



公募班を迎えるにあたって

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

本特定領域研究も 4 月からいよいよ 2 年目となり、待望の公募班の皆様をお迎えすることが出来ました。新たに 34 グループが加わり、計画班 13 グループと合わせて 47 グループで「高次系分子科学」領域を推進する事になります。大変多くの方々が「高次系分子科学」にご興味をお持ち頂き、感謝しております。

公募班の課題・氏名・所属は右の通りです。平均年齢 45 才が示すように計画班に比較的中堅・若手メンバーが多いためか、公募班も新進気鋭の若手が多く含まれている様に思います。「高次系分子科学」は新たな分子科学領域ですので、これを長期にわたって研究発展させる方たちと共に推進できることはうれしい限りです。研究課題と手段もこれで大きく広がりました。比較的少数だった理論家も増え、また、中性子散乱、エックス線、近接場顕微鏡、そして様々な生体分子へのアプローチなどを包括し、一段と幅広く総合的に高次系分子科学に取り組めるメンバーが集まったと思います。

昨年 10 月の公開シンポジウムにおける公募研究の説明では、新しい計測手法・理論により高次系分子科学へ挑戦する気概を有する方や異なる分野の研究者間の共同研究計画を立案し、これを推進できる方を歓迎することを述べました。今回、この方針に沿った方々にご参加頂けることになりました。本特定領域研究では、ご自分の専門分野だけに閉じることなく、従来交流の少なかった気相クラスター、界面(凝集相、超高速)、生体分子の研究者が互いに交流して新しい成果が生まれることを大いに期待しております。本特定の 47 のグループが相互に理解し、忌憚なく討論できる機会を早急に設ける予定です。そして我々が構想したように方法論、試料、問題意識を共有して領域を推進したいと願っております。昨年度、そしてこれから半年間の研究成果は本年 11 月 10~11 日に大阪大学にて予定されております公開シンポジウムで報告させていただきます。

なにとぞ今後とも、ご指導・ご協力を賜りますようお願い申し上げます。

領域代表 藤井正明

公募研究リスト

A01 班

- 振動ダイナミックスの新しい理論と水素結合系への応用 (八木清、東大院・助教)
- 生体機能分子の非分解イオン化のための無機ナノ構造体 LDI 基板の設計と構築 (米澤徹、東大院・准教授)
- 酸化還元反応のマトリックス単離 (赤井伸行、東工大院・助教)
- 機能性有機分子の低次元 π 電子ナノネットワーク構造の生成と評価 (三井正明、静大・准教授)
- 孤立ナノ空間に形成された水クラスターの水素結合ダイナミクス解析 (古谷祐詞、名工大院・助教)
- 超音速分子線レーザー分光による包接化合物の分子取り込み機構の解明 (江幡孝之、広大院・教授)
- 生体分子クラスターの衝突反応に関する研究 (野々瀬真司、横市大院・准教授)
- レーザー脱離法を用いた生体分子高次系の気相孤立化 (三枝洋之、横市大院・教授)
- 量子ゆらぎと熱ゆらぎを考慮した高次系生体分子クラスターの分子論的解明 (立川仁典、横市大院・教授)
- 交差ジェット-赤外分光による巨大サイズ水クラスターの水素結合と揺らぎの研究 (松本剛昭、兵庫県立大院・助教)
- 非線形コヒーレント分光による分子間相互作用の精密決定 (大島康裕、分子研・教授)

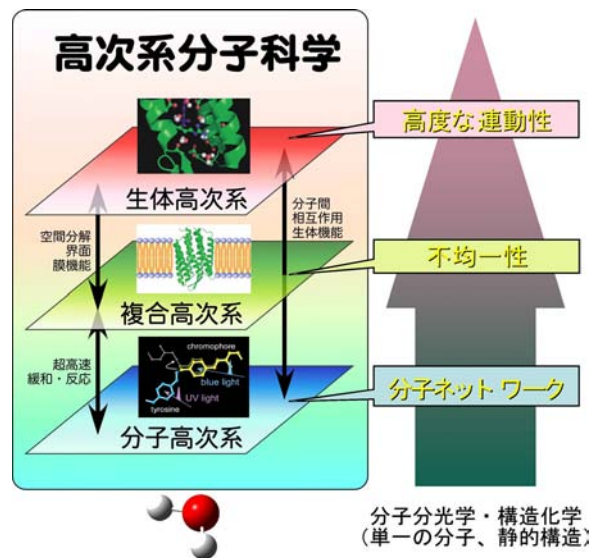
A02 班

- 走査プローブ顕微鏡と蛍光送還分光法による生細胞海面の分子ダイナミックスの研究 (岡嶋孝治、北大院・准教授)
- 固液界面における準束縛溶媒分子の配向緩和ダイナミクス (山方啓、北大院・助教)
- 分子シミュレーションに基づく和周波発生の理論の深化 (森田明弘、東北大院・教授)

- 近赤外光励起ピコ秒時間分解ラマン分光法による機能性分子・高分子・生体分子の研究
(坂本章、埼玉大院・准教授)
- 光エネルギー変換機能をもつタンパク質超分子複合体の電極域での組織化と機能解析
(南後守、名工大院・教授)
- 近接場光学顕微鏡による表面・界面における単一高・分子鎖の構造とダイナミクス
(青木裕之、京大院・准教授)
- 時間分解蛍光・中性子小角散乱法を用いた膜脂質ダイナミクスの制御メカニズムの解明
(中野実、京大院・准教授)
- 高分子鎖内光誘起超高速過程の解明
(藤塚守、阪大院・准教授)
- 新奇 2 次元赤外分光法による複雑分子高次系での構造ゆらぎの実時間計測
(太田薫、神戸大院・助教)
- 二中心複合分子系の高次光機能の解明
(浅野素子、首都大院・准教授)
- 界面機能の単一分子分光とフェムト秒近赤外分光による研究 (玉井尚登、関西学院大・教授)
- 時間分解共鳴ラマン分光法による二原子酸素添加酵素の構造ダイナミクス
(城宜嗣、理研・主任研究員)
- 共焦点レイリー散乱相関顕微分光装置の開発と神経細胞群の動的イメージングへの応用
(宇和田貴之、奈良先端大院・研究員)

A03 班

- ヒトガレクチン 1 の糖結合アロステリック効果の解析 (平松弘嗣、東北大院・助教)
- 実空間と逆空間で探る生体分子の集団運動と局所運動の相関 (城地保昌、東大・助教)
- エックス線 1 分子計測によるイオンチャンネル開閉ダイナミクスの研究
(清水啓史、福大・助教)
- 膜蛋白質の機能変換から観る機能-構造変化の関連性と分子論的理解 (須藤雄気、名大院・助教)
- 低温および時間分解赤外分光によるロドプシンの構造変化の研究 (神取秀樹、名工大院・教授)
- 蛋白質内水素結合ネットワークの直接観測
(片岡幹雄、奈良先端大院・教授)
- NMR による蛋白質構造の協調的内部運動と機能制御相関解析 (楯真一、広大院・教授)
- In-Cell NMR を用いた生細胞内蛋白質の物性・動態解析法の開発 (伊藤隆、首都大院・教授)
- オルガネラ内タンパク質の分子科学
(小倉尚志、兵庫県立大院・教授)
- 蛋白質の運動と連動する水と水のコヒーレントな集団運動の探索
(中迫雅由、慶應義塾大・教授)



業績紹介：液体界面の超高速ダイナミクスを観測する新しい非線形分光法

関口健太郎 (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: "Femtosecond time-resolved electronic sum-frequency generation spectroscopy: A new method to investigate ultrafast dynamics at liquid interfaces"

著者: Kentaro Sekiguchi, Shoichi Yamaguchi, Tahei Tahara

雑誌巻号: *Journal of Chemical Physics* **128**, 114715 (2008)

液体界面における分子のダイナミクスはバルク溶液中のものとは大きく異なることが予想され、大気化学や生物物理との関連でも最近注目を集めている。

従来、界面における分子ダイナミクスの研究には 2 次の非線形レーザー分光法が適用されてきた。特に時間分解 SHG 法は分子の電子遷移に共鳴するプローブ光を用いた高感度な分光法であり、これを用いて界面分子の溶媒とダイナミクス等について研究が報告されている。しかしこの手法は通常観測波長を固定して用いられるためにスペクトル情報を持たず、情報量が著しく限られていた。

我々はこれまでブロードバンドの白色光と CCD を用いて、界面分子の電子スペクトルを高感度で測定するマルチプレクス和周波分光法を開発してきたが[1]、本研究ではこれを時間分解測定に拡張し界面分子の過渡電子スペクトルを得ることを目的とした。ダイアグラムを図 1 に示す。

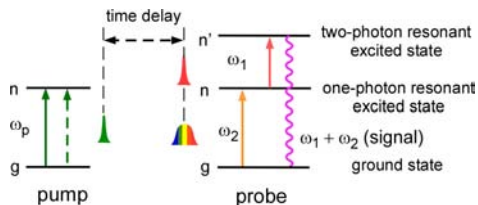


図 1 フェムト秒マルチプレクス和周波分光法 (TR-ESFG 分光法) のダイアグラム

ポンプ光 (ω_p) とプローブ光 (ω_1 800 nm, ω_2 540 – 1200 nm) の間の遅延をコントロールし、界面で発生する和周波 ($\omega_1 + \omega_2$) をポリクロメータと CCD で検出する。ポンプ光 on と off の場合の信号強度の差を取り、さらに得られたスペクトルを水晶の標準スペクトルで規格化して $\Delta\chi^{(2)2}$ スペクトルを得る。今回は空気/水界面の

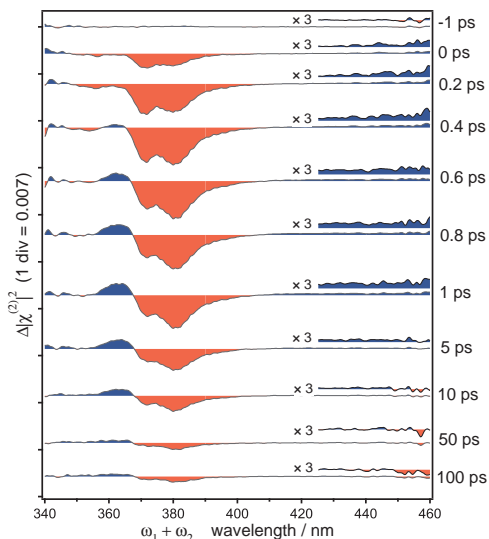


図 2 空気/水界面のローダミン 800 の TR-ESFG スペクトル。ポンプ光の波長は 690 nm。

ローダミン 800 (R800) について測定を行った。得られたスペクトルを図 2 に示す。マルチプレクス和周波検出によってノイズの少ないスペクトルが得られ、界面分子由来の電子スペクトル変化を捉えることに初めて成功した。時間分解能は 400 fs (FWHM)であった。感受率の時間変化として指数関数を仮定した解析によれば、スペクトルの時間変化は 0.32 ps, 6.4 ps, 0.85 ns の 3 つの成分で記述することが出来た。R800 はバルクおよび界面でダイマーを形成しており、バルク水溶液中では励起状態のダイマーとモノマーの寿命がそれぞれ 3.0 ps, 0.73 ns であると分かっている[2]。これと比較することにより、我々は界面においてダイマー励起状態の寿命が 0.32 ps である事、モノマー励起状態の寿命が 0.85 ns である事、およびモノマー励起状態の緩和過程に対して、界面でしか見られない 6.4 ps で表されるダイナミクスがある事を見出した。

これまでバルク溶液中のダイナミクスに対して過渡吸収測定を用いて行われてきた研究と同レベルの研究が、TR-ESFG 分光法によって初めて液体界面のダイナミクスについても実現できるようになった。

引用文献

- [1] S.Yamaguchi and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19079 (2004).; S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **125**, 194711 (2006). [2] K. Sekiguchi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **110**, 2601 (2006).

タンパク質の構造変化の実時間観測： 単一タンパク質分光により熱活性型とトンネル効果を見分ける

松下 道雄 (東工大院理工・A03 計画研究代表)
藤芳 暁 (東工大院理工・A03 計画研究分担)
南後 守 (名工大院工・A02 公募研究代表)

論文題目: "How Deep Is the Potential Well Confining a Protein in a Specific Conformation? A Single-Molecule Study on Temperature Dependence of Conformational Change between 5 and 18 K"

著者: Hiroyuki Oikawa, Satoru Fujiyoshi, Takehisa Dewa, Mamoru Nango, and Michio Matsushita

雑誌巻号: *Journal of the American Chemical Society (Communication)* **130**, 4580 - 4581 (2008)

生理条件下、タンパク質は自発的な構造変化を繰り返しながら生理機能を呈している。生理機能を理解する上で、自発的な構造変化の研究が重要であることは非常に古くから指摘されているが、現在でも実験的に観測が困難である。このような問題に対して、液体ヘリウム温度での単一分子分光を用いれば、自発的な構造変化を電子吸収波数の不連続な変化(スペクトル拡散と呼ばれる)として単一分子レベルで実時間観測できる[1]。しかし、スペクトル拡散を引き起こす構造変化の実体はよく分かっていなかった。そこで、我々は単一タンパク質のスペクトル拡散の温度依存性を観測することで、自発的な構造変化が二つに分類できることを示した。一つはタンパク質の熱活性型の構造変化であり、もう一つはトンネル効果によるプロトン移動である。

試料には紅色細菌(*Rhodospseudomonas acidophila*)の光合成色素タンパク質複合体である LH2 (Light Harvesting 2 complex)を用いた。LH2 には、波長 800 nm 付近の B800 と呼ばれる吸収バンドを形成している 9 個のバクテリオクロフィル *a* (BChl *a*)が存在する。液体ヘリウム温度では吸収の線幅が数 cm^{-1} 程度に細くなり、個々の BChl *a* の吸収線が分離して観測されることから、タンパク質構造のプローブとして BChl *a* を用いた。サンプルの温度は温度可変の恒温槽(Oxford, Optistat SXM)によって、5 から 18 K まで変化させた。

図 1a に温度 5 K における単一 LH2 の発光励起スペクトルの時間依存性を示す。また、参考のために図 1a の時間平均を図 1b に示す。縦軸は相対的な測定時刻、

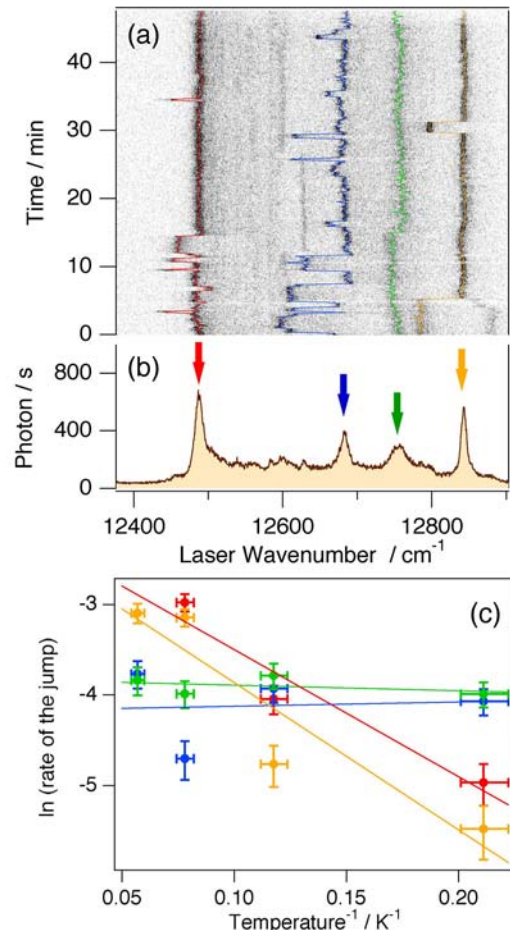


図 1. (a) 温度 5 K における単一光合成色素タンパク質複合体(LH2)の発光励起スペクトルの時間依存性. 各時間における吸収中心波数を 4 色の実線で表した. (b) a の時間平均. (c) a で実線で表した 4 つの吸収線に現れた構造変化の頻度を温度の逆数で表したもの. このアレニウスプロットから、赤と黄は約 100 J/mol の活性化エネルギーを示すのに対して、青と緑は活性化エネルギーが測定誤差以下であることが分かった. 後者はトンネル効果によるプロトン移動と考えられる.

横軸は励起レーザーの周波数であり、図の縦方向に伸びる黒いラインのそれぞれが個々の BChl *a* の吸収に対応する。比較的強度の強い 4 個の BChl *a* の吸収線に対してローレンツ関数でフィティングを行ない、得られた中心波数を 4 色のラインで示す。時間平均(図 1b)を見ると、それぞれの BChl *a* の吸収波数は矢印で示し



た付近にあるものの、図 1a のように線幅よりも大きな変化が頻繁に起こっていることが分かる。同一の LH2 を温度 9、13、18 K でも追跡し、同様の測定を各温度で行った。

線幅と同程度の 5 cm^{-1} 以上のスペクトル変化の頻度を周囲の温度に対してプロットしたものを図 1c に示す。4 色のデータはそれぞれ図 1a の同じ色のラインに対応する。図 1c から、赤と黄で示したスペクトル変化の頻度は温度に依存し、活性化エネルギーに換算すると 100 J/mol になる。これに対して、青と緑の活性化エネルギーは測定誤差以下であった。しかし、変化の頻度は同オーダーであり、図 1a を見ると一回の変化量が 50 cm^{-1} 以上を越える変化の頻度は青のラインが最も多い。これらの結果から青と緑のスペクトル拡散がトンネル効果による BChl *a* 周辺のプロトン移動に由来すると判断した。

本研究は A03 計画班の松下道雄のグループと A02 公募班の南後守のグループとの共同研究によって得られた成果である。

引用文献

- [1] A.M. Oijen, M. Ketelaars, J. Köhler, T.J. Aartsma, and J. Schmidt, *Science* **285** 400 - 402 (1999)

加納英明氏が平成 19 年度日本化学会進歩賞および 光科学技術研究振興財団表彰を受ける

水谷泰久 (阪大院理・A03 班班長)

加納英明氏 (A03 班、計画研究代表者) が、「白色レーザーを用いた分子分光イメージング法の開発と生細胞の *in vivo* 分子レベル追跡 (Development of a Molecular Spectroscopic Imaging Method Using a White Laser Source and *In vivo* Molecular-level Pursuit of a Living Cell)」に関する業績で、平成 19 年度日本化学会進歩賞を受賞された。また、財団法人光科学技術研究振興財団からも、光科学に関する基礎的研究で、その内容が独創的であるとして、表彰を受けた。これらはいずれも、加納氏がこの数年エネルギーを注ぎ込んでこられた、**coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS)** 顕微分光法に関する研究の成果が評価されたものである。本特定領域研究の仲間として、また同じくラマン分光を主たる手法として研究している者として、心からお祝いを申し上げたい。

生きた細胞中で起きる動的な生命現象を、分子レベルかつリアルタイムで追跡することは、分子科学・生命科学双方における究極の目標の一つである。このような興味から、生細胞内で機能する分子の動的な振る舞いを研究する手法が開発され、実用化されている。この中でも、ラマン分光法は、生きた細胞内で、分子空間分布やそのダイナミクスを、非染色・非侵襲・非破壊で観測することのできる、非常に強力な方法である。加納氏は、CARS 過程と呼ばれる、微弱なラマン散乱光を増強する非線形光学過程を、白色レーザーという新しい光源を用いることで高効率に実現した。そして、これによって、分子性結晶から生細胞まで、様々な系を振動コントラストにより分子レベルで可視化することのできる、まったく新しい顕微分光法を開発した。この開発により、対象を各々の振動モードに基づいて“色分け”することを可能とする、“分子分光イメージング”という新しい分野を切り拓いた。この手法は、生細胞を含む生体試料から先端材料、医用材料まで、マイクロメートルサイズの試料一般に適用可能であり、

一連の研究成果は国内外で注目され、高い評価を受けている。

日本化学会進歩賞に対する受賞講演は、日本化学会春季年会 (立教大学) において、平成 20 年 3 月 27 日に行われた。受賞講演では、CARS 顕微分光法の原理、特徴について説明された後、サクラ花粉、毛髪、酵母生細胞などについての研究成果が紹介された。他のイメージング手法との比較では、スペクトルを測定することの強みを強調された。さらに、新しい展開として、化石の分子分光イメージングについての研究成果も紹介された。現在のところ、グラファイトのラマンスペクトルが得られているのみで、生命の痕跡に由来するようなものはまだ見つかっていないとのことであったが、今後の研究の発展が大変楽しみである。最後に、観測領域の長波長化、装置の小型化、コストダウンについての展望に関しても言及された。得られたスペクトル、イメージのデータひとつひとつを丁寧に説明され、講演時間の間聴衆の興味を引き付け続ける、加納氏らしい講演であった。

新規の分光手法と装置で、新しい分子科学の問題に切り込んでいく加納氏の姿は、さわやかさと頼もしさを感じさせる。今後のますますのご活躍を期待したい。



日本化学会授賞式での加納英明氏 (右)