

業績紹介：温度制御した水和カルシウムイオンの光解離分光

石川春樹 (神戸大院理・計画研究分担者)
富宅喜代一 (神戸大院理・計画研究代表者)

論文題目: "Photodissociation spectroscopy of the temperature-controlled calcium ion"

著者: Haruki Ishikawa, Takumi Nakano, Toru Eguchi, Takuya Shibukawa, and Kiyokazu Fuke

雑誌巻号: *Chem. Phys. Lett.* **514**, 234-238 (2011)

金属イオンの微視的水和過程は非常に重要な問題であり、その分子論的理解のために気相クラスターを対象とした数多くの研究がなされてきた。近年の赤外分光法の発展により、多くの金属イオンの水和構造が明らかとなってきたが、さらに微視的水和過程の理解を深めるためには、その温度効果を調べる必要がある。気相クラスターは一般的にその生成過程が非平衡的であるため、温度・内部エネルギーの制御が困難であった。本研究では、微視的水和過程に対する温度効果の解明を目指し、その第一段階として広い温度範囲での制御が可能な温度可変 22 極イオントラップ分光装置の開発とそれを用いた水和カルシウムイオン $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の可視光解離スペクトルの測定を行った。

本研究で用いた温度可変イオントラップ分光装置は既報のもの[1, 2]に、レーザー蒸発法を用いたイオン源を組み込んだ。生成した $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ を質量選別した後、22 極イオントラップに導入し、数 ms から数十 ms 捕捉した。イオントラップ内には温度制御された He バッファーガスが満たされており、このバッファーガスとの多重衝突によりクラスターイオンの温度が制御される。温度制御の後、光解離レーザー光を照射し、生じたフラグメントイオンを質量選別し検出した。

図に本研究で得られた $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の $2^2\text{B}_1 - 1^2\text{A}_1$ 遷移 $0 - 0$ バンドの光解離スペクトルを示した。図中最上段のスペクトルはイオントラップの温度 (T_{Trap}) を 23 K に設定し、イオンを 5 ms 捕捉した条件で測定したものである。スペクトルには 3 つの K 回転構造バンドが現れているが、このバンドパターンは Duncan らが報告したジェット冷却条件のスペクトル[3]と同様で、イオンが十分に冷却されていることがわかる。トラップ温度を上げるとバンドがブロードになっていくことがわかる。これは、イオンの温度が上昇し、高い回転準位まで分布が広がったことを示している。実際

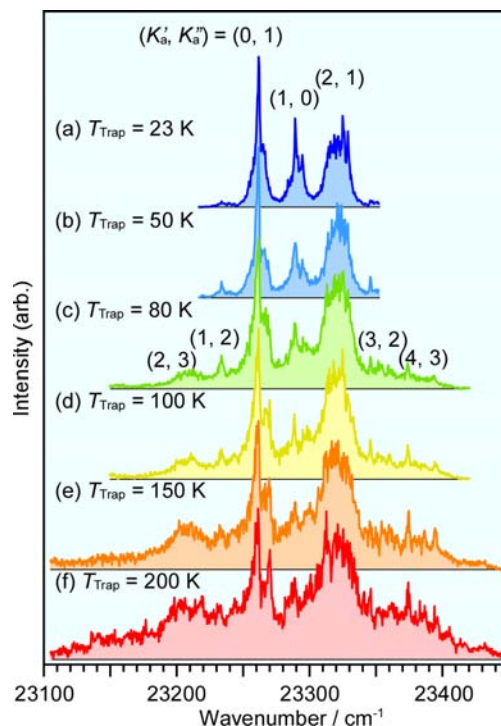


図 温度可変イオントラップ分光装置を用いて測定した $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の光解離スペクトル。測定時のトラップ温度及び K 回転構造の帰属は図中に示した通りである。

の $\text{Ca}^+(\text{H}_2\text{O})$ の温度はスペクトルの回転シミュレーションにより決定した。その結果、イオンの温度は $T_{\text{Trap}} = 23 \text{ K}$ の時 30 K で、他の場合はほぼ T_{Trap} 程度になっていることが確認された。 $T_{\text{Trap}} = 23 \text{ K}$ の場合は、イオンの捕捉に用いるラジオ波による加熱の効果と考えられる。また、シミュレーションにおいて電子励起状態における前期解離収率に回転準位依存性があることが見出された。これは解離がより低い電子状態を経由して起こるためと解釈された。

ここで報告した結果は 1 対 1 クラスターの結果ではあるが、金属イオンの微視的水和過程に対する温度効果を研究する上で、我々の装置・手法が有効であることを示している。

引用文献

- [1] A. Fujihara, N. Noguchi, Y. Yamada, H. Ishikawa, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009).
- [2] A. Fujihara, H. Matsumoto, Y. Shibata, H. Ishikawa, and K. Fuke, *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).
- [3] C. T. Scurlock, S. H. Pullins, J. E. Reddic, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **104**, 4591 (1996).

業績紹介：水表面の分子構造の統一的理解

二本柳聡史（理研）
山口祥一（理研・A02 計画研究分担者）
田原太平（理研・A02 計画研究代表者）
石山達也（東北大学）
森田明弘（東北大学・A02 計画研究分担者）

論文題目：“Unified Molecular View of Air/Water Interface Based on Experimental and Theoretical $\chi^{(2)}$ Spectra of Isotopically Diluted Water Surface”

著者：Satoshi Nihonyanagi, Tatsuya Ishiyama, Touk-kwan Lee, Shoichi Yamaguchi, Mischa Bonn, Akihiro Morita, and Tahei Tahara.

雑誌巻号：J. Am. Chem. Soc. 2011, **133**, 16875

水は地球上で普遍的に存在し、生命にとって最も重要な物質であるが、その表面がどのような構造になっているかについては未だに不明である。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)分光法は水の界面構造を研究する目的で広く用いられている。従来のホモダイナミクスによる VSFG では 2 次非線形感受率の 2 乗 ($|\chi^{(2)}|^2$) しか測定できなかったが、Shen らが開発した波長掃引型の位相敏感 VSFG¹ とわれわれが開発したマルチブレックス・ヘテロダイナミクス検出 VSFG² によって複素 $\chi^{(2)}$ そのものの計測が可能となり、バルクの赤外吸収スペクトル/ラマンスペクトルと直接比較することのできる界面の $\chi^{(2)}$ 虚部 ($\text{Im} \chi^{(2)}$) スペクトルが直接測定できるようになった。これにより VSFG から得られる情報の質は飛躍的に向上した。

以前の同位体希釈した水(HOD)に対する位相敏感 VSFG 分光法による研究で、気/水界面には何らかの強い水素結合をもつ構造が存在することが示唆されていた¹。Shen らはこの強い水素結合を“ice-like”構造に帰属したが、この強い水素結合を必ずしも氷と関連付ける必然性はない。実際、石山と森田は H₂O の MD シミュレーションに基づいて、気/水界面の最外層において強い水素結合を持つ水のペアが存在することを提案していた³。一方、Bonn らはホモダイナミクス VSFG 測定による研究で H₂O 界面の VSFG スペクトルの形状には分子内カップリングが強い影響を与えていることを指摘したが⁴、 $\text{Im} \chi^{(2)}$ にどの程度カップリングの影響が現れているかは不明であった。これらの疑問に答え論争を解決させるために、我々は HOD/空気界面のヘテロダイ

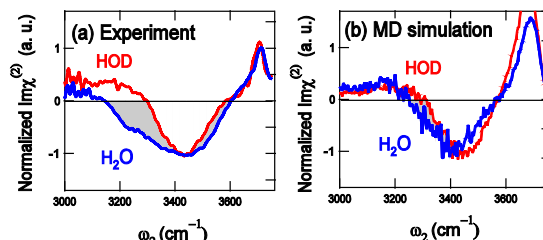


図 1. (a) 実験および(b)MD シミュレーションによる空気/水界面における $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトル。(青線)H₂O、(赤線)HOD(実験は H₂O: HOD: D₂O = 1:6:9、計算は H₂O: HOD: D₂O = 0:10:90 を用いた)。

ナミクス VSFG 測定と MD シミュレーションを実行し、両者を比較検討した。

実験で得られた HOD の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルは、低波数側に正のバンドを示し、過去の実験で観測された強い水素結合の存在が確認された。同時に、石山・森田モデルに基づく MD シミュレーションを用いて水表面の分子構造と $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルを計算し、実験と比較した。計算で得た HOD 表面の $\text{Im} \chi^{(2)}$ スペクトルは、実験で得たスペクトルとほぼ完全に一致し、このモデルに基づくシミュレーションが妥当であることが示された(図 1、赤線)。一方、実験の H₂O のスペクトル(青線)は HOD のそれに比べてかなり幅が広い(図 1(a)のグレーの部分)が、シミュレーションでは H₂O と HOD の間にそれほど際立った違いはない。この H₂O で見られる実験と計算の差異は、計算に正確に含まれていない非調和な振動カップリング、つまりフェルミ共鳴によるものと結論された。

この研究結果は、水表面に存在する強い水素結合は氷構造と無関係であり、最表面に存在する水分子のペアに起因すること強く示唆する。このことは、水表面において、界面による水素結合ネットワーク構造の切断を緩和するために水平方向の水素結合が増加するが、この強い水素結合は氷のような連続的ネットワーク構造には発展しないということを意味している。

参考文献

- (1) Tian, C. S.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Ishiyama, T.; Morita, A. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 244714.
- (4) Sovago, M.; et al. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 173901.

業績紹介：DNA 内過剰電子移動の直接観測

藤塚 守 (阪大産研・公募班 A02 研究代表者)

論文題目: "Direct Measurement of the Dynamics of Excess Electron Transfer through Consecutive Thymine Sequence in DNA"

著者: Man Jae Park, Mamoru Fujitsuka, Kiyohiko Kawai, and Tetsuro Majima

雑誌巻号: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 13520-13523 (2011).

DNA 内での電荷移動は、DNA 損傷や修復との関連およびナノテクノロジーへの応用の観点から広く研究されている。DNA 内電荷移動のうち正電荷移動であるホール移動に関しては、すでに電荷移動メカニズムや速度定数の塩基配列依存性などの詳細が明らかになりつつあるが、負電荷移動である過剰電子移動の速度定数などのダイナミクスはまだ明らかになっていない。我々は DNA に光増感電子供与体および電子受容体を修飾し、レーザーフラッシュホトリシスによる過渡吸収測定を行うことで DNA 内過剰電子移動の検討を行ってきた[1]。本論文では、光増感電子供与体としてチオフェン 4 量体誘導体(4T)、電子受容体としてジフェニルアセチレン誘導体(DPA)を修飾したダンベル型 DNA(Fig. 1)を合成し、サブピコ秒過渡吸収測定を行うことで DNA 内過剰電子移動について新たな知見を得たことを報告した。

蛍光強度測定より、4T の励起一重項状態は 4 種の核酸塩基のうちチミン(T)のみ還元することが確認された。フェムト秒レーザー(400 nm)でダンベル型 DNA の 4T を選択励起すると、励起直後に 4T の励起一重項状態($^14T^*$)が観測され、その減衰とともに 4T のラジカルカチオン($4T^{+\bullet}$)が観測されたことより(Fig. 2 (a), (b))、 $^14T^*$ より隣接する T への電子移動が確認された。その後、DPA のラジカルアニオン($DPA^{\bullet-}$)の生成が確認されたことより $4T^{+\bullet}$ -DNA- $DPA^{\bullet-}$ の生成が明らかになった。 $DPA^{\bullet-}$ の生成は $^14T^*$ から DPA の直接電子移動と、DNA の T 連続配列内の過剰電子移動の二つの電子移動過程に起因することが確認され、4T と DPA 間の距離依存性より、過剰電子の T 間のホッピング速度は $4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ と見積もられた。T 連続配列内過剰電子移動は、DNA の A または G 連続配列のホール移動速度より速いことが示された。また、得られた値は、有機半導体と同程度の電荷移動度であることが明らかになった。

以上の結果は、DNA に注入された過剰電子が極めて高速に移動することを始めて示したものであり、DNA の修復過程やナノワイヤーへの応用に関係した重要な情報と考えられる。

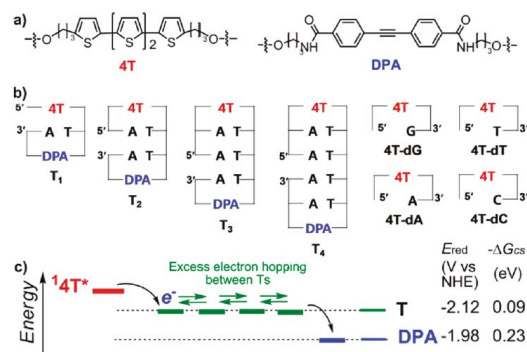


Figure 1. DNA 内過剰電子移動を検討した DNA 分子構造および DNA 内過剰電子移動のスキーム。

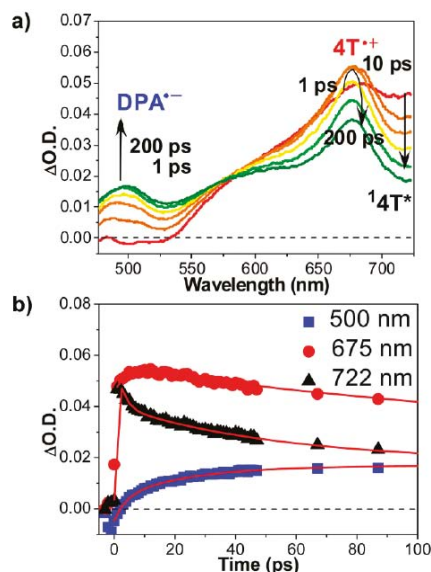


Figure 2. T_3 を 400 nm レーザーで励起により得られた過渡吸収スペクトルおよびタイムプロファイル。

引用文献

[1] K. Tainaka, M. Fujitsuka, T. Takada, K. Kawai, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **114**, 14657 (2010).

田原グループ・山口祥一氏が「2011堀場雅夫賞」を受賞

田原太平（理研・A02計画研究代表者）

田原グループ（A02班、計画研究）の研究分担者である山口祥一・理化学研究所専任研究員が、「新しい高感度非線形レーザー分光法の開発と界面分子構造研究への応用」という研究題目で「2011堀場雅夫賞」を受賞しました。堀場雅夫賞は、HORIBAグループが2003年に創設した、計測技術研究に従事する若手研究者を対象とした賞です。第8回にあたる今年の対象分野は、分析・計測技術に広く求められる超高感度化・超高速化を達成するための要素技術でした。山口氏の受賞業績の概要を以下に紹介します。

偶数次非線形分光による界面の分子科学研究は1980年代に始まったが、バルク凝縮相の研究に比べるとその進展は著しく遅れていた。それは、界面選択的非線形分光の技術的発展が、1990年代に一段落して停滞してしまったためである。山口氏は、理化学研究所・田原分子分光研究室に参加した2年後の2004年に界面科学の研究を新しく始め、超短パルスレーザー技術を駆使して多くの新しい界面選択的非線形分光法を開発してきた。まず最初に、界面の電子スペクトルを溶液の紫外・可視吸収スペクトルと同等の精度で測定することを初めて可能にした「電子和周波発生分光法」を開発した。そしてこの電子和周波発生分光法を基にして3つの新しい方法を次々に開発した。まず、界面分子のフェムト秒時間分解電子スペクトル測定を初めて実現した「時間分解電子和周波発生分光法」を開発した。

次に、両側に濃密な媒体がある界面、いわゆる“埋もれた界面”の振動スペクトル測定を可能にした「四次非線形ラマン分光法」を実現した。また、現在最も精力を注いでいる、界面分子の二次的非線形感受率($\chi^{(2)}$)そのもののスペクトル測定を可能にした「ヘテロダイナミック検出電子・振動和周波発生分光法」を報告した。

山口氏が開発した界面選択的非線形分光はいずれも高いポテンシャルを持つが、中でもヘテロダイナミック検出電子・振動和周波発生分光法は重要である。従来から行われている和周波発生分光法では、複素数量である $\chi^{(2)}$ の絶対値の二乗の情報しか得られない。それに対してヘテロダイナミック検出電子・振動和周波発生分光法では、光の干渉を利用して光電場の位相を決定し、これによって $\chi^{(2)}$ の実部と虚部のスペクトルを分離して測定することができる。これは、通常紫外・可視・赤外吸収スペクトルと直接比較できる界面のスペクトルが得られるようになったことを意味する。また、 $\chi^{(2)}$ は界面分子の密度に比例する量であるので、この分光法によって紫外・可視・赤外吸収スペクトルと同様の高感度な定量分析が界面に対して可能になった。実際に山口氏は、水界面での酸塩基平衡のスペクトル分析を紫外・可視吸収法と同等のレベルで行なうことに成功している。

山口氏の受賞は、氏の傑出した業績をたたえるのみではなく今後への高い期待を示すもので、苦楽を共にして研究を行ってきた私からも心からお祝いを申し上げます。

堀場製作所は17日、分析計測技術の研究者を奨励する「2011堀場雅夫賞」の授賞式を京都市左京区の京都大芝蘭会館で開いた。

同賞は2003年創設。8回目の選考テーマは「電磁波（近赤外・X線）を用いた分析・計測技術の超高感度化・超高速化」で、理化学研究所の山口祥一専任研究員（43）、産業技術総合研究所の伊藤民武主任研究員（40）、名古屋大工学部准教授の渡慶次学准教授（40）の3人が受賞した。特別賞はフランス国立科学研究所のヨアン・ルピオ研究員（36）に贈った。4人の講演に続き、授賞式で堀場厚社長は「受賞者の励ましになり、さらなる発展、活躍をされるよう祈ります」とあいさつ。堀場雅夫最高顧問がトロフィーと副賞（3年間で計150万円、特別賞は初年のみ30万円）を手渡し、独自の研究をたたえた。

（上野正俊）

独創的研究 4氏たたえ

左京で堀場雅夫賞授賞式



堀場最高顧問（左）からトロフィーを受け取る受賞者たち（京都市左京区・京都大芝蘭会館）

2011年10月18日 京都新聞朝刊 37（社会3）面。

高次系分子科学で実現した実験－理論の共同研究成果が新聞に掲載される

A02班の田原グループ（実験）と森田グループ（理論）の共同研究の成果が日刊工業新聞に掲載されました。

日刊工業新聞 2011年 9月 29日



日経産業新聞 2011年 9月 30日

