レベルでの理解に到っていない。たとえば、Sovagoらは最大エントロピー法を用いた振動和周波(VSFG)スペクトルの解析から脂質膜/水界面における水の配向は、膜形成分子の電荷の有無や正負にかかわらず水素下向きであると結論したが(1)、NagataらはMDシミュレーションによって双性イオンの単分子膜と水の界面においてさえ水の配向は水素上向きであると結論している(2)。

我々はヘテロダイン検出 VSFG(HD-VSFG)を用いて帯電したヘッドグループをもつ脂質膜/水界面の水の構造を調べた。HD-VSFG 測定では $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルが直接得られるため、虚部($\text{Im}\chi^{(2)}$)の符号から界面分子の向きが直接決定できる(3)。また、 $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルはバルクの吸収スペクトル($\chi^{(1)}$ の虚部に対応)と直接比較できる界面電子スペクトルである。さらに本研究では分子間カップリングを除くために重水で薄めた軽水溶液を用いて、OH バンドを与える主な同位体を HOD 種にすることによって、より簡単な議論を可能とした(4)。

図 1(a)に空気/脂質膜/HOD 溶液界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す((Black) DPTAP、(Red) DOPEG、(Blue) DMPS)。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 OH バンドの

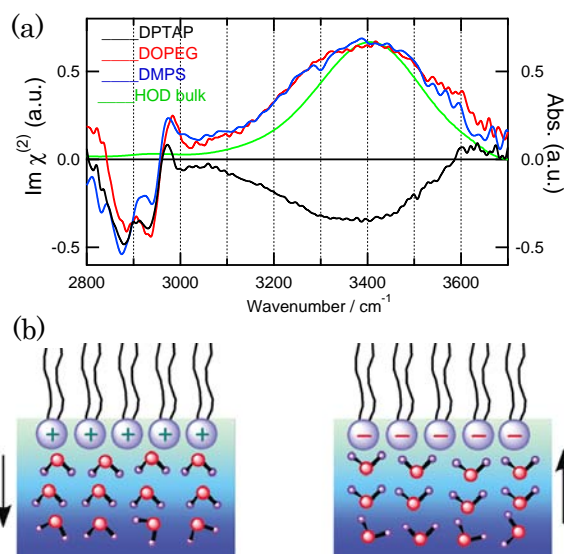


図1.(a)脂質膜/HOD溶液(15% H₂O/85% D₂O)と空気の界面における $\text{Im}\chi^{(2)}$ 。用いた脂質はそれぞれ(Black) DPTAP、(Red) DOPEG, and (Blue) DMPSである。 $\chi^{(2)}$ は全て水晶の $\chi^{(2)}$ で規格化してあり、表面圧は $\approx 30 \pm 3$ mN/mである。(Green) バルクHOD(15% H₂O/85% D₂O)の赤外吸収スペクトル。(b)脂質膜界面の模式図。

符号はそれぞれ正、負であり、ここから直接的に上向き、下向きの水の配向が決定された。即ち、負に帯電した膜界面における水の配向は水素上向きであり、正に帯電した場合は水素下向きである(図 1(b))。これは界面活性剤と水の界面と同様で、単純な静電気理論から予測されるとおりである。つまり、高密度に帯電した膜界面においては水の配向を決定しているのは正味電荷であり、親水部の化学構造は重要ではないことを意味している。さらに $\text{Im}\chi^{(2)}$ の形状から水素結合について3つの知見が得られた。(1) 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(a), Green)のものにかなり近い。(2) 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”と呼ばれるような特殊な水素結合は存在しない。(3) バンド幅はバルクの赤外吸収よりも有意に大きい。これは界面における不均一性幅の増大を示唆している。

引用文献

1. M. Sovago, E. Vartiainen, M. Bonn, *J. Phys. Chem. C* **113**, 6100 (2009).
2. Y. Nagata, S. Mukamel, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6434 (2010).
3. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
4. S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6867 (2010).

第 9 回ミニ公開シンポジウム 開催報告

楯 真一 (広島大院理・A03 班)

イオンチャネル KcsA を共通の対象とするミニ公開シンポジウムを瀬戸内海に浮かぶ小島である佐木島で開催した。「高次系分子科学」特定領域研究内での共同研究を促進する交流の場として始まったミニシンポジウムであるが、今年ですでに 3 回目となり恒例の会となった感がある。参加者については、毎回新たなメンバーが加わり、異なる実験手法によるイオンチャネル研究の可能性に関する報告や議論があり、特定領域研究の中でめざす新たな分子科学研究の展開に向けた足がかりを与える良い機会になっていると感じている。

今回は、特定領域研究の班員以外の参加者が 4 名あり、活発に研究発表・議論に加わってもらった。ここでは、この 4 名の方を紹介する。福井大学・老木教授は、班員である清水先生（フランスで実験遂行中のために今回は欠席）に代わってイオンチャネルの X 線一分子計測実験の進行状況について報告された。KcsA がどのように分子形態を変化させてイオン透過を制御するかという構造ダイナミクスの本質を最も鋭く明らかにすることができる方法であるが、変異体利用や試料条件を緻密に詰めて徐々に明快な構造変化・構造ダイナミクスの実態を明らかにできつつあるという報告であり、今後の研究の進展が多いに期待される。長年 KcsA の研究をされてきている老木先生からは、新たに KcsA 研究を開始する参加者を意識して、KcsA 研究の世界的な状況や、何が研究の核心となっているかなどを要領よく解説していただいた。常連の参加者にとっても、KcsA 研究の専門家から問題点を整理してもらえ新たに研究の方針を練り直す上で大変に有意義な講演であった。

京都大学・柳澤先生は、KcsA チャネルを向きをそろえてベシクルに再構成することができるという興味深い報告があった。今後さまざまな物理化学的な解析を進める上できわめて魅力的な試料が手にできるようになった。この試料を用いた共同研究が広がるのではないかと。

東北大学・鎌形先生はタンパク質のフォルディングダイナミクスを一分子蛍光観測によって研究されている。今回は、鎌形先生が開発を進めてきた新しい一分子蛍光観測装置の説明と共に変性タンパク質のダイ

ナミックスを解析した例を紹介された。この手法はイオンチャネルの構造揺らぎの解析にも応用できることが期待される。柳澤先生の試料調製技術を利用することで新たな研究の展開が期待できそうである。会場では、鎌形先生と柳澤先生が熱心に議論されていた。この研究会を通してまた新たな共同研究が始まることを期待する。

姫路獨協大学・岡村先生は磁場勾配 NMR を用いた脂質膜中の分子の動態の定量的な解析について報告された。 ^{19}F を観測核とする実験で膜中での拡散速度、膜に対する結合速度・解離速度を定量的に決定することが示され、KcsA あるいはその周辺も脂質分子のダイナミクスを観測するような新しい研究展開が可能だと思う。

このシンポジウムの常連のグループからは、共同研究の進捗が報告され、特定領域研究内での共同研究が着実に実を結びつつあることが実感された。



日常性を離れた快適な環境で議論を楽しもうと瀬戸内の小島の施設での研究会を企画したが、猛暑の影響で 8 月末というのに秋の気配はなく、蒸し暑い日であった。しかし、夜は満点の星空の下で懇親会をやり、高い湿度のためにたちまち湿気てしまうツマミとビールで大いに歓談できたのは大変に良かった。

今回のミニシンポジウムにおいても特定領域研究・総括班からは講師の旅費支援等のご援助をいただいた。おかげで、大変に有意義なシンポジウムを開くことができた。記して感謝したい。

A01 計画班の富宅喜代一教授が第 2 回分子科学会賞を受賞

石川春樹（神戸大院理・計画研究分担者）

平成 22 年 9 月 15 日開催の分子科学会総会において、A01 計画班代表者の神戸大学富宅喜代一教授が、「気相クラスター分光による構造と反応機構の分子科学の先導的研究」という研究業績が認められ、第 2 回（平成 22 年度）分子科学会賞を受賞されました。分子科学会賞は「分子科学研究分野において特に独創的で新たな研究領域の創成に結びつく質の高い研究成果をあげ、分子科学の発展に寄与したと認められる研究者」に贈られる賞であり、分子科学会最高の賞であります。富宅教授の気相クラスター研究分野における卓越した業績が評価されたことを心よりお喜びしたいと思います。以下に富宅教授の主な業績を説明します。

(1) 水銀と希ガスや二原子分子との間の気相錯体のレーザー分光

超音速自由噴流法を利用して、上記衝突錯体のレーザー分光研究を行い、二分子反応のポテンシャル曲面を直接捉えることに成功した。この結果、精密な分光情報と多重項間緩和過程の詳細が得られ、20 世紀初頭からのセル中の分光による原子間ポテンシャル研究に転機を与えた。

(2) 7-アザインドール二量体の励起状態プロトン移動反応の振動モード依存性

溶液中で重要な励起状態プロトン移動反応の機構を解明するために、上記二量体に着目し、反応で生成する互変異性体の作用スペクトルを測定した。この結果、反応がトンネル過程で進み、分子間の伸縮振動の励起により促進されることを見出した。この研究はプロトン移動反応の振動モード依存性を検証した初めての例である。この研究を契機として、最近でも九州大学の関谷グループを中心に研究が続けられ、反応の動力学的機構の理解が進むという影響を与えた。

(3) アンモニウムラジカル NH_4 の生成とクラスター内での特性

溶液中の水素原子移行を理解するため、 NH_3 クラスターの光解離による NH_4 の生成ダイナミクスとクラスター内での NH_4 の特性をレーザー分光法によって明らかにした。この成果が基になり、フェノール・ NH_3

クラスターに代表される水素結合ネットワーク内のプロトン移動過程や生体分子の水素原子移動反応に NH_4 が重要な中間体であることが明らかになった。

(4) 半導体 Si, Ge クラスターのイオン化エネルギーの決定と構造転移臨界サイズの発見

半導体クラスターの分子状から固体様の構造への転移を明らかにするために、シリコンやゲルマニウムクラスターを研究した。その結果、構造転移の臨界サイズを見出すとともに、サイズ毎にイオン化エネルギーを決定した。この値は、半導体クラスターの標準データとして現在世界中で広く引用されている。

(5) 金属原子イオン水和クラスターの光解離・光電子分光法による水溶液中の水和イオンの局所幾何構造・電子構造の決定と酸化反応・溶媒和電子生成反応の微視的機構の解明

電子や金属イオンの溶媒和過程の微視的な機構と動力学をクラスターの分光によって解明した。アルカリ土類イオンの光解離分光法によって、水和構造と電子構造、および酸化反応の機構を明らかにした。この報告をきっかけとして、溶媒和金属イオンの研究が国内外で進み、その分子論的な理解が深まった。さらに、アルカリ原子負イオンの溶媒和とクラスターの生成法を開発し、溶媒和電子の生成過程の微視的機構を光電子分光法により解明した。

皆様も御存知のように、富宅教授は本特定領域研究の研究課題の他、気体 NMR 分光法の開発など、現在も精力的に研究を進めておられます。



この写真は分子科学討論会事務局の大阪大学長澤裕氏よりご提供いただきました。

本領域評価委員増原宏先生が

水島ラマンレクチャーシップ並びに向井賞をご受賞

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

増原宏先生(本特定領域総括班評価委員)が水島ラマンレクチャーシップ並びに第21回平成22年度向井賞(財団法人東京応化科学技術振興財団)をご受賞された。

水島ラマンレクチャーシップ("Mizushima Raman Lecture Award of Chemical Research Society of India (CRSI)")はわが国の物理化学の権威・故水島三一郎先生(東京大学理学部教授)とラマン散乱の発見者・故チャンドラセカール・ラマン先生(物理学者、1930年アジアで初めてのノーベル賞受賞者)を記念する賞で、日本学術振興会(JSPS)とインド科学技術省(DST)の間の協定により両国の優れた物理化学者を表彰し、物理化学分野の発展協力を図る趣旨の賞である。



向井賞は、化学の領域における基礎研究または応用研究で、その研究が先駆的かつ独創的であり、成果が科学技術の振興に貢献することが期待されるものを対象として表彰する賞であり、増原先生は「レーザーを駆使した分子光科学の開拓的研究」としてご受賞された。受賞研究内容は、1960年代後半にレーザーを用いたナノ秒時間分解吸収分光法をいち早く開発し、世界的にも極めて早い時期にナノ・ピコ秒の化学と呼ばれる化学反応ダイナミクスの研究領域の開拓に貢献した事を始め、レーザーの持つ高いポテンシャルを活かし



た分子光科学の研究に一貫して取り組んでおり、新しく開発した分光・画像計測手法を駆使して新しいレーザー誘起現象の探索を行うと同時に、そのダイナミクスとメカニズムの解明を図ってきた事が高く評価されたものである。その先進的な研究が「ナノ物質の時間分解分光と光反応ダイナミクスの研究」「アブレーション新現象の発見解明とナノバイオのための新手法への応用」「集光レーザービームを駆使した光圧化学の開拓」という3つの業績としてまとめられ、科学技術の振興に貢献したとして評価されている。

いずれの賞も増原先生が新たな方法論の開拓により物理化学に独創的な領域をご開拓された事が評価されたものであり、本領域が「先端計測法の開拓による...」と副題を付け、方法論開拓の重要性を強調して来ただけに大変喜ばしく、改めてその重要性を確認するとともに増原先生の先進性を実感した次第である。ここに心よりお祝い申し上げます。