

第 2 回合同班会議 報告

関谷 博 (九大院理・総括班)

本特定領域研究の第 2 回合同班会議が、平成 19 年 11 月 29 日 (木) ~ 30 日 (金) 日本 3 大松原の一つである虹の松原に隣接している唐津ロイヤルホテル (佐賀県唐津市) で開催された。本合同班会議は、平成 19 年度に発足した特定領域研究の計画班員および分担者が研究構想または研究成果を発表して討論を行い、それぞれの班員の研究について理解を深めるとともに、班間および班内共同研究を促進させることを目的として開催された。本会議には、研究者と大学院生を合わせて 63 名が参加した。研究構想発表は口頭講演で 6 件、ポスター講演で 14 件、成果発表はポスター講演で 31 件行われた。

29 日の会議は、午後 1 時 20 分から開催された。最初に、藤井正明領域代表から、本特定領域研究の全体についての講演が行われ、どのような考えで申請に至ったか、領域全体としてどのような研究を目指すかについて詳しい説明がなされた。次に、レーザーアブレーションに関する講演が 2 件行われた。A01 班の栗津邦男氏は、低エネルギーフォトンによるイオン化が非破壊・非接触な生体分子の計測法として極めて有効である例を示し、そのメカニズムの解明と生体組織の修飾・代謝計測手法の確立のための研究構想について紹介した。A02 班の藤野竜也氏は、シクロデキストリン内に包摂させたマトリックス分子を用いて MALDI 質量分析を行うことにより、マトリックス分子関連のピークの抑制やプロトン型のイオンのみを選択的に生成させることに効果があることを示した。引き続き、A03 班の藤芳暁氏は、タンパク質の準安定構造を調査するために開発した単一分子分光装置の特徴と光合成アンテナ複合体の研究結果について紹介した後、タンパク質の構造ゆらぎと機能解明に関する研究構想について説明した。休憩をはさみ、各班に分かれて班員の紹介と共同研究の提案が行われた。この後、再度全員が集まり、A01-A03 班の班長である関谷博氏、田原太平氏、水谷泰久氏がそれぞれの班で提案された共同研究課題について紹介した。

夕食で新鮮な鳥賊料理を存分に味わった後、20 時からポスター講演が行われた。予定した 2 時間のポスター講演時間が過ぎても、白熱した討論がポスター会

場内やホテルロビーのあちこちで行われ、ポスター会場の電気が消えたとき、時計の短針は 12 時を回っていた。

第 2 日の口頭講演は午前 9 時から開始された。A01 班の富宅喜代一氏は、気相溶媒と金属イオンの温度可変装置の概略図を示し、開発された装置を溶液反応や生体反応で重要な溶媒のゆらぎの問題をクラスター研究の立場からどのようにアプローチするかについて具体例をあげながら説明した。A02 班の石橋孝章氏は、赤外光を用いた和周波発生 (SFG) 分光の特徴と生体分子界面への応用について説明した後、核酸塩基やアミノ酸を固定した膜やタンパク質や DNA などの生体高分子膜の界面選択的計測に関する研究構想を紹介した。A03 班の熊崎茂一氏は、光合成膜タンパク質間相互作用と膜形態変化を時空間で追跡する 3 次元超解像顕微分光法に関する講演を行った。本講演では、蛍光顕微鏡の奥行分解能の改善と多面的分光機能寄与、既存ラインスキャン蛍光スペクトルの改良などの装置開発および単細胞生物のチラコイド膜研究や植物葉緑体のチラコイド膜研究と色素体分化の研究に関する構想が紹介された。会議の最後に、前日に各班長から紹介された多数の班内および班間共同研究課題を分類、整理して紹介した。

上記の様に、第 2 回合同班会議は、将来を担う若手研究者や大学院生の多数の参加のもとに、熱気に溢れた研究交流が行われ、所期の目的は達成されたと思われる。本会議を契機に共同研究が促進されることを期待したい。最後に、第 2 回合同班会議の開催、進行を手伝っていただいた九大関谷研究室のスタッフと大学院生のみなさんにお礼を申し上げる。



業績紹介：フェノール・アンモニアクラスターの水素原子移動反応ダイナミクスをピコ秒時間分解分光法で解明

石内俊一 (東工大資源研・計画研究分担者)
酒井 誠 (東工大資源研・計画研究分担者)
藤井正明 (東工大資源研・計画研究代表者)

論文題目："Hydrogen transfer dynamics in a photoexcited phenol / ammonia (1:3) cluster studied by picoseconds time-resolved UV-IR-UV ion dip spectroscopy"

著者：Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai, Kota Daigoku, Kenro Hashimoto, Masaaki Fujii

雑誌巻号：J. Chem. Phys. **127**, 234303 (2007)

フェノール・アンモニアクラスターは励起状態プロトン移動反応 (ESPT) のモデル系として研究されてきた系である。しかし、2000 年にパリ南大の C. Jouvet らがプロトン移動ではなく水素原子移動ではないかと言い出し[1]、さらに我々のグループによって実験的に証明されるに至り [2]、励起状態水素原子移動反応 (ESHT) を起こす系として新たな脚光を浴びている。ESHT は $\pi\pi^*$ 状態と OH 基や NH 基の核間距離に対して解離的な $\pi\sigma^*$ 状態との擬交差で説明されている。フェノール・アンモニアクラスターでは、アンモニアとの水素結合により $\pi\sigma^*$ 状態が安定化し、 S_1 状態の零振動準位からも ESHT が起こる。フェノールモノマーでは $\pi\sigma^*$ 状態がより高エネルギー側に存在し、5 eV 程度の紫外光で励起する事により水素原子ラジカルとフェノキシラジカルが生成する [3, 4]。

本研究では、ESHT 発見のきっかけとなったフェノール・アンモニア(1:3)クラスター (PhOH-(NH₃)₃) を取り上げ、ピコ秒時間分解 UV-IR-UV イオンディップ分光法を用いて、ESHT とそれに続く反応生成物の異性化反応のダイナミクスの詳細を明らかにした。

図 a に S_1 に励起した PhOH-(NH₃)₃ から生成した水素原子付加アンモニアクラスターラジカル NH₄(NH₃)₂ の電子スペクトルを示す。7000 ~ 13000 cm⁻¹ の広い範囲で吸収が観測され、これは N 原子上の余剰電子の 3s-3p Rydberg 遷移に帰属される。理論計算によると、NH₄(NH₃)₂ には最安定構造の NH₃-NH₄-NH₃ (3-4-3) と、NH₄-NH₃-NH₃ (4-3-3) の 2 つの異性体が予測され、それぞれの垂直遷移エネルギーは、3-4-3 では ~7000 cm⁻¹、4-3-3 では ~10000 cm⁻¹ と計算された (図中 ↓)。

そこで、NH₄(NH₃)₂ の電子遷移をプローブとして

PhOH-(NH₃)₃ の ESHT 反応生成物の立ち上がりを測定した (図 b,c)。一見して明らかなように、低エネルギー側と高エネルギー側で異なる時間発展を示しており、それぞれは異なる化学種の電子遷移に由来している事が分かった。これは理論計算の予想を裏付ける結果であり、計算結果との対応から、b が 3-4-3 の生成速度に、c が 4-3-3 の生成速度に対応していると結論した。これによると準安定構造 4-3-3 の方が最安定構造 3-4-3 より速く生成している事になるが、ESHT 前の構造が OH 基と 3 個の NH₃ による環状構造である事から、端の NH₃ に H 原子が移動し、まず 4-3-3 が生成した後、これが 3-4-3 に異性化したと考えると合理的に説明できる。実際にそのようなモデルで実験結果をよく再現でき、解析の結果、PhOH-(NH₃)₃ を S_1 に励起後 24 ps で 4-3-3 が生成し、さらに 6 ps で 3-4-3 に異性化する (逆反応は 9 ps) 事が分かった。

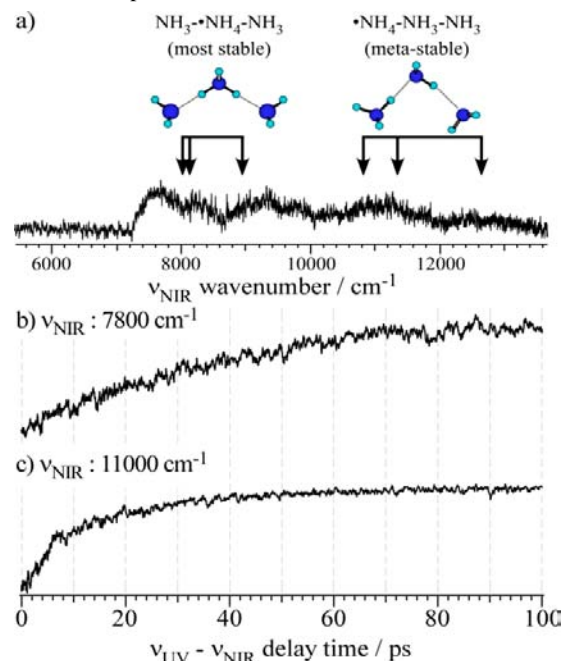


図 ESHT によって生成した NH₄(NH₃)₂ の電子スペクトル(a)と近赤外吸収の時間発展(b,c)

引用文献

- [1] G. A. Pino et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 893 (2000).
[2] S. Ishiuchi et. al., *Chem. Phys. Lett.* **322**, 27 (2000).
[3] M. N. R. Ashfold et. al., *Science* **312**, 1637 (2006).
[4] C. M. Tseng et. al., *J. Chem. Phys.* **121**, 2459 (2004).

第 2 回 日本分光学会赤外ラマン分光部会シンポジウム 開催報告

水谷泰久 (阪大院理・計画研究代表者)

第 2 回日本分光学会赤外ラマン分光部会シンポジウム「分子振動を利用した生体分子科学研究」が、平成 19 年 12 月 6 日 (木) に、大阪大学豊中キャンパス基礎工学部国際棟シグマホール (豊中市待兼山町 1-3) で開催された。本シンポジウムでは、分子振動を使って生体分子の構造、性質を調べる研究をしておられる方、分子振動を使って生体分子を制御する研究をしておられる方に集まっただき、それぞれのユニークな研究をご紹介いただくこと、また、今後「分子振動」を生体分子の研究にどのように活かすことができるかという可能性についても議論することを狙いとして企画されたものである。シンポジウムでの討論内容が、本特定領域の内容と深く関連するほか、講演者に栗津邦男氏 (計画研究代表者)、水野操氏 (計画研究分担者) が含まれていることから、このニュースレターで内容を紹介する次第である。

水野操氏 (阪大院理) は、時間分解共鳴ラマン分光法を用いた、タンパク質のダイナミクス研究について講演を行った。最初に、共鳴ラマン分光法の特徴を活かしたタンパク質の部位特異的観測について解説した。ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光装置の詳細を紹介したのち、光センサータンパク質、イエロープロテイン (PYP) について最近の研究成果を述べた。

原田義規氏 (京都府立医大) は、ラマン顕微鏡を用いた、生細胞のイメージング研究について講演を行った。高速共焦点ラマン分光顕微システムによる、ヒト乳癌細胞株などの無染色観測の結果を報告した。抗癌剤のラマンバンドをイメージング観測することによって、細胞内の局在化や細胞内代謝を調べることが可能であることを示した。

神取秀樹氏 (名工大院工) は、赤外分光法によるロドプシンの構造-機能相関研究の成果を紹介した。まず、ロドプシンの生理的機能を解説した後、溶媒である水による妨害を抑えて、赤外スペクトル測定を行う工夫について述べた。この工夫によって、タンパク質内に水素結合した水分子を観測できることを示した。機能する際の、水分子の水素結合変化を調べ、タンパク質内に強く水素結合した水分子が存在することと、タンパク質がプロトン機能を持つことに非常に良い相

関があることを指摘した。

味戸克裕氏 (NTT マイクロシステムインテグレーション研) は、テラヘルツ分光法を用いた生体分子の構造化学研究について講演を行った。テラヘルツ分光法に関するイントロダクションの後、時間領域分光法の装置について紹介が行われた。次に、糖の結晶、システインの結晶に関してテラヘルツスペクトルを詳しく述べた。テラヘルツスペクトルに観測された成分を、分子間モードと分子内モードに区別するために、ポーラスシリカを用いた実験が紹介された。

福岡隆夫氏 (Archilys Research & Planning) は、表面増強ラマン散乱 (SERS) 測定に利用する貴金属ナノ粒子集合体開発について最新の研究成果を紹介した。まず、SERS 強度の励起波長依存性を集合体構造と関連付けて議論し、SERS の発現機構を議論した。次に開発された貴金属ナノ粒子集合体が高い安定性を持つことを示し、SERS 活性の定量的な比較に使えるなど、実用性に富むことを強調した。

栗津邦男氏 (阪大院工) は、中赤外光を利用した、細胞内分子の計測と制御に関して講演を行った。まず、自由電子レーザーの中赤外マイクロ秒パルスによって、粥状動脈硬化内膜に蓄積するコレステロールエステルを選択的に分解可能であることを示すデータを紹介した後、差周波発生による小型ナノ秒中赤外パルス光源を用いても同様の選択的分解が可能であることを示した。次に、赤外分光法を用いた組織前駆細胞の分化定量法開発に関しても言及し、リン酸カルシウム由来の 1032 cm^{-1} の赤外バンド強度が分化過程評価のよい指標になることを指摘した。

講演の後には、阪大基礎工学研究科の荒木研究室、理学研究科の水谷研究室の実験室見学会が行われた。参加者は 1 時間ほどかけて、両研究室の先進的な計測装置を見学した。シンポジウムの参加者は 55 名で、その内訳は、大学から 38 名、国立研究所から 4 名、企業から 13 名であった。

いずれの講演も、本シンポジウムのテーマのとおり、分子振動が生体分子科学研究のキーとなることを実感させるものであり、今後のさらなる発展に期待を抱かせるものばかりであった。最後に、ご講演いただいた講師の方々、ご協力いただいた皆様方、特に部会幹事の橋本守氏に深く感謝する。