

第 6 回ミニ公開シンポジウム

「表面・界面を観る非線形分光の新しい展開」報告

山口祥一 (理研・A02 班)

本特定領域研究の第 6 回ミニ公開シンポジウムが、平成 21 年 3 月 23 日 (月)・24 日 (火) に、理化学研究所の鈴木梅太郎記念ホール (埼玉県和光市) で開催された。本シンポジウムは、本特定領域研究、SFG 研究会、理化学研究所が合同して企画・主催し、日本化学会の共催、日本表面科学会の協賛を得て行われた。

最初に、田原太平 A02 班班長がシンポジウムの趣旨説明を行った。続いての最初のセッションでは、まず SFG 研究会代表で名古屋大の大内幸雄氏が、振動と周波発生 (VSFG) 分光によるイオン液体の界面の研究成果を紹介した。北海道大の魚崎浩平氏は、高分子や金属など応用上重要な固体と水の界面を VSFG によって研究した結果を紹介した。東北大の森田明弘氏は、MD シミュレーションによる理論的研究と VSFG による実験的研究の相性の良さに言及して、界面での化学平衡やフェルミ共鳴の古典論による取り扱いについて議論を深めた。理研の山口祥一は、VSFG および電子と周波発生 (ESFG) のヘテロダイン検出法の原理と、そのタンパク質のトポロジー決定などへの応用について述べた。京都大の渡邊一也氏は、ヘテロダイン検出 VSFG の超高真空中吸着種への適用の取り組みなどを紹介した。初日最後のセッションでは、分子研の平田文男氏がタンパク質の分子認識についての理論的研究を紹介した。福井大の清水啓史氏は、カリウムイオンチャンネルが開閉する様子を 1 分子レベルで動画計測する新しい X 線回折法を紹介した。その後場所を移して意見交換会が開かれ、そこでも参加者の間で熱い議論が続けられた。

翌日最初のセッションでは、まず北陸先端大の水谷五郎氏が VSFG の顕微鏡の開発と応用を紹介した。東工大の岩本光正氏は、第二高調波発生 (SHG) を利用して有機デバイスでのキャリアの挙動や分子配列を評価する方法について述べた。広島大の石橋孝章氏は、キラル分子を高感度検出する VSFG の実験結果を示し理論的な議論を行った。神戸大の大西洋氏は、四次コヒーレントラマン分光の開発とその埋もれた界面への

の応用を紹介した。昼食後のポスターセッションでは、主に招待講演者の研究室の若手研究者によるポスター発表が 15 件あり、研究の詳細について議論を深めた。最後のセッションでは、まず北海道大の山方啓氏が電極界面の水の構造を VSFG などによって研究した成果を報告した。東工大の恩田健氏は、酸化物質表面の水のダイナミクスの研究を紹介した。産総研の宮前孝行氏は、VSFG の可視光波長を可変とした装置でナノチューブなどを測定した結果を紹介した。

シンポジウムのプログラムは以下の通りであった。
(http://www.res.titech.ac.jp/~kiso/koujikei/symposium/sympo_20090323.html に要旨集の PDF ファイルあり)

プログラム

3/23	13:05 - 13:15	開会挨拶	田原太平 (理研)
	13:15 - 13:45	大内幸雄 (名大)	
	13:45 - 14:15	魚崎浩平 (北大)	
	14:15 - 14:45	森田明弘 (東北大)	
	15:10 - 15:40	山口祥一 (理研)	
	15:40 - 16:10	渡邊一也 (京大)	
	16:35 - 17:05	平田文男 (分子研)	
	17:05 - 17:35	清水啓史 (福井大)	
	18:00 - 20:00	意見交換会	
3/24	9:15 - 9:45	水谷五郎 (北陸先端大)	
	9:45 - 10:15	岩本光正 (東工大)	
	10:40 - 11:10	石橋孝章 (広島大)	
	11:10 - 11:40	大西洋 (神戸大)	
	12:50 - 14:20	ポスターセッション	
	14:40 - 14:50	山方啓 (北大)	
	14:50 - 15:20	恩田健 (東工大)	
	15:20 - 15:50	宮前孝行 (産総研)	

シンポジウムにはアカデミアの研究者、企業の研究者、大学院生、合わせて 55 名の参加があった。シンポジウムの準備をお手伝いいただいた高次系事務局の皆さん、快く座長を引き受けて下さった特定領域関係者の皆さん、開催と進行に協力してくれた理研・田原分子分光研究室の皆さんに深く感謝する。

業績紹介：表面の清浄なナノ粒子を用いた SALDI-TOF-MS における
脱離イオン化の金属依存性
～効率のよい SALDI-MS をめざす～

米澤 徹（北大院工・公募班 A01 研究代表者）

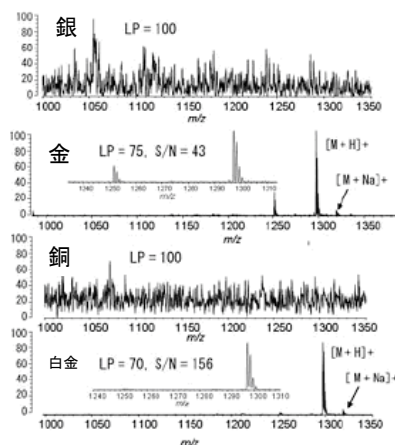
論文題目：Detailed Investigation on the Possibility of Nanoparticles of Various Metal Elements for Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry

著者：Tetsu Yonezawa,* Hideya Kawasaki, Akira Tarui, Takehiro Watanabe, Ryuichi Arakawa, Toshihiro Shimada, Fumitaka Mafuné

雑誌巻号：Analytical Sciences, 25(3), 339-346 (2009).

我々のグループでは、「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」というタイトルで本特定領域研究に参加し、研究をすすめている。レーザー脱離イオン化法は、TOF 管とあわせて使用することで比較的高分子量物質の質量分析に不可欠な手法となっており、特に、レーザーエネルギーを熱エネルギーに変える、有機マトリクスの存在によって MALDI (マトリクス支援 LDI) 法として非常に重用されている。一方で、MALDI-MS では、マトリクスに対しては LDI となるため、マトリクスの分解ピークがスペクトル上に現われてしまうほか、Sweet Spot 現象とよばれる、いわゆる感度の位置依存性が大きくでてくることが知られている。そこで、我々は、金属ナノ粒子に着目し、それを塗布した基板を LDI-MS 用サンプル基板とすることとした。この手法を表面支援 LDI (SALDI) と呼ぶ。特に、表面のナノレベルのラフネスが脱離・イオン化に有効に働くと考えられることから、ナノ粒子の形状について検討したところ、球状の場合よりも、特異形状を持たせた場合が高いイオン化特性を示すことが見出されている。[1]

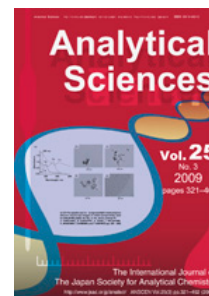
しかしながら、金属種によるイオン化特性の検討はそれほど詳しく行われていない。そこで我々は、表面が清浄なナノ粒子の製法として知られるレーザーアビュレーション法を用いて、金、銀、銅、白金の 4 種金属のナノ粒子を作製し、それを用いた SALDI-MS 用基板を作製、脱離イオン化特性について検討した。



対象物質をアンジオテンシン I として観測したところ、UV レーザー (337 nm) による脱離イオン化の場合においては、金および白金が高い脱離・イオン化特性を示すことが見出された。一方で、銀および銅ナノ粒子は上手くアンジオテンシン I を脱離・イオン化することができなかった。この原因について考察したところ、金属各種の熱伝導率の違いが影響しているものと考えられた。その場合、半導体ナノ粒子による脱離・イオン化が可能なのも説明できる。

今後は、こうした視点から、本研究をさらに進めて生きたいと考えている。

この研究は、Analytical Sciences 第巻号に掲載され、同号の Hot Article に選択されると同時に、図が表紙に掲載された。



[引用文献]

[1] H. Kawasaki, T. Yonezawa, T. Watanabe, and R. Arakawa, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 16278 (2007).

業績紹介：真空紫外光イオン化検出振動分光法開発による気相クラスターの振動分光

松田欣之 (東北大院理・計画研究分担者)
藤井朱鳥 (東北大院理・計画研究代表者)
論文題目: "Vibrational spectroscopy of size-selected neutral and cationic clusters combined with vacuum-ultraviolet one-photon ionization detection"
著者: Yoshiyuki Matsuda, Naohiko Mikami, and Asuka Fujii
雑誌巻号: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (perspective), **11**, 1279-1290 (2009)

気相クラスターの構造解析や分子間相互作用の研究においては、振動スペクトルが分子間構造や分子間相互作用を敏感に反映するため、振動分光がもっとも重要な研究手法の一つとなってきた。しかしながら、従来の紫外光と赤外光の二重共鳴に基づく分光法は、紫外域に適当な発色団を持たない中性クラスターには適用できないという問題を抱えていた。

我々はこの問題を克服するため、真空紫外(VUV)一光子イオン化検出に基づく三種のサイズ選別振動分光法を開発した。VUV 光イオン化は、共鳴多光子イオン化で必要であった中間状態を必要としない。またイオン化しきい値付近のエネルギーの VUV 光を用いることで、分子やクラスターをソフトにイオン化できる。

図 1(a)に、開発した中性クラスターについての真空紫外光イオン化検出赤外(IR)分光法の励起スキームを示す。この分光法では VUV 光イオン化で生成したクラスター正イオンの信号を質量分析計でモニターする。VUV 光より時間的に先に IR 光を入射し波長掃引する。赤外遷移で誘起される振動前期解離によるイオン信号強度の減少を観測することにより、中性クラスターのサイズ選別赤外スペクトルを観測することが可能である。この分光法は、原理的にあらゆる中性クラスターに適用可能である。

この方法により、これまで観測が不可能であったアンモニアクラスターやホルムアミドの水和クラスターのサイズ選別赤外スペクトルの観測に成功し、新規分光法の原理を実証すると共に、これらのクラスターの構造を決定した。

さらに図 1(b)のスキームに示される、誘導ラマン過程を VUV 光イオン化によって観測する誘導ラマン・VUV 光イオン化分光法を開発し、気相孤立系のメタノール分子とメタノールクラスターのサイズ選別ラマン

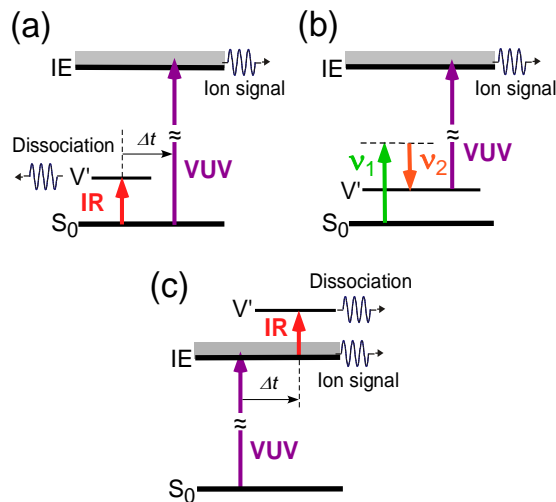


図 1 真空紫外光イオン化検出振動分光法の励起スキーム

スペクトルの観測に成功した。

図 1(c)に示すように IR 光の入射を VUV 光より遅延させることにより、VUV 光イオン化で生成されたクラスター正イオンの赤外解離分光が可能になる。プロトン性分子のプロトン付加していないクラスター正イオンなどの不安定イオンは通常のイオン化法では生成せず、構造解析に有効である振動分光学的研究例がなかった。VUV 一光子を用いたソフトイオン化はこれらの不安定イオン生成に非常に有効である。図 1(c)のスキームにより、アンモニアやメタノールなどのクラスター正イオンの赤外スペクトルの観測に成功した。赤外スペクトルの帰属や量子化学計算に基づく基準振動計算により、アンモニアやメタノールのクラスター正イオンが、図 2 に示すプロトン移動型の構造を形成することがわかった。このように、プロトン性分子のクラスター正イオンのクラスター構造を実験的にはじめて示した。

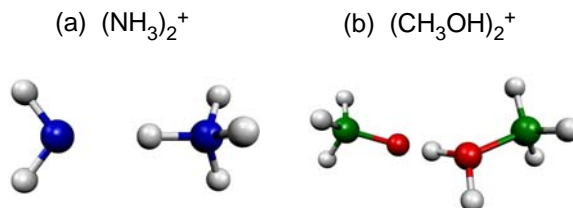


図 2 (a)アンモニア、(b)メタノール二量体正イオンの構造

業績紹介：グアニンヌクレオシドの糖を含む高次水和構造の解明

三枝洋之（横浜市立大院・生命ナノシステム科学
公募研究代表者）

論文題目：“IR-UV double resonance spectroscopy of the hydrated clusters of guanosine and 9-methylguanine: Evidence for hydration structures involving the sugar group”

著者：Hiroyuki Saigusa, Shu-hei Urashima, and Hiroya Asami

雑誌巻号：J. Phys. Chem. A, **113**, 3455-3462 (2009)

RNA は DNA に比べ 2'-OH 基に水素結合するだけで多数の水分子を結合するから、DNA 以上に構造が硬い”（ヴォート “基礎生化学”）とされている。本研究では、このような核酸塩基の水和構造を分子論的な観点から考察するために、独自に開発したレーザー脱離超音速分子線法によりグアニンヌクレオシド（グアノシン、Gs）の水和クラスターを生成した。更に、赤外-紫外 2 重共鳴分光法と量子化学計算を用いて、塩基や糖を含む高次水和構造が存在することを示した。

我々はこれまで、Gs と 2'-デオキシングアノシン(2'-dGs)

の電子スペクトルを比較することで、Gs の 2 水和物には特異的水和構造があると推定した。本研究では、Gs の 1 水和と 2 水和物の赤外スペクトルを測定しその微細構造を検討した。図 2 に、電子スペクトルで分離された 3 つの Gs 1 水和物の赤外スペクトルと量子化学計算により決定された構造を示す。

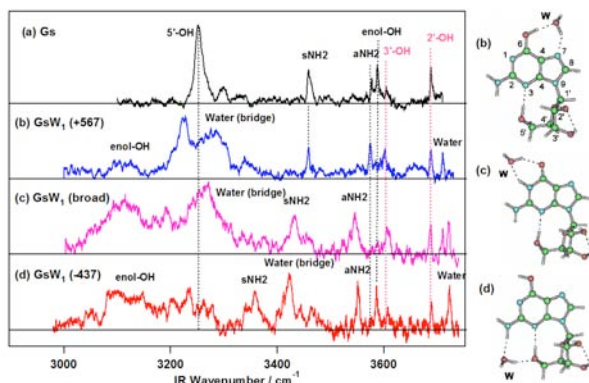


図 2. Gs 1 水和物の赤外スペクトルと構造(b, c, d).

3 つの異性体(b), (c), (d)のスペクトルに観測される 2'-OH, 3'-OH 基の OH 伸縮振動数は無水和物のスペクトル(a)と同じであることから、これらの基は水和に関与していないことがわかる。また、いずれの異性体も単体(a)と同様、5'-OH が N3 原子に内部水素結合している。また異性体(d)は、糖の 5'-OH、塩基の NH₂ 基と N3 原子が水素結合した環状構造で、糖がない 9-メチルグアニンでは存在しない。

一方、図 3 に示した 2 水和物の赤外スペクトルは 1 水和物に比べてブロードで、電子スペクトルで分離できない異性体がいくつか存在することが示唆される。特に 2'-OH, 3'-OH 基による強度が減少していることから、この 2 つの OH 基の関与した水和構造であると推測される。そこで量子化学計算を行ったところ、(a)と(b)のような Gs に特有の 2 水和構造が安定であることがわかった。(a)の構造では、3'-OH と 5'-OH の間に水 2 量体が架橋し、更に 2'-OH が 3'-OH に結合し、塩基も含めた水素結合ネットワーク（水和殻）が形成されている。図 2 に示した 1 水和物の場合は、3'-OH の水素が 2'-OH の酸素原子に水素結合しているが、(a)の 2 水和構造では逆に 2'-OH の水素が 3'-OH の酸素に結合し、水素結合の”スイッチング”が起こっている。また (b)は 2'-OH と 5'-OH が水 2 量体により架橋した構造で、3'-OH が 2'-OH に水素結合することでネットワーク構造が安定化されている。この他に 1 水和物(c)に相当する 2 水和構造も安定であることを考慮すると、図 3 のスペクトルを解釈できる。

2'-dGs の場合このような水素結合ネットワークは形成できないため、塩基に水和した 2 水和構造の方が安定となるが、最近の実験結果（発表予定）はこれを裏付けている。

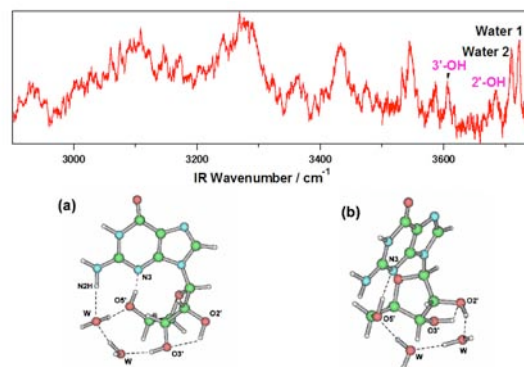


図 3. Gs2 水和物の赤外スペクトルと水和殻構造(a, b).

米澤徹氏らの研究成果が Analytical Sciences 誌の Hot Article に採用され、 図が表紙に掲載される

米澤徹氏 (A01 班、公募研究) らによる表面支援LDI (SALDI) 質量分析に関する研究成果が、Analytical Sciences 第 25 巻 3 号に掲載され、同号の Hot Article に選択されると同時に、図が表紙に掲載されました。



石内俊一氏が平成 20 年度日本化学会進歩賞を受賞

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

石内俊一氏 (A01 班、研究分担者) が平成 20 年度日本化学会進歩賞を受賞した。本特定領域メンバーとして、また共同研究者として心からお祝い申し上げる。日本化学会進歩賞は現日本化学会発足後に制定され、今回で 58 回目となる。37 歳未満の者を対象とし、若手に対する賞としては最も良く知られたものの一つである。本特定領域からは昨年の加納英明氏 (A03 班、計画研究代表者) に続き 2 年連続の受賞であり、次世代分子科学の開拓を目指す本領域としても嬉しいニュースである。

石内氏の受賞は「反応追跡のためのレーザー多重共鳴分光法の開発と新規クラスター内反応の研究」(Development of Multi Resonance Laser Spectroscopy for Tracing Reactions and Study on New Reactions in Clusters) に関する業績に対して与えられた。分子クラスターは定まった数の分子を真空中に取り出した分子集合体である。水素結合、分散力など分子間力で出来上がった分子クラスターは溶液など凝集相の一部を取り出したマイクロな液滴、固体と考えられる状態である。化学反応の研究を分子クラスターで行うと、反応に関係する分子数も配向も特定できる。分子論的に反応機構を解明するのに最適な、いわば理想的な反応ビーカーと見なす事が出来る。しかし、従来のクラスター内反応の研究は主として発光や質量スペクトルで生成物を検出して議論するものが多く、クラスターの利点である「構造を特定した化学反応の観測と解明」には程遠いものであった。石内氏はこの原因を構造化学に立脚して反応過程を追跡できる観測手段の欠如にあると着目し、赤外線波長可変レーザーを含む 3 台以上のレーザーを同時に用いる精緻なレーザー多重共鳴分光法を開発してこの問題を解決した。すなわち、振動分光とクラスター化学反応研究を融合させた研究である。この方法により、水素結合ネットワークで極めて重要な新規水素移動反応の解明、イオン化誘起サイトスイッチング反応の研究など新たな化学反応メカニズムの解明に成功し、その独創性が評価された。

進歩賞に対する受賞講演は平成 21 年 3 月 27 日、日本化学会春季年会 (日本大学理工学部船橋キャンパ

ス) にて行われた。講演では化学反応研究に対するクラスターの意義、構造に立脚した反応研究とその方法論が論じられ、続いて代表的な業績である励起状態水素移動反応とイオン化誘起サイトスイッチング反応の研究が紹介された。この 2 つの業績は本ニュースレター第 4 号 (2008 年 1 月号) と第 2 号 (2007 年 11 月号) に代表論文の業績が紹介されているので簡単に述べる。従来、有機酸は光励起に伴い酸性度が高くなると考えられ、光励起によるプロトン放出 (励起状態プロトン移動反応) が盛んに研究されてきた。フェノール・アンモニアクラスター $\text{PhOH} \cdot (\text{NH}_3)_n$ もその代表的な酸・塩基対のクラスターであるが、石内氏は開発した UV-IR-UV 分光法を適用して反応生成物の赤外・近赤外スペクトルの測定に成功し、酸であるにも関わらず OH 結合が中性ラジカル開裂する新反応の存在を赤外スペクトルから初めて実証した。現在では有機酸水素結合体の光化学反応では必ずこのラジカル開裂が考慮される様になり、光化学反応のパラダイムシフトの例として世界的にその重要性が高く評価されている。後者のイオン化誘起サイトスイッチング反応の研究はフェノール・希ガスクラスターに対する多重共鳴赤外分光の成果であり、イオン化に伴い溶媒 (希ガス) が分散力結合サイト (ベンゼン環) から水素結合サイト (OH 基) にスイッチングすることをピコ秒時間分解赤外スペクトルなどから初めて観測に成功したものであり、世界の研究者を驚嘆させた成果である。これらは新たな方法論の力を良く示す成果であり、また分子の運動性、分子システムとしての機能を素過程として理解しようとする時の強力な手段である。

石内氏はこれに満足する事無く、高機能な生体関連分子の蒸発法として超臨界流体ジェット法というさらに新たな方法を編み出しており、その意欲は頼もしい限りである。今後の益々のご活躍を期待したい。



日本化学会授賞式での石内氏 (右)