

第 10 回 ミニ公開シンポジウム 開催報告

橋本健朗 (首都大学東京・A01 班 計画分担)

第 10 回 ミニ公開シンポジウムが平成 22 年 9 月 4 日(土)、首都大学東京南大沢キャンパス国際交流会館にて行われた。今回は、評価班の吉原経太郎先生もコアメンバーとして活動されている、豊田理化学研究所特定課題研究「核形成の学理と応用」の第 6 回研究会との合同開催であった。豊田理研のグループは、本特定領域の課題とも関係の深いナノクラスターからさらに大きい微粒子までターゲットにしているが、分子科学的側だけでなく、人工降雨への応用研究などまで、人数は少ないものの参加者の研究領域は広範である

講演者には、翌日より藤井正明領域代表が主催された MIC2010 (平成 22 年 9 月 5 日(日)~9 月 10 日(金)、新潟)で、エアロゾルセッションのディスカッションリーダーを務められた Ruth Signorell 先生、同セッションの招待講演者であった Veronica Vaida 先生、A01 班から山梨大学の八木清先生、豊田理研研究会から首都大の梶井克純先生をお招きした。残暑厳しい折であり、また土曜午後の開催であったが内外から約 40 名の方にお集まりいただくことができた。プログラムを以下に示す。

1:00 P Opening Remarks

Prof. Keitaro Yoshihara (Tokyo Metropolitan Univ.)

1:10-2:00 "Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory: Applications to Nucleic Acids"

Prof. Kiyoshi Yagi (Yamanashi Univ.)

2:10-3:10 "Intrinsic Particle Properties in Infrared Spectra of Aerosols"

Prof. Ruth Signorell (Univ. of British Columbia)

3:10-3:30 Tea Break

3:30-4:20 "OH reactivity observed under several environments using a laser flash pump and probe technique"

Prof. Yoshizumi Kajii (Tokyo Metropolitan Univ.)

4:30-5:30 "Atmospheric organic aerosols as reactors in the Earth's contemporary and prebiotic atmosphere"

Prof. Veronica Vaida (Univ. of Colorado)

5:30-5:40 Closing Remarks

Prof. Kenro Hashimoto (Tokyo Metropolitan Univ.)

八木先生は、ご自身で開発されている高精度非調和振動解析の理論を基礎から分かりやすく紹介された。

また本特定領域研究で進行中の共同研究にも言及されながら、生体分子、大気分子への応用結果から非調和効果の重要性を実例を通して説明された。

Signorell 先生は、赤外を利用したエアロゾル研究についてを話された。粒径が nm オーダーでは表面層体積対全体積比が約 90%程度だが、 μm オーダーでは約 0.1%に激減し赤外スペクトルに表面固有の特徴が現れる。そのバンドの粒子形状依存性など分子科学的にも興味深い内容であった。またタイタンの大気研究との関連など惑星大気科学の最先端にも触れられた。

梶井先生は、最近都市大気でオキシダント濃度が増加傾向にあることを紹介された後、大気の掃除屋といわれる OH ラジカルの反応性の測定法、フィールドワークの結果をもとにその原因を議論された。また OH の missing sink など興味深い議論も展開された。

Vaida 先生は、大気中の水分子の重要性を強調され、アルデヒドやケトンの水和、エアロゾル形成、水が触媒する反応などについて実験研究を紹介された。話題は気候変動にまでわたり幅広かった一方、overtone に由来する分子科学の重要性も強調され本特定 A01 班とも関係の深い議論がなされた。各講演 15 分以上の討論を行い、中身の濃い研究会となった。

大気化学関連の話題が多かったが、分子科学基盤として取り組むべき高次系の多様さと、それら研究意義を改めて認識する良い機会でもあった。第一線の研究者、本特定領域班外のグループとの交流も、一層の研究活性化に役立ったと思っている。



左上から時計回りに八木先生、Signorell 先生、梶井先生、Vaida 先生の講演の様子。

業績紹介：核酸塩基対構造に対する水和の影響

三枝洋之（横浜市立大・
生命ナノシステム科学研究科・公募研究代表者）

論文題目：“Microhydration of the guanine-guanine and guanine-cytosine base pairs”

著者：S. Urashima, H. Asami, M. Ohba and H. Saigusa 雑誌巻号：*J. Phys. Chem. A*, 114, 11231–11237 (2010).

近年、X 線や中性子線による DNA や RNA の構造解析の高分解能化により、周りの水和構造が明らかにされつつある（図 1）。しかしこれらの水分子が、塩基対構造形成や機能発現にどのように影響するかを知ることは簡単ではない。本研究では、塩基対の構造と水和との関係を明らかにすることを目的とし、塩基対の水和クラスターを生成し、赤外分光法により構造決定を行った。更に、水和によりスタッキング構造が安定化するという理論的予測についても検討した。

対象とした塩基対は、グアニン-グアニン (G-G) とグアニン-シトシン (G-C) で、それぞれの一水和物をレーザー脱離・超音速ジェット法により用いて生成させた。この場合、塩基の互変異性化や糖-リン酸基バックボーンへの水和を抑えるために、G の 9 位と C の 1 位をメチル基で置換した塩基 (9MG と 1MC) を用いている。

図 2 に 9MG 塩基対とその一水和物の赤外スペクトルを比較した。無水和物の場合 [図 2 (a)] には、アミノ基の伸縮振動が対称、反対称それぞれ 1 本ずつしか観測されないが、水和すると 2 つに分裂する [図 2 (b)]。計算結果との比較により、図 3(a) に示すような対称的平面構造 (最安定) に水和したものであると結論した。また、量子化学計算によると、図 3 (b) に示したスタッキング構造も平面型と殆ど等エネルギーとなるが、本実験では観測できなかった。

一方、9MG-1MC 塩基対の一水和物では、赤外振動ス

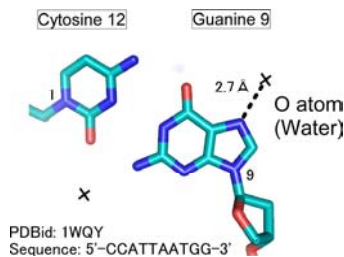


図 1. B-DNA の X 線結晶構造. 回折分解能 2.0 Å. × は水分子の酸素原子を示す.

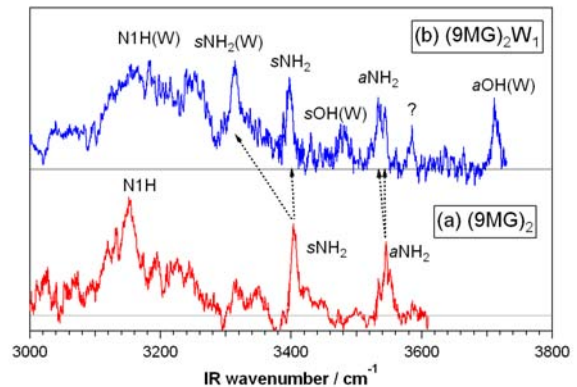


図 2. 赤外スペクトル (a) 9MG 塩基対, (b) 一水和物.

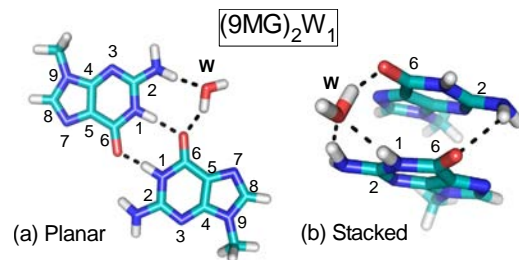


図 3. 9MG 塩基対の一水和物の最安定構造.

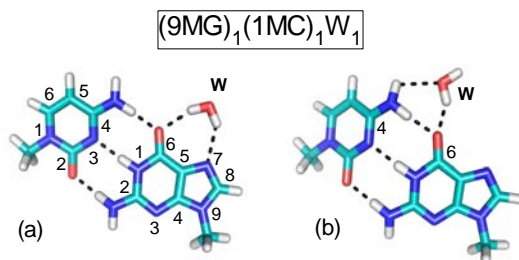


図 4. 9MG-1MC 塩基対の一水和物の最安定構造.

ペクトル解析により、図 4 に示した Watson-Crick (WC) 型平面構造の異なるサイトに水和した 2 つの異性体が共存していることが示唆された。計算によると、これら 2 つの構造はほぼ等エネルギー的で最安定となった。9MG-1MC 塩基対の場合、スタッキング構造は WC 型に比べてかなり不安定であり、水和しても WC 型ほど安定にはならない。図 4(a) の水和構造は、図 1 の B-DNA 中のものと対応しているように見えるが、全く同じではない。今後、DNA の水和について、水素結合強度や方向性など考慮した詳細な議論ができるようになることを期待している。

業績紹介：核酸塩基ヌクレオチドの気相孤立化と立体構造解析

三枝洋之（横浜市立大・
生命ナノシステム科学研究科・公募研究代表者）

論文題目："Gas-phase isolation of diethyl guanosine 5'-monophosphate and its conformational assignment"

著者：H. Asami, M. Tsukamoto, Y. Hayakawa and H. Saigusa 雑誌巻号：Phys. Chem. Chem. Phys. (communication), 12, 13918 (2010).

DNAの2重らせん構造は、4つの核酸塩基(A/T/G/C)がWatson-Crick(WC)型塩基対として認識されることを利用して形成される。しかしこのような分子認識機能の発現には、塩基単体だけではなくバックボーン鎖を構成する糖-リン酸基の立体構造が重要な役割を果たしている。本研究では、塩基と糖-リン酸基が結合した塩基ヌクレオチドをレーザー脱離法により非破壊的に気化し、その立体構造を赤外振動分光法により決定した。

我々はこれまで、レーザー脱離法により核酸塩基類を気化しその塩基対や水和物を生成させることを行ってきた。しかし、リン酸基を含むヌクレオチドへ適用すると、脱プリン化反応が起こり分解してしまう。そこで、早川芳宏教授（愛知工業大学工学部）と塚本眞幸博士（名古屋大学情報科学）の協力により、リン酸基をエステル化

(図1)することでこの分解反応を抑制することを試みた。図2に、グアノシンリン酸(GMP)をレーザー

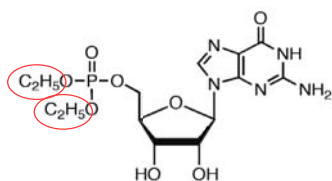


図1. GMPのエステル化。

脱離した後、2光子共鳴イオン化により得られた質量スペクトルを示す。親イオンのピーク($m/z=363$)は観測されず、脱プリン化したグアニン($m/z=151$)が生成する。一方、リン酸基をジエチルエステル化したGMP(diEtGMP)では、親イオン($m/z=419$)とその水和物 $(\text{diEtGMP})_1(\text{H}_2\text{O})_n$ が観測され、フラグメンテーションは全く起こらない。更に、ヌクレオチドはリン酸基を持つため非常に水和しやすく、脱離の際に水蒸気を混合させると図2(c)に示すような高次の水和クラスターも観測される。また、一つだけエステル化したモノエチル体では、親イオンがわずかに観測された。

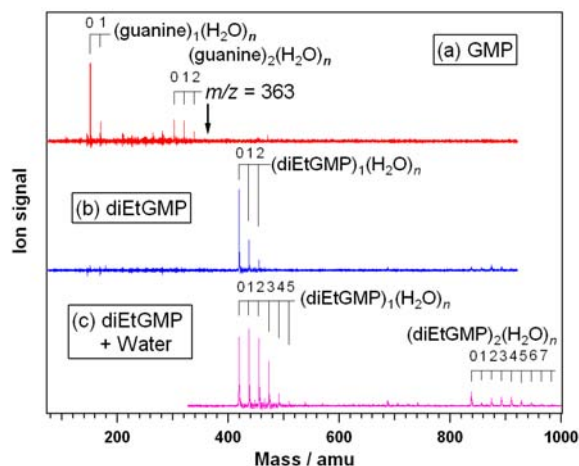


図2. (a) GMPと(b) diEtGMPの質量スペクトル。(c)は、diEtGMP脱離の際に水蒸気を混入させて測定。

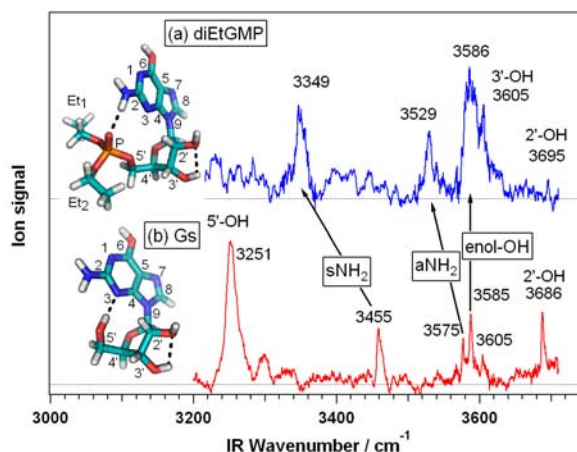


図3. (a) diEtGMPと(b)Gsの赤外スペクトル。

次に、孤立冷却したdiEtGMPのコンフォメーションを赤外振動分光法により決定することを試みた。図3に、diEtGMPとリン酸基のないグアノシン(Gs)の赤外スペクトルを比較した。3586 cm^{-1} にグアニン塩基エンロール体のOH伸縮振動が観測され、Gsと同様にエンロール互変異性体であることがわかる。しかしアミノ基の2つの伸縮振動はGsに比べ低波数にシフトしており、リン酸基との間で内部水素結合が形成されたことを示している。

この手法を用いると、2つ以上の塩基がリン酸基で結合したポリヌクレオチドへの展開も視野に入り、糖-リン酸基が持つ立体選択性を利用した高度な塩基対認識機能の発現が期待できる。

業績紹介：水の水素結合形成に伴う OH 伸縮振動の赤外強度増大の機構と 分子間振動カップリングへの効果

鳥居 肇 (静岡大教育・公募研究代表者)

論文題目: "Intra- and intermolecular charge fluxes induced by the OH stretching mode of water and their effects on the infrared intensities and intermolecular vibrational coupling"

著者: Hajime Torii

雑誌巻号: *J. Phys. Chem. B* **114**, 13403–13409 (2010)

水やアルコールの OH 伸縮振動モードは、水素結合供与的に水素結合を形成するのに伴って、大きな赤外強度増大を示す。このこと自体は広く知られているが、その由来となるメカニズムについては、未だに知見に乏しい。

赤外強度は、双極子微分（双極子モーメントを振動座標で微分した量）の 2 乗に比例する。この双極子微分に関わるもう 1 つ重要な性質として、分子間の振動カップリングが挙げられる。水やアルコールの OH 伸縮振動モードは、分子間の振動カップリングが大きく、それに由来する特徴的な分光学的現象（振動数領域の現象としてノンコインシデンス効果、時間領域の現象として過渡赤外吸収強度異方性の超高速減衰）を観測することができる[1]。これは、赤外強度増大のメカニズムと密接に関係していると考えられる。

そこで本研究では、ニュースレター No. 34 で紹介したハロゲン結合系に関する研究[2]で得られた知見を基に、水 28 分子および 30 分子から成るクラスターを対象とした理論計算を行い、OH 伸縮振動による電子密度の変化（電子密度微分、 $\partial\rho_0^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q_{OH}$ ）の検討などにより、上記の問題について解析を行った。

28 分子から成るクラスターの中心に位置する OH 結合について、電子密度微分のクラスター形成に伴う変化 $\Delta\partial\rho_0^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q_{OH} [\equiv (\partial\rho_0^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q_{OH})_{\text{cluster}} - (\partial\rho_0^{(el)}(\mathbf{r})/\partial Q_{OH})_{\text{isolated}}$] を計算した結果を、 \mathbf{r} の 1 方向および 2 方向について積分をとった 2 次元・1 次元プロットとして、図 1 に示す。OH 伸縮振動により、左側の分子の空間領域から右側の分子の空間領域へ、分子間電荷フラックスが誘起されることがわかる。分子内および分子間電荷フラックスの双極子微分に対する寄与は、それぞれ $0.82 \text{ D } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$, $3.40 \text{ D } \text{\AA}^{-1} \text{ amu}^{-1/2}$ であり、後者の方がかなり大きい。移動する電荷量と移動距離がともに大きいことが、その理由である。したがって、水素

結合供与的な水素結合形成に伴う大きな赤外強度増大の主要因は、分子間電荷フラックスにあると結論づけられる。

電子密度微分（以下、振動子 m の振動に由来するものとする）により、周囲の OH 振動子（ n とする）に掛かる電場の変調（ $\partial\mathbf{E}_n/\partial Q_m$ ）が起こる。一方、OH 結合長が電場に依存することから、OH 振動子に掛かる力の電場依存性 [$-\partial(\partial V/\partial Q_n)/\partial\mathbf{E}_n$] を導くことができる。そこで、これらを組み合わせることにより、どの空間領域の電子密度微分がどの程度分子間振動カップリングに寄与しているかを、見積ることができる。解析の結果、例えば図 1 右側に見られる電子密度微分が、その位置の酸素原子に水素結合する OH 振動子との振動カップリングに大きく寄与することなどが見出された。この結果は、分子間電荷フラックスが、分子間振動カップリングにも重要な役割を果たしていることを示している。このことは、赤外強度増大の電子的メカニズムが、振動カップリングにも直接的に関わっていることを意味している。

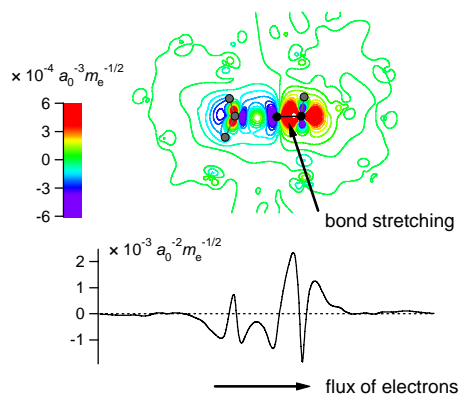


図 1. 水 28 分子クラスターの中心に位置する水分子の OH 伸縮振動による電子密度の変化（電子密度微分）

引用文献

[1] H. Torii, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9469-9477 (2006), and references therein.

[2] H. Torii, *J. Chem. Phys.* **133**, 034504 (2010).

業績紹介：オリゴチオフェン高励起三重項励起状態からの電子移動

藤塚 守 (阪大産研・公募班 A02 研究代表者)

論文題目: "Electron transfer from oligothiophenes in the higher triplet excited states"

著者: Mamoru Fujitsuka, Takeshi Nakatani, Masanori Sakamoto, Akira Sugimoto, and Tetsuro Majima

雑誌巻号: *J. Phys. Chem. A* **114**, 10789-10794 (2010)

Polythiophene や oligothiophene は光学的電氣的に興味深い性質を示すことから広く研究されている。光機能性材料への応用を考えたときに、その励起状態に関する知見が重要であることから、レーザーフラッシュホトリシス等を用いることにより励起緩和過程ならびに光誘起反応が検討されており、かなり詳細な知見が得られている。しかしながら、それらの知見の多くは最低励起状態に限られ、高励起状態についてはほとんど知れていない。われわれの研究グループでは二台以上のレーザーを用いて化合物を多段階励起することにより得られる種々の高励起状態について検討を行っており、最低励起状態からは進行しない種々の反応を見出してきた。Oligothiophene の高励起三重項状態に関しては、高励起三重項状態の直接観察による寿命の導出、分子間エネルギー移動によるエネルギーレベルの決定、分子内エネルギー移動による励起エネルギー移動経路の制御を実現してきた[1-3]。さらに、oligothiophene のラジカルカチオンをさらに励起することによって、励起状態を経たホール移動も見出している[4]。今回の論文では oligothiophene の高励起三重項状態を経た分子間および分子内電子移動を見出したことを報告した。

分子間電子移動では oligothiophene(図 1)を 355 nm レーザーで励起することで最低励起三重項状態を生じ、さらに 532 nm レーザーを照射することにより高励起三重項状態を生成した。溶液内に電子受容体である trichlorobenzene が存在する場合には、高励起三重項状態を経た分子間電子移動が起こり、oligothiophene の radical cation が生成することを過渡吸収により確認した(図 2)。濃度依存性から電子移動速度を導出し、電子移動の自由エネルギー依存性を検討したところ、Marcus 理論により電子移動速度が説明できることを確認した。

さらに、分子内電子移動過程を確認するため図 1 の下部に示した donor-acceptor dyad を新規に合成し、こ

れを 400 nm フェムト秒レーザーで励起することで最低励起三重項状態を生成させ、さらに 650 nm のフェムト秒レーザーを照射することで高励起三重項状態を生成した。分子内電子移動を示すラジカルカチオンは観察されなかったが、最低励起状態の再生速度は電子移動の自由エネルギー変化の大きさを反映することより、電子移動の存在が示唆された。

以上の結果は、電子移動速度が内部転換速度より高速であれば、高励起状態の高い反応性を有効に使った種々の誘起反応が可能になることを示すものである。

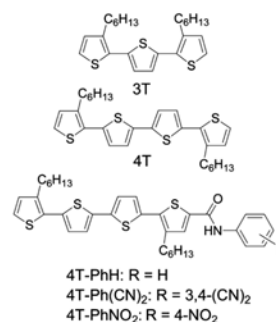


図 1. 高励起三重項状態を経た分子間および分子内電子移動の検討に用いた oligothiophene 誘導体。

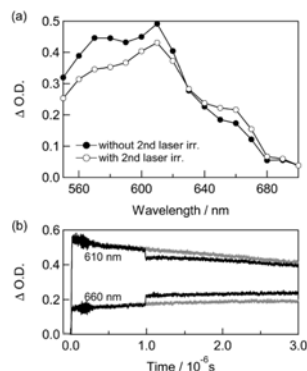


図 2. Trichlorobenzene 存在下の 4T の過渡吸収スペクトル。第二レーザー照射により高励起三重項状態を生成すると 4T radical cation の生成を示す 650 nm の吸収帯が観測されている。

引用文献

- [1] M. Fujitsuka, T. Majima et al. *ChemPhysChem*. **5**, 1240 (2004). [2] *J. Phys. Chem. C* **111**, 1024 (2007). [3] *J. Phys. Chem. A* **111**, 9781 (2007). [4] *J. Phys. Chem. A* **112**, 2008 (2008).

業績紹介：タンパク質の赤外振動吸収スペクトルの一分子観測を 世界で初めて実現

松下道雄 (東工大院理工・計画研究代表者)

藤芳 暁 (東工大院理工・研究協力者)

論文題目：“Vibrational microspectroscopy of single proteins”

著者：Satoru Fujiyoshi, Yo Furuya, Mineo Iseki, Masakatsu Watanabe and Michio Matsushita

雑誌巻号：J. Phys. Chem. Lett. 1, 2541 (2010).

凝集相中で色素一分子の蛍光検出が実現したのは 1989 年のことである。これをきっかけに、蛍光色素ラベルを用いることで、蛍光画像上で注目する生体分子の位置を実時間追跡が可能になり、ミオシンや ATPase などの運動タンパク質の酵素反応の進み具合がつぶさに分かるようになった。我々が世界で初めて成功したタンパク質の赤外振動吸収の一分子観測は、運動タンパク質に限らず様々なタンパク質に対して、赤外スペクトルから得られる分子構造の情報から、生体機能の一分子追跡の可能性を拓くものである。

我々が報告した新しい測定法は、温度数 K における色素 Alexa Fluor 660 (A660) の光サイクルを利用している。一般に有機蛍光色素は数 K の温度でも光照射を続けると或る時点で光らなくなる。この現象は光退色と呼ばれ、多くは光励起状態における化学反応で不可逆過程とされている。ところが標識としてウシの血清アルブミン(BSA)に結合させた A660 は、633 nm の可視光照射で一旦光退色した後、BSA 中のアミド I の赤外振動吸収に共鳴した 1650 cm^{-1} の赤外線照射すると可視域の蛍光を取り戻し、633 nm の可視光励起で再び光り始める(図 1 参照)。このように、可視光による非蛍光化と赤外照射による蛍光回復のサイクルを繰り返す色素に対して、可視光による非蛍光化が十分速く、赤外光による蛍光回復が律速であるような状況を作れば、色素の蛍光強度の時間平均は系の赤外吸収に比例し(図 2(a)参照)、その赤外周波数依存性を測定すれば赤外吸収スペクトルが得られる(図 2(b))。

可視光による非蛍光化と赤外光による蛍光回復の実体は、色素に近接する分子・原子団のコンフォメーション変化と考えられるが、より赤外光効果の検出に適した色素の探索のためにも、本格的な分光学的研究が待たれる。

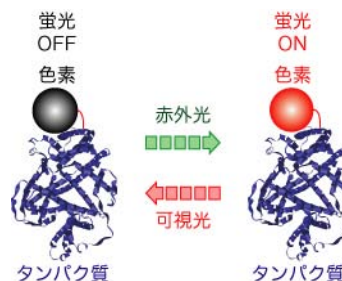


図 1. タンパク質(BSA)に結合した色素(A660)の温度数 K における光サイクル. 可視光(633 nm)照射により蛍光を発していた色素(左側)はある時点で光らなくなる(右側). タンパク質の赤外振動吸収に共鳴した赤外光(1650 cm^{-1})を照射すると再び蛍光を取り戻す.

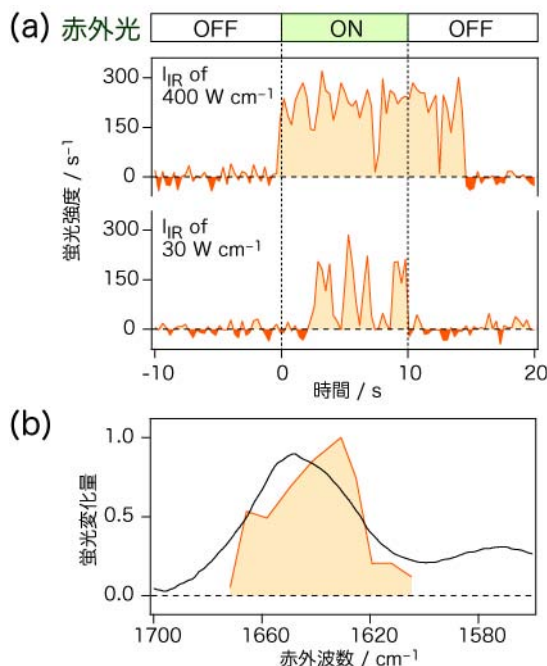


図 2. (a) 色素 A660 の可視蛍光回復の赤外光強度依存性. 30 W/cm^2 では可視光による非蛍光化と赤外光による蛍光回復が拮抗しており、赤外光照射時の蛍光強度の時間平均は赤外強度に比例する. 400 W/cm^2 では色素はほとんど常時蛍光状態にあり、赤外光による蛍光回復の効果は飽和している. (b) 赤外光照射時の平均蛍光強度として測定した単一 BSA 分子の 1.5 K における赤外振動吸収スペクトル. 黒線はアンサンブルの FTIR スペクトルを示す.

藤芳暁氏が「平成 22 年度分子科学研究奨励森野基金の受給者」

および「横浜理研・GSC 第 1 回セタフェロー」に選ばれる

松下道雄（東工大院理工・A03 計画班）

A03 計画班、松下グループの研究協力者である藤芳暁助教が、「一体成形反射対物レンズの開発による単一タンパク質の低温可視蛍光分光の実現」によって平成 22 年度分子科学研究奨励森野基金の受給者に選ばれた。森野基金は、日本の分子科学の礎となる優れた業績を残された故森野米三先生の寄付を基にした基金で、その重要な活動の一つが若手研究者への研究奨励金である。これは日本の分子科学の将来を背負う若手研究者の創意を伸ばす目的で行われ、毎年森野先生の誕生日の 8 月 31 日に授与されている。

藤芳氏は、超短パルスレーザーによる非線形分光法を駆使して励起分子のダイナミクスや界面選択的な振動分光などで優れた成果を挙げた後、液体ヘリウム温度における単一タンパク質分光に取り組み、当時近赤外域でしか行われていなかったこの分光手法を、世界に先駆けて可視域に蛍光を持つタンパク質で実現した。

低温の単一タンパク質分光の最初の実験は 1989 年、近赤外域に吸収と発光を持つ光合成細菌のアンテナ複合体に対して行われた。集団平均を排除することにより、複合体内の個々の色素の励起状態をはじめ明らかにしたこの手法が、10 年経っても可視域に蛍光を持つタンパク質に適用されなかったのは、液体ヘリウム温度で使える可視域用の対物レンズがないという技術的制約による。近赤外域で対物レンズが問題にならなかったのは、近赤外域ではレンズガラスの屈折率分散が小さいためである。このため非球面単レンズ一枚でも色収差が問題にならず、複数のレンズを組み合わせた本格的な対物レンズを必要としなかった。そこで藤芳氏は液体ヘリウム温度で使える可視域用の対物レンズを開発した。色収差をなくすために、凹凸二枚の球面鏡を組み合わせた反射光学系を採用し、また、低温でのホルダーの熱収縮による二枚の鏡のずれは、二枚の鏡を一個の石英中につくりこみ、ペンタプリズムのように光線を石英内部で二度反射させることで解決した。ただし、二枚の球面鏡の位置関係には角度にして 30 秒以内の芯精度が要求される。多くのレンズ製作会

社には不可能といわれたが、藤芳氏は技術者に直接その必要性和意義を説き、三年がかりでついにこれを完成させた。あらゆる要素を周到に考察し、必要な条件を定量的に割りだして一つ一つ実現していく、という実験科学者としての藤芳氏の真骨頂が発揮された成果である。レンズ会社でも、藤芳氏の要求に応えられる技術を持つのは社内に唯一人、という卓越した技術者が担当したという幸運に恵まれた。これも、藤芳氏の実験に対する日頃の真摯な態度が引き寄せたものといえよう。

完成した一体成形反射対物レンズを用いて、藤芳氏は緑色蛍光タンパク質一分子の 1.5 K における可視蛍光スペクトルを、二光子励起を用いて背景光なしに測定することに成功した。また、青色光に感応して自らの酵素機能を活性化させる PAC と呼ばれるフラビンタンパク質にもこの手法を適用し、興味深い結果を得ている。

藤芳暁氏の、対物レンズを自作して可視域の一分子蛍光顕微分光を液体ヘリウム温度で実現し、これを武器にタンパク質に挑むというアプローチは、分子科学だけでなく生命科学の分野でも注目されている。横浜理研で開かれた 2010 年度 GSC セタミーティングに「低温の単一タンパク質分光のための一体成形対物レンズの開発と応用」によって招待されたのである。GSC セタミーティングとは、2008 年に解散した理研のゲノム科学総合研究センター Genomic Sciences Center の後を受けた、同じ略称を名乗る新組織、ゲノム科学総合研究組織 Genomic Sciences Research Complex (GSC) が主催する、次世代のライフサイエンスを担う若手研究者を激励するための交流会で、招待の対象を、ライフサイエンスに関連した方法論やモデルで、きらりと光るユニークなアイデアを出した将来性有る若手研究者としている。今回が初回であるが、将来は海外の若手日本人研究者や国内の外国人研究者も視野に入れた若手の登竜門を目指しているという。

優れた研究者と日常接することができる幸運に恵まれた者として、筆者からも心からのお祝いを申し上げたい。

立川グループの研究分担者である志賀基之氏が 分子科学会奨励賞(2010)と分子シミュレーション学術賞(2010)を受賞

立川 仁典 (横浜市大院生命ナノ・A01 公募班)

横浜市立大学立川グループ (A01 公募班) の研究分担者である志賀基之氏が、平成 22 年 9 月に行われた分子科学会 (大阪) において「水素の量子統計的ゆらぎを考慮した第一原理分子動力学計算」というタイトルで分子科学会奨励賞を受賞しました。また、平成 22 年 11 月に行われた分子シミュレーション討論会 (福井) において「水素・重水素の量子統計力学を反映した量子論的分子シミュレーション」というタイトルで分子シミュレーション研究会学術賞を受賞しました。この 2 つの受賞は、本特定領域研究を通じた成果ですので、概要を紹介させていただきます。

水素は私たちの身の周りにある水溶液中や生体内にあまねく存在し、多くの化学反応で大切な役割を担います。それゆえ、水素結合の熱力学的構造、水素結合ネットワークの動的な変化、プロトン移動過程といった性質を分子レベルで解明することが重要な課題となっています。

分子動力学シミュレーションは、各原子に対する運動方程式を解くことにより原子一つ一つの動きを計算機内で再現する方法で、実験ではなかなか得られない詳細な情報を引き出せるという魅力があります。しかし、この方法を水素のように軽い元素に適用する際には注意が要ります。零点振動やトンネル効果など、原子核の量子性に由来する現象が、通常の古典的分子動力学法では全く考慮されていないからです。また、水素移動反応を扱うには、分子結合の交替を単純な古典的力場で表すことができないという問題もあります。

志賀氏はこの課題にあたり、現行の分子動力学法を見直して、より厳密な計算を行うため、分子を形成している電子と原子核すべてを「まるごと」第一原理的に解く“*ab initio* 経路積分法”を独自に提案しました [1]。これは、経路積分で量子化された原子核に対して、その間に働く相互作用について非経験的分子軌道計算を行いつつ配置サンプリングを行う方法です。統計をとるのに大規模計算を要しますが、近年の並列計算機の進歩とアルゴリズムの発展によって、水素結合系分子クラスターの計算が容易になってきました。

経路積分法は、定温下における原子核の量子ゆらぎを「ビーズ」とよばれる集団で表現することにより、

分子振動の量子ゆらぎと熱ゆらぎを同時に考慮することで、極めて高精度の計算が可能です。特に水素結合系クラスターにおいて、結合距離の平均値や分散値は 0.001 Å オーダーの正確さで求められます。その結果、従来のニュートン力学に基づいた分子動力学法では不可能であった分子構造の重水素置換効果を評価できるようになりました。さらに、最近、理論の発展により、電子スペクトルや光イオン化 [2]、化学シフト [3]、振動スペクトル [4] などの物性における量子効果や温度効果を計算で予測できるようになりました。

志賀氏は、この手法の特性を踏まえて、水素結合系を始めとする柔らかい分子 (フロッピー分子) における水素の量子的ふるまいを研究してきました。以下では一例として、水二量体の脱プロトン化されたイオン H_3O_2^- の重水素置換効果を取り上げます。 H_3O_2^- は、塩基性水溶液の最小単位として、実験と理論の両面から最近活発に研究されている系です。

Ab initio 経路積分計算の結果、室温以上の温度範囲で、水素結合距離が H 体より D 体のほうが長くなり、D 体においては水素結合中心からずれた位置に分布するという、一見不思議な振る舞いが見られました [5]。これは以下のように説明されます。 H_3O_2^- は $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ または $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ という対称性の崩れた最安定構造をとります。 H_3O_2^- では大きな零点エネルギーのため $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ のように H が非局在化して両側の酸素と同時に結合した構造をとる傾向があるのに対し、 D_3O_2^- では零点エネルギーがより小さいため、 $\text{O}\cdots\text{D}-\text{O}$ または $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$ のように D が局在化した構造をとる傾向がより強くなります。つまり、この機構では、重水素の局在化のために水素結合が弱まり、全体として D_3O_2^- の酸素間距離が伸びるのです。

本研究は、高次系分子クラスターにおいて熱ゆらぎ、量子ゆらぎが果たす役割を理論的に解析する手段として有用であり、今後の発展がますます期待されます。

[1] M. Shiga, M. Tachikawa, S. Miura, *Chem. Phys. Lett.* 332, 396 (2000); *J. Chem. Phys.* 115, 9149 (2001).

[2] A. Kaczmarek, M. Shiga, D. Marx, *J. Phys. Chem. A*, 113, 1985 (2009).

[3] M. Shiga, K. Suzuki, M. Tachikawa, *J. Chem. Phys.* 132, 114104 (2010).

[4] M. Shiga, A. Nakayama, *Chem. Phys. Lett.* 451, 175 (2008).

[5] M. Tachikawa, M. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 11906 (2005).

立川グループの研究分担者である北幸海助教が 日本コンピュータ化学会 2010 年春期年会で論文賞を受賞 (2010 年 5 月)

立川 仁典 (横浜市大院生命ナノ・A01 公募班)

横浜市立大学立川グループ (A01 公募班) の研究分担者である北幸海助教が、平成 22 年 5 月に行われた日本コンピュータ化学会 2010 年春期年会 (東京) において、「C₆₀ 結晶中における分子配向遷移に関する理論的解析」のタイトルで論文賞 (吉田賞) を受賞しました [1]。本論文は、本特定領域研究課題において高次系の理論計算のための基盤的な研究成果でありますので、その概要を紹介させていただきます。

C₆₀ 分子は、ほぼ球形という特異な形状から方位依存性が非常に弱く、固体状態では柔粘性結晶という特徴的な性質を示します。また C₆₀ 結晶は 260K で格子定数と回転状態の変化を伴った一次相転移を引き起こし、260K 以上の高温相は分子が高速な回転運動をするため方位不規則相となります。一方、260K 以下の低温相は、C₆₀ 分子は分子方位に対しても秩序を持つようになり、結晶は方位規則相となります。方位規則相における安定な分子方位としては、最安定方位である五員環 (P) 方位と、準安定方位である六員環 (H) 方位という、二つの特徴的な分子方位の存在が実験的に確認されています。方位規則相では、C₆₀ 分子はこれら安定-準安定方位間を“回転ジャンプ”をしている事が示唆されていますが、その詳細はまだ明らかにはなっていません。

そこで本研究では、C₆₀ 分子の結晶中における回転特性、特に結晶内に誘起される回転ジャンプ間の相関関係を明らかにする事を目的に、我々が開発した C₆₀ 分子の結晶中における方位特性を定量的に正しく記述できる分子間相互作用モデルを用いた分子動力学シミュレーションを実行し、方位規則相における回転ジャンプの発生確率に関する詳細な解析を行いました。

本研究で実行した方位規則相 (1 気圧、190K) における定温・定圧の MD 計算では、300ps 中に計 1016 回の回転ジャンプが観測されました。このように観測された回転ジャンプ間の相関関係を明らかにするために、回転ジャンプの発生確率に関する解析を行いました。図 1 は、ある分子が回転ジャンプを起こした後、その近接分子において初めに観測された回転ジャンプの発生確率を表しています。図の横軸は基準となる分子の回転ジャンプ後の経過時間で、縦軸は各経過時刻にお

ける回転ジャンプの発生確率です。図 1 より、結晶中においてある分子が回転ジャンプを引き起こした後、その周辺分子において生じる回転ジャンプの発生確率は一様ではなく、その分子からの距離や経過時間に強く依存している事がわかります。最も発生確率が高いのは、基準分子が回転ジャンプをした直後の第 1 近接分子です。経過時間 0ps 近傍における強い強度は、基準となる回転ジャンプからほぼ時間差なく回転ジャンプが発生している事を意味しており、これは隣接する C₆₀ 分子同士が、歯車のように“噛み合っ”て”回転している事を示しています。

一方、第 2, 4 近接分子の発生確率は 5ps, 9ps 付近に極大点を持った特徴的な分布をしている事がわかります。第 1 近接分子とは異なり、経過時間 0ps 付近における回転ジャンプの発生確率は小さくなっています。そのため、このピークは歯車運動のような“直接的な”相関を反映したものではなく、第 2, 4 近接分子間でピークがシフトしている事から、結晶内での回転ジャンプの伝搬を反映したものと考えられます。回転ジャンプが基準分子から最短距離で伝搬したと仮定すると、第 2 (4) 近接のピークから見積もられる伝搬速度は約 3 (約 2) Å/ps となります。

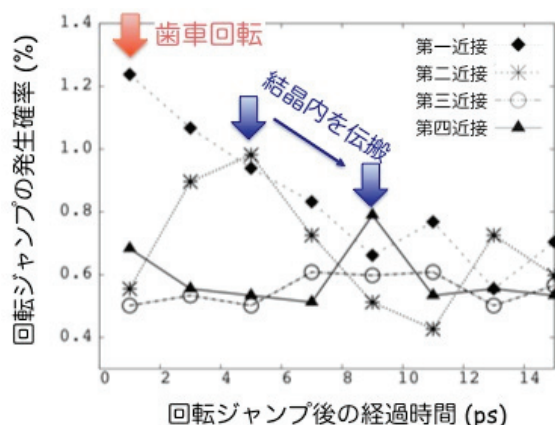


図 1. 結晶中の C₆₀ 分子の回転ジャンプの発生確率

- [1] 北幸海, 小関準, 岡田勇, *J. Comp. Chem. Jpn.* **9**, 55 (2009); <http://www.sccj.net/about/award.htm>
[2] Y. Kita, K. Wako, H. Goto, T. Naito, H. Kawai, and I. Okada, *J. Chem. Phys.*, **125**, 034506 (2006).