



業績紹介：リチウムイオン二次電池の電解液における選択的溶媒和構造の偏光ラマン分光法による解明

鳥居 肇（静岡大学・A01 公募研究代表者）

論文題目："Solvation Structure around the Li⁺ Ion in Mixed Cyclic/Linear Carbonate Solutions Unveiled by the Raman Noncoincidence Effect"

著者：Maria Grazia Giorgini,* Kazuma Futamatagawa, Hajime Torii,* Maurizio Musso, and Stefano Cerini

雑誌巻号：*J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 3296-3302 (2015).

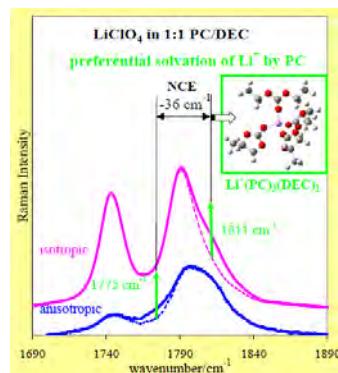
リチウムイオン二次電池の電解液には、高い電荷密度と高い流動性を両立させるために、ethylene carbonate のような極性の大きい（しかし粘性の高い）環状の炭酸エステルと、diethyl carbonate のような粘性の低い（しかし極性の小さい）鎖状の炭酸エステルの混合溶媒が、しばしば用いられる。ここで問題となるのが、Li⁺イオンの溶媒和構造であり、これは電極における反応にも大きな影響をもつとされているため、多くの研究者によりさまざまな方法で検討されている。しかし、例えばエレクトロスプレーイオン化質量分析 (ESI-MS) 法では、測定プロセス内で溶媒和分子の一部が蒸発する可能性があり（実際、Li⁺の溶媒和数が 2 という、溶液化学の常識から考えると少なすぎる結果が得られる）、NMR 法では第 2 溶媒和層の溶媒も測定に掛かってしまうという問題がある。MD 法による計算化学的アプローチも試みられているが、環状の炭酸エステルによる選択的溶媒和と、鎖状の炭酸エステルによる選択的溶媒和という、互いに相反する結果が、それぞれ複数の研究グループから発表される状態で、明確な結論は得られていなかった。

本論文は、分子間の振動カップリングに由来する偏光ラマンスペクトル上の現象「ノンコインシデンス効果」の測定と解析などから、Li⁺の選択的溶媒和構造を解明したものである。C=O 伸縮振動モードは、一般に双極子微分 ($\partial\mu/\partial Q$) が大きく、それゆえ赤外強度が大きいことは良く知られているが、双極子微分が大きいことのもう 1 つの帰結が、遷移双極子カップリング機構による分子間の振動カップリングが大きい、ということである。液体・溶液のように、同種の振動モードをもつ分子が多数存在する場合、この振動カップリングによって振動数が分裂し、各々の振動モードは複数の分子に亘って非局在化する。ここで、分子の振動位

相の組み合わせは、非局在化した振動モードごとに異なるため、或るモードは等方性ラマン強度が大きく、別のモードは異方性ラマン強度が大きい、という状況が生ずる。したがって、偏光ラマン分光法でこの 2 種のラマンスペクトルを測定すると、分子間の振動カップリングにより振動数が分裂した様子を見ることができる〔ノンコインシデンス効果 (NCE) という〕。純溶媒などでも、これが観測されるが、電解質溶液においては、陽イオン周囲にクラスタリングした溶媒分子どうしの振動カップリングにより、純溶媒とは逆符号の NCE が観測され、その大きさは溶媒和数に依存する。このことと、環状と鎖状の炭酸エステルでは C=O 伸縮の振動数がやや異なることを利用すると、Li⁺周囲に存在する 2 種の溶媒分子の数の情報を、（強度軸ではなく）振動数軸方向の量から得ることができる。

図に、propylene carbonate (PC) と diethyl carbonate (DEC) の 1 : 1 混合溶媒に LiClO₄ を溶解した際に「Li⁺周囲の溶媒由来のバンド」が出現する様子を示す。PC の C=O 伸縮のみに見られることと、その NCE が大きな負符号値 (-36 cm⁻¹) をとることから、Li⁺の第 1 溶媒和層に PC が 3 分子以上存在すると結論される。880–1000 cm⁻¹ 領域のスペクトルの特徴も考慮すると、この溶液での Li⁺の典型的な溶媒和構造は (PC)₃(DEC)₁Li⁺ であり、選択的溶媒和が起こっていると結論される。

本成果は、Maria Grazia Giorgini のグループ（ボロニヤ大）および Maurizio Musso （ザルツブルク大）との共同研究によるものである。



図：Propylene carbonate (PC) と diethyl carbonate (DEC) の 1 : 1 混合溶媒に LiClO₄ を溶解した際に「Li⁺周囲の溶媒由来のバンド」が出現する様子と、この溶液での Li⁺の典型的な溶媒和構造

業績紹介：気水界面の精密な $\chi^{(2)}$ スペクトルを決定

二本柳聰史（理研，A02 計画研究協力者）

日下良二（理研，A02 計画研究協力者）

井上賢一（理研，A02 計画研究協力者）

Adhikari, Aniruddha（理研，A02 計画研究協力者）

山口祥一（埼玉大・理研，A02 計画研究分担者）

田原太平（理研，A02 計画研究代表者）

論文題目：“Accurate determination of complex $\chi^{(2)}$ spectrum of the air/water interface”

著者：Satoshi Nihonyanagi, Ryoji Kusaka, Ken-ichi Inoue, Aniruddha Adhikari, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara

雑誌巻号：*J. Chem. Phys.* 2015, **143**, 124707

空気水界面は最も基本的な液体界面であり、これまでも二次非線形分光による実験とその理論的解析を中心に精力的に研究されてきた。Shen らは 2008 年に初めて空気／水界面の複素非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) スペクトルを発表した¹。その虚部のスペクトルの特徴は 3240 cm^{-1} 以下に正のバンド、 3400 cm^{-1} 付近に負のバンド、そして 3700 cm^{-1} 付近に水素結合していない FreeOH バンドを示すことである。それ以降、我々のグループ

(2009, 2011) を含めて空気／水界面 $\chi^{(2)}$ スペクトルは繰り返し報告されている²⁻⁴。いずれのスペクトルも三つのバンドを示すものの、低波数のバンドの大きさと波数が論文によってばらつきがあり、これが界面構造の詳細を議論するうえで問題となっていた。今回、我々は HD-VSFG 分光法の測定方法を改良し、以前よりも精密な空気／水界面 $\chi^{(2)}$ スペクトルを決定した。

主な改良点は次の通りである：①赤外光の中心波長をスキャンしてより広い波数領域で良好な信号ノイズ

比を実現した。②非共鳴な液体の信号で水晶の位相を検証した。その結果、これまでの結果を覆す重要な事実が見つかった。以下に詳細を述べる。

図 1 は水晶で規格化した空気／水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルである。このスペクトルの虚部（赤線）は 2011 年に我々が報告したスペクトルによく似ていて、青矢印で示すように 3100 cm^{-1} 以下にわずかな正のバンドが見える。ところが、重水のスペクトルの虚部も非常によく似た正のバンドを示している。このため、軽水のスペクトルを重水のそれで規格化すると、図 2 に示すように、低波数の正のバンドは完全に消失する。また、このスペクトルにおいて 3800 から 3850 cm^{-1} の非共鳴な波数領域の位相が $179^\circ \pm 1^\circ$ になることを確認した。一方、水晶で規格化した軽水のスペクトルに対して、同じ波数領域の位相を求めるに $177^\circ \pm 6^\circ$ となり、重水で規格化した方が精度がよくなることが分かった。さらに、重水のスペクトルを別の非共鳴液体、パーフルオロノナンのスペクトルで規格化すると純実数になることを確認した。これらの検証から重水で規格化したスペクトル（図 2）がより真実に近いスペクトルであり、 3100 cm^{-1} 以下の領域は虚部がほとんどゼロであることが明らかとなった。

References

- (1) Ji, N.; Ostroverkhov, V.; Tian, C. S.; Shen, Y. R. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 096102.
- (2) Tian, C. S.; Shen, Y. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2790.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.

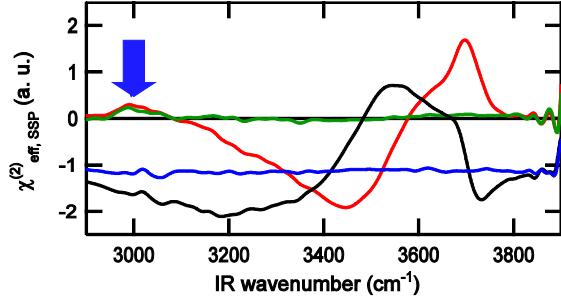


図 1. 水晶で規格化した空気／水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトル（赤線：虚部、黒線：実部）と空気／重水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトル（緑線：虚部、青線：実部）。問題のバンドを青の矢印で示している。

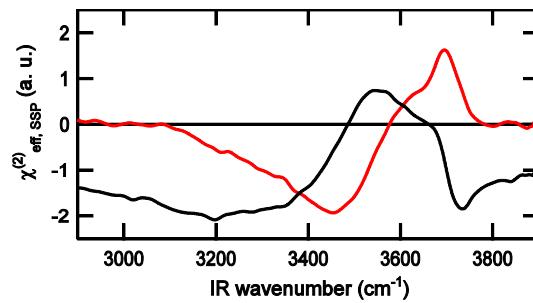


図 2. 重水で規格化した空気／水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトル（赤線：虚部、黒線：実部）



業績紹介：時分割 X 線小角散乱計測による β ラクトグロブリンのフォールディング過程

高橋 聰（東北大多元研・A02 計画研究代表者）

論文題目："Highly Collapsed Conformation of the Initial Folding Intermediates of β -Lactoglobulin with Non-Native α -Helix"

著者：Tsuyoshi Konuma, Kazumasa Sakurai, Masanori Yagi, Yuji Goto, Tetsuro Fujisawa and Satoshi Takahashi

雑誌巻号：*J. Mol. Biol.* **427**, 3158-3165 (2015).

多くのタンパク質のフォールディング現象はエネルギー地形理論にて説明できる。しかし、理論の想定から外れた振る舞いを示すタンパク質も多く知られている。 β ラクトグロブリン (β LG) は、そのようなタンパク質の代表例である。天然状態における β LG は β バレル構造を持ち、ヘリックス含量は 7% しかない(図 1)。しかし、 β LG の折り畳み過程では、最初の数ミリ秒以内に 20% ものヘリックス含量を持つ中間体が形成される。これは大変興味深い現象である。タンパク質は、非天然構造をなぜわざわざ作るのだろうか？

桑田らはパルス重水素交換実験を行い、最初の数ミリ秒の間に、 β LG のストランド F~H と C 末端側ヘリックスが形成されることを示した。これらは、 β LG の最安定な部分である。さらに、桑田らはストランド A 付近が弱い水素結合を作ることを示し、過渡的なヘリックス構造に由来すると解釈した(1)。櫻井らは、ヘリ

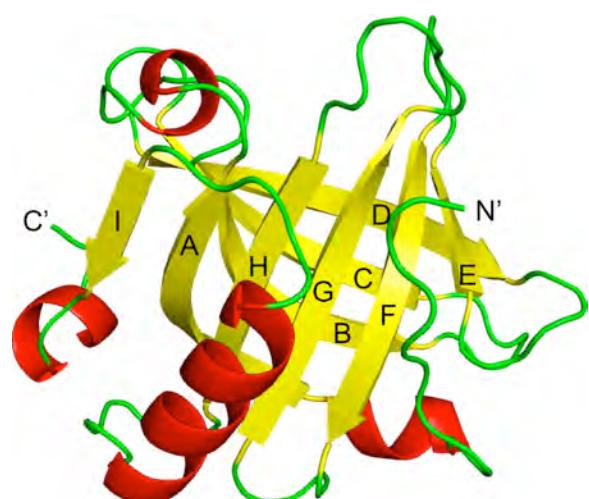


図 1. β LG の天然構造。C 末端側の大きなヘリックス（手前）と、ストランド A は接触している。

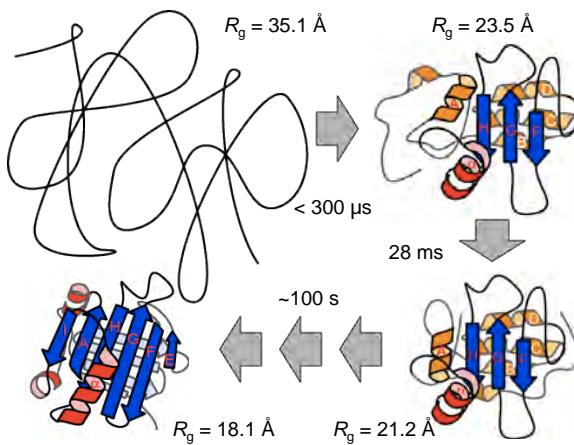


図 2. 観察された β LG のフォールディング運動

ックス形成量が少ない変異体では折り畳み反応が大きく減速することを見いだし、ヘリックス形成がミスフォールド体の形成を回避させると提案した(2)。

本研究では、連続フロー溶液混合装置を用いて、 β LG のフォールディング中間体の回転半径と二次構造含量について、X 線小角散乱法と CD 分光法を用いて調べた。結果を図 2 に示す。 β LG は、300 μ s 以内に回転半径が 23.5 \AA にまで収縮した。この時点で、ヘリックス含量もすでに最大値であった。次に時定数が 28ms の相が観察され、回転半径が 21.2 \AA へと減少した。

桑田らは、ストランド A 付近の弱い水素結合は、17ms 程度の時定数で安定化されることを観察した(1)。この相は、今回の第二相と一致する。これらの観察を基に、我々は、ストランド A 付近のヘリックス構造が、第二相にて C 末端側ヘリックスと接触するという仮説を提案した。すなわち、タンパク質の N 末端付近と C 末端付近の長距離の接触を加速するために、ストランド A 付近がヘリックス構造を持つのではないかと考えた。

β LG の複雑な構造を形成するには、エネルギー地形理論が示す方法では不十分であり、タンパク質はより効果的なストラテジーを利用している可能性がある。

1) K. Kuwata, R. Shastry, H. Cheng, M. Hoshino, C. A. Batt, Y. Goto, H. Roder *Nat. Struct. Biol.* **8**, 151-155 (2001).

2) K. Sakurai, S. Fujioka, T. Konuma, M. Yagi, Y. Goto *Biochemistry* **50**, 6498-6507 (2011).



業績紹介：ヘテロダイン検出振動電子二重共鳴キラル和周波発生分光

奥野 将成（筑波大・A02 公募研究連携研究者）
石橋 孝章（筑波大・A02 公募研究代表者）

論文題目：“Sensitive and Quantitative Probe of Molecular Chirality with Heterodyne-detected Doubly Resonant Sum Frequency Generation Spectroscopy”

著者：Masanari Okuno and Taka-aki Ishibashi

雑誌巻号：*Anal. Chem.*, **87**, 10103-10108 (2015).

キラル分子を高感度に検出する新たな手法として、キラル和周波発生(SFG)分光法が注目を集めている。キラルSFG分光は、電気双極子遷移許容な過程に基づいているため大きな信号光が得られる。測定対象によって、界面相からもランダム配向したバルク相からもキラル信号が取得できるが、特に反射配置におけるバルク相の測定ではプローブされる試料が僅か数10 nmという厚さしかなく、極微量試料のキラリティ分析手法としても期待できる。

本研究では、発色団を持つキラル分子を高感度に検出可能とする振動電子二重共鳴キラルSFG分光法を開発し、1,1'-ビ-2-ナフトール(BINOL)溶液へと応用した。バルク相から発生するキラルSFG信号光の波長が電子吸収帯に近づくと、反対称ラマンテンソルの共鳴効果から大きな信号増強効果が得られる[1]。本研究では、SFG過程における可視光を350 nmに設定することで振動電子二重共鳴SFGを実現し、さらにヘテロダイン検出法と組み合わせることで、高感度なキラリティーの検出を実現した。

図1にBINOLのS体およびR体の300 mMアセトン溶液から得られたキラルSFGを与える二次非線形光学感受率の虚部および実部スペクトルを示す。測定は反射配置で行った。実部・虚部において、エナンチオマー同士で符号が反転しており、ヘテロダイン検出振動電子二重共鳴キラルSFG分光を用いて、エナンチオマーの区別に成功したことを示している。これは既報で我々が報告したように、エナンチオマー同士の二次非線形光学感受率の位相(符号)が反転するからである[2]。

また、ヘテロダイン検出で得られる信号強度は濃度に直接比例することから、キラル分子の定量分析に有用であると考えられる。図2にS体の300, 80, 20 mMおよびR体の300 mMのアセトン溶液から得たスペクトルから抽出した1379 cm⁻¹のバンド強度の濃度依存性を示す。両エナンチオマー領域を含めて高い線形性が得られた。これは、本手法によってエナンチオマー特異的かつ濃度に比例する

信号が得られたことを示している。また、得られた検量線を利用して、エナンチオマー過剰量の推定を試み、本手法でエナンチオマー過剰量を正確に見積もることができる事を示した。さらに、本研究では20 mMのS体溶液からも十分な信号光が得られた。報告されている二次非線形感受率から、BINOL単分子膜から発生するキラルSFG信号光は、20 mMのBINOL溶液からの信号よりも強いと見積もった。これは、本手法が単分子膜のキラリティーを検出および区別することができる、高感度なキラリティー検出手法であることを示している。

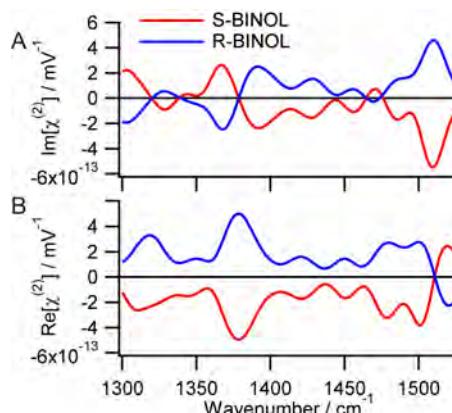


図1 S, R-BINOL アセトン溶液から得た二次非線形光学感受率の A 実部および B 虚部スペクトル

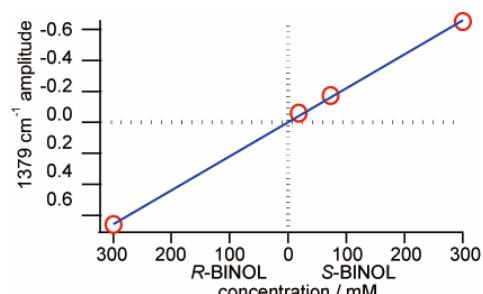


図2 信号強度の濃度依存性

引用文献

- [1] M. A. Belkin and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 213907 (2003).
- [2] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874-2878 (2014).



業績紹介：2 成分フォトクロミック分子結晶の光誘起屈曲変形

森本 正和（立教大理・A03 公募研究代表者）

論文題目："Light-induced bending of diarylethene mixed crystals"

著者 : Satoko Ohshima, Masakazu Morimoto, Masahiro Irie
雑誌巻号 : *Chem. Sci.* **6**, 5746-5752 (2015).

分子結晶は、構成分子が規則正しく密に充填した固体であり、溶液や気相と比べると分子運動の自由度が制限される。しかし、時として分子結晶は温度・圧力・光などの外部刺激に敏感に応答して相転移や化学反応を起こし、その性質や形態を劇的に変化させる。このことから、分子結晶も「柔らかな分子系」の1つと見なすことができるであろう。

筆者らは、光の照射により可逆的に色を変化させるフォトクロミック分子結晶に着目し、その結晶相光反応に伴う構造変化を利用した新しい光機能の創出を目指している。これまでに、いくつかのジアリールエテン系フォトクロミック分子結晶について、光異性化反応に伴う分子幾何構造変化により結晶形状が可逆的に変化することを見出していた[1,2]。光に応答して柔軟に変形・運動する材料は、電気配線を必要とせず、光により遠隔操作が可能な光駆動型アクチュエーターとしての応用が期待される。本論文では、着色体の色の異なる2種のジアリールエテン分子を含む混晶を作成し、異なる波長の光で2成分を選択的に光異性化させたときの変形挙動を観察することで、光誘起結晶変形のメカニズムに関する新たな知見を得た。

用いた分子は図1に示すジアリールエテン **1a** および **2a** である。これらはそれぞれチオフェン環とチアゾール環をもち、分子構造は似ているが、紫外光照射により生成する着色体の色すなわち吸収スペクトルが異なり、**1b** は青色に、**2b** は赤色に発色する。このため、異なる波長の可視光を照射することで **1b** と **2b** の退色反応を選択的に誘起することができる。**1a** と **2a** を混合した溶液からの再結晶により、**1a** と **2a** を含む2成分混晶を作成した。混晶の組成比は、溶液中での混合比とほぼ同じであった。結晶中において **1a** と **2a** が任意の組成でランダムに混和することが示唆された。

光照射による2成分混晶の変形挙動を観察した（図1）。無色の針状結晶に紫外光を照射すると、**1a** と **2a** の着色反応が起こり、結晶は光源に近づくように屈曲

した。この屈曲には2成分の両方の構造変化が寄与している。このあと、750 nm の光を照射すると **1b** の退色反応が選択的に起こり、結晶の屈曲が部分的に解消されたが、**2b** に由来する屈曲が残った。このとき、結晶内にランダムな配置で分布する **2b** が確かに屈曲変形を誘起していることから、光誘起結晶変形において隣接分子同士の協同的効果の寄与は小さく、個々の分子の幾何構造変化そのものが直接的に寄与していることが示唆された。このあと、500 nm 以上の可視光を照射すると、**2b** も退色反応を起こして、結晶はもとのまっすぐな形に戻った。

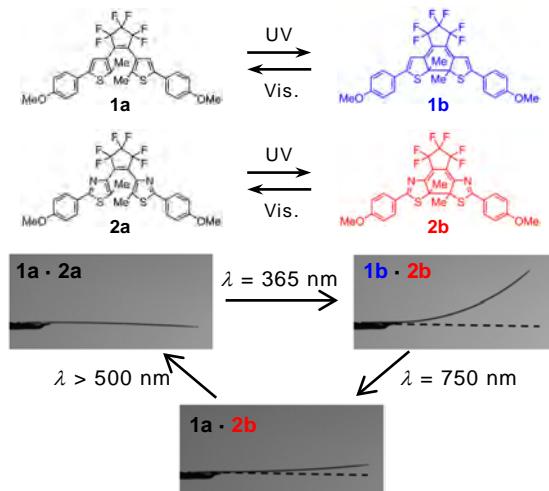


図1 2成分混晶の光誘起屈曲変形

本研究により、応答波長の異なる2種のフォトクロミック分子を含む混晶において、照射光の波長に応じた運動の制御が可能であることが分かった。分子結晶は、ミクロな分子構造変化をマクロな形態変化へと効果的に発展させるための理想的な分子集積体の1つと言える。今後、結晶構造を精密に制御することで、波長のみならず偏光や強度といった光が内包する様々な物理情報を利用した高度な運動制御が可能になれば、光駆動の特徴を最大限に發揮する“もっと柔らかな”有機分子結晶アクチュエーターをつくることもできるかもしれない。

引用文献

- [1] M. Morimoto, M. Irie *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14172-14178 (2010).
- [2] F. Terao, M. Morimoto, M. Irie *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 901-904 (2012).



第 12 回ワークショップ 開催報告

清水 智子 (物材機構・A02 公募研究代表者)
大洞 光司 (阪大院工・A03 公募研究代表者)

平成 27 年 10 月 1 日 (木)、物質・材料研究機構 (NIMS) 千現地区において、「柔らかな分子系」第 12 回ワークショップ 「International workshop "Theory, measurement and creation of porphyrinoid compounds as soft molecular systems"」を開催しました。本ワークショップは、ポルフィリン類縁体とその測定技術（特に走査プローブ法）に焦点をあて、主に領域外若手研究者を講演者として招待しました。外国人研究者にも参加してもらうため、英語での発表と質疑を行いました。以下にプログラムを示します。

- 13:30-14:00 Chihiro Maeda (Okayama Univ.)
"Development of bifunctional metalloporphyrins for CO₂ fixation"
- 14:00-14:30 Yoshihiro Kikkawa (AIST)
"2D nanoarchitectures formed via self-assembly: scanning tunneling microscopic study"
- 14:30-15:00 Tomoko K. Shimizu (NIMS)
"STM study of adsorption and supramolecular assembly of diarylethene"
- 15:30-16:00 Janina Ladenthin (Fritz-Haber Institute, Germany)
"Hot carrier-induced tautomerization within a single porphycene molecule on Cu(111)"
- 16:00-16:30 Miharu Eguchi (NIMS)
"Thermodynamic and kinetic study on orientation change of porphyrin molecules on layered silicates"
- 16:30-17:00 Emi Minamitani (Univ. of Tokyo)
"Novel Kondo effects in single molecules on metal surfaces"
- 17:00-17:30 Koji Oohora (Osaka Univ.)
"Synthesis, structure and physicochemical properties of meso-dibenzoporphycene"

シンポジウムタイトルの通り、今回は柔らかな分子としてのポルフィリン誘導体に関して、様々な専門分野から最新の研究成果を発表頂き、意見交換することを目指しました。以下に、各講演の概要を紹介します。

前田氏（岡大院自然、領域外）は、フレキシブルなカチオン部位を修飾した金属ポルフィリンが非常に有用な二酸化炭素固定化触媒として機能することを報告しました。

吉川氏（産総研、領域外）は、柔軟なアルキル鎖を有するイソブテニル化合物やポルフィリン誘導体の HOPG 表面における自己集積化挙動について、液中 STM を用いた評価を報告しました。

清水氏（物材機構、A02 公募代表）は、原子分解能 STM を用いて評価したジアリールエテンの Cu(111) 表面における自己集積化と、それに関連する Na の役割について報告しました。

Ladenthin 氏（フリツツハーバー研究所、領域外）は、原子分解能 STM を用いて Cu(111) 表面におけるポルフィセンのトランス-シス異性化のホットキャリアによる制御を報告しました。

江口氏（物材機構、A02 公募連携）は、層状ケイ酸塩に吸着させたポルフィリンの配向が溶媒の種類、混合率により制御可能であることを報告しました。

南谷氏（東大院工、領域外）は、理論科学の観点から解析した、金属表面における金属フタロシアニンの近藤効果について報告しました。

大洞氏（阪大院工、A03 公募代表）は、二つのベンゼン環を有するポルフィセンの合成と分光学的性質を報告し、柔らかな歪んだ構造が特殊なシス体を安定に存在させていることを報告しました。

本ワークショップでは、どの講演に対しても活発な議論が行われ、多くの質問やコメントを会場より頂きました。得られた知識や知見は本研究領域の発展に寄与すると期待されます。最後になりましたが、講演者および参加者の皆様、運営を援助下さった総括班の皆様に感謝申し上げます。





A02 計画班の宮崎充彦さんが分子科学会奨励賞を受賞

藤井 正明（東工大・A02 計画班）

平成 26 年 9 月 16 日、東京工業大学デジタルホールにて開催された分子科学会総会において、宮崎充彦さん（A02 計画班研究分担者、東工大資源研・助教）が分子科学会奨励賞を受賞しました。ここに心よりお祝い申し上げます。

分子科学会奨励賞は分子科学研究分野において質の高い研究成果を挙げ、分子科学の発展に寄与したと認められる満 40 才未満の若手研究者を対象とする賞であり、分子科学を担う次世代に与えられる賞です。宮崎さんは「ナノ秒およびピコ秒時間分解赤外分光法による分子クラスター内化学反応の研究」という研究業績で受賞されました。この受賞は分子クラスターの構造研究から一步踏み出したもので、ここ数年精力的に取り組んでいる、分光学に立脚した化学反応機構の研究に対して与えられたものです。宮崎さんはフェムトケミストリーなど超高速レーザーを用いた従来の化学反応研究に対し、不確定性原理による波長分解能の欠如が実在分子系にとって深刻な問題であるとの問題意識を抱き、時間分解能とエネルギー分解能を両立させたピコ秒時間分解赤外分光法を開発しました。これにより分子クラスター内の溶媒再配向運動など柔らかな分子系での化学反応がどのように進行するのか実時間で観測する事に初めて成功しました。さらに、中赤外レーザー分光法とそれに必要なレーザーを開発することで水素結合形成に依る振動バンドのブロードニングの影響を回避することに成功し、酸解離という基本的な化学反応素過程に溶媒が何分子必要なのか、初めて明らかにしました。このような方法論は柔らかな分子系のダイナミクスを捉える上で大変有用で、本領域にとっても重要と考えられます。以下、内容をご紹介します。

1. 水和クラスターの光イオン化誘起水分子異性化の実時間観測

宮崎さんは 3 台の波長可変高強度ピコ秒レーザーを利用した状態選択的な時間分解赤外分光をアセトアリド - 水クラスターへ適用し、光励起（イオン化）による単一の水分子の再配向運動を実時間で観測することに世界で初めて成功しました。この結果は基質の光励起による第一溶媒和圏の水分子の配向反転ダイナミクスを分子レベルで実測したものであり、分子動力学

シミュレーションのベンチマークとしても非常に重要なで、事実、時間分解赤外スペクトルを再現するという強い制約のもとで MD シミュレーションを行うことで初めて正しい反応経路を示すことにも成功しています。宮崎さんの手法は赤外スペクトル全体の時間変化を捉えるため反応経路全体の情報が「可視化」されるに等しく、溶媒和ダイナミクスや大きな分子系での化学反応追跡の強力な手段である事がこれから実証されました。化学反応を個別の分子の動きで実時間追跡する研究は今後の発展が大いに期待されます。

2. 中赤外レーザー光源の開発と骨格振動領域の赤外分光によるクラスター内反応研究

宮崎さんはレーザー工学研究者と共同で新規非線形光学結晶 ZnGeP₂による中赤外高強度波長可変レーザー光源を開発し、その超音速ジェット赤外分光法への応用を世界に先駆けて進めました。光源そのものの分解能と出力も世界最高性能であり、レーザー工学からも高く評価されています。この中赤外レーザーは酸塩基対のプロトタイプであるフェノール - アンモニアクラスターの反応研究に用いられ、フェノレートアニオンの生成を中赤外スペクトルにより初めて検出しました。これによりフェノールが酸解離を起こすにはアンモニアが最低 6 分子必要であることを捉える事に成功し、化学反応研究に対する中赤外レーザー分光の有用性を実証しました。さらにこの手法は励起状態プロトン移動反応を起こすとされているナフトール・アンモニアクラスターにも適用され、研究グループごとに見解が分かれていた励起状態プロトン移動反応に必要な最小アンモニア分子数が 5 分子であることを光学的に示すことに成功し、長年の論争に終止符を打つことができました。宮崎さんが今後益々ご活躍されることを期待しております。





A01 班班友 八木清氏が第 8 回分子科学奨励賞を受賞

石内 俊一（東工大資源研・A02 班分担者）

A01 班班友の八木清氏（理化学研究所）が第 8 回分子科学奨励賞を受賞された。本新学術領域のメンバーとして大変喜ばしく、心よりお祝い申し上げる次第である。八木氏は非調和振動解析ソフト SINDO を開発され、我々実験家が測定する赤外スペクトルの解析に大きな貢献をされおり、私もそのお世話になっている一人である。これまで、様々な量子化学計算パッケージを用いた基準（調和）振動解析とモード内の非調和性を考慮するためのスケーリングファクターというまやかしで実測の赤外スペクトルを解析することがスタンダードとなっており、これはそれなりの成功を収めてきた。しかし、本新学術領域で扱うような柔らかい大きな分子では多数の振動バンドが観測され、非調和性をあらわに考慮しないと定量的に実測のスペクトルを再現することが困難になってきた。さらに、炭素鎖の微妙なコンフォメーションの違いはその CH 伸縮振動領域に鋭敏に反映されるが、一般的に CH 伸縮振動は他のモードとのカップリングが強く、基準振動解析では再現が難しい。そのため、微妙なコンフォメーションの違いに関する情報が含まれているにもかかわらず、解析にはほとんど用いられてこなかった。SINDO により高精度の非調和振動解析が可能になったおかげで、柔らかい分子のコンフォメーションの解析に CH 伸縮振動領域を用いることができるようになった。八木氏の開発した手法は、これまでの赤外スペクトルの解析法に代わる新たなスタンダードになる可能性を秘めており、世界的にもその重要性が認められつつある。

以下、八木氏の業績をもう少し掘り下げて紹介する。非調和振動解析は、1) 非調和ポテンシャルを求め、2) それを含む Schrödinger 方程式を解く、ということに尽きる。このような取り組みは、八木氏によって始められたわけではなく、古くより多くの理論家が研究してきたが、それは比較的小さい個別の分子に対してであり、どんな分子でも扱えるような robust な手法ではなかった。そのため、基準振動解析のように実験家も簡単に扱えるような計算手法として普及することができなかった。八木氏は量子化学計算により 4 次のポテンシャル (Quartic Force Field: QFF) とより高価なグリッドポテンシャルを求める方法を開発し、これらを効果的に使い分けることで、多原子分子の非調和ポテンシャルを効率良く計算する方法を可能にした。次に Schrödinger 方程式を解く訳であるが、これは電子



励起状態計算に比すと分かりやすい。電子励起状態は 0 次近似でいう様々な電子状態のカップリングと考える訳であるが、このカップリングを扱う方法には、変分法により様々な電子配置の線形結合を決める方法

(配置間相互作用 (CI) 計算) と摂動法がある。非調和振動計算ではまさに励起状態を計算する必要があり、同様のアプローチが可能である。しかし、振動計算の場合、電子状態計算に比べて多次元の度合いがはるかに高いため、特に多原子分子に対する計算では如何に精度を維持しつつ負荷を減らすかが最重要課題である。八木氏はこの問題に対して 2 つの新しい方法を開発した。1 つは振動配置間相互作用 (VCI) 計算に最適化座標を用いる方法である。最適化座標は、1 モード関数とその座標変換行列を変分パラメータとして振動自己無撞着場 (VSCF) エネルギーを最小化するように両者を同時に最適化することによって得られる。この最適化座標を用いると基準座標を用いた場合に比べ VCI 計算が革新的に加速される。しかし、やはり VCI 計算は計算負荷が高いため、より低負荷の摂動論を用いる方法も開発されている。摂動論を用いたときの問題は、偶然縮退があると解が発散することであり、このような状況が普通に起こる振動計算では大きな問題である。八木氏は、相互作用の弱い場合は摂動的に扱い、強い場合は CI で扱う擬縮退摂動論 (QDPT) を振動計算に取り入れた (VQDPT)。これにより、従来法に比べて精度、数値的安定性、計算効率のバランスが取れた優れた方法の開発に成功した。

八木氏の業績の特筆すべき点は、これらの方法を前述の SINDO に実装し、我々実験家にも扱えるようにしたという点であり、まさに、実験と理論を融合することにより新たな学術的地位を開こうとする本新学術領域の精神が具現化していると言える。今後の八木氏のますますの御活躍を心よりお祈りする。



物質・材料研究機構の Dr. Fengniu Lu が 13th ECME2015 において Poster Award を受賞

中西 尚志 (物材機構・A03 計画研究代表者)

Dr. Fengniu Lu が、2015 年 9 月 1 日～5 日にフランス・ストラスブール大学において開催された、13th European Conference on Molecular Electronics (ECME 2015) にて Poster Award を受賞しました。この国際会議は、欧州内にて隔年で開催される分子エレクトロニクスに関する国際会議として 13 回目を迎えることからも分かる様に認知度が高く、Design and synthesis、Self-assembly、Single Molecule electronics、Interfaces、Bioelectronics、Graphene and 2D materials、Charge Transport、Photophysics、Light harvesting and Energy、Spintronics、Lighting and Photonicsなどの研究トピックスを網羅している。今年は、基調・招待講演を含む 57 件のオーラル発表に加え、259 件のポスター発表があり、その中から Dr. Lu の発表も含め 6 件が賞に選ばされました。Dr. Lu は、筑波大学の鍋島達弥研究室にて学位取得後、2014 年 4 月より博士研究員として NIMS の私の研究チームに加入し、「発光機能を有す常温液状液体材料の開発研究」に従事しています。今回の受賞は、ピレン分子を発光プローブとして、機能性 π 共役部位の液体分子内における孤立・隔離環境の探索の興味から始まった研究に対して評価された結果です。発光機能ダイナミクスに関しては学習院大学の高屋智久先生、並びに分子運動ダイナミクスに関しては横浜国立大学の川村出先生との新学術領域内共同研究の成果でもあります。この場をお借りしまして、両先生の多大なるご協力に御礼申し上げると同時に Dr. Lu のこれまでの努力に対し、心からお祝いの言葉を贈りたく思います。

Dr. Lu の研究は、一次元もしくは二次元性の分子組織化（如何にして π 共役系分子群を望みの分子配向性を保持した組織構造として構築するか）がメインストリームな有機半導体・発光体の研究方向性とは真逆にあり、如何にして π 共役分子部位を孤立・隔離できるかが考慮され、さらに加工の優位性から常温液体の材料として仕立てる分子設計戦略に沿って行われている。π 共役分子部位として光学情報に関する知見が豊富なピレンを採用し、周りに挿入する置換基の数や位置の違いにより、様々な視点からピレン液体の発光特性ならびに液体物性を評価している。Dr. Lu は複数の常温

液状ピレン化合物を合成し、その光学物性挙動を評価した。発光挙動の詳細に関しては、高屋先生との共同研究により、ピレンの隔離状況に依存した励起状態特性を明らかとした。また、液体のバルク状態と分子レベルでの動的ダイナミクスの相関 (Neat-State NMR@川村先生) や光学特性との関連などにも踏み込んで議論しており、聴衆の興味を大いに刺激していた。2 時間にわたり Poster 発表の間、聴衆が途切れることなく白熱したディスカッションが繰り広げられ、その結果として Poster Award の受賞に繋がりました。このような経験を自信に、Dr. Lu の益々の活躍に期待したいと思います。

Dr. Lu は本新学術領域研究の若手研究者海外派遣制度の支援を受けて、受賞のあった国際会議の前後に、同じくストラスブールの IPCMSなどを訪問し、複数名のシニアリサーチャーとのディスカッションも行いました。その詳細は、ニュースレター No.25 (平成 27 年 9 月号) の p.186 へ掲載されていますので、合わせてご覧頂きたい。

この Poster Award は Wiley 社がスポンサーとなっており、副賞として Wiley 社より 200 €の書籍の購入権利が授与された。本人の研究興味に沿った本を購入し、今後の研究に役立てて有効活用して欲しいと願っている。



13th ECME 2015 にてポスター発表する様子 (左) と Poster Award を受賞した Dr. Lu (右)