



業績紹介：分子シミュレーションと和周波発生分光計測による有機カーボネート液体界面の解明

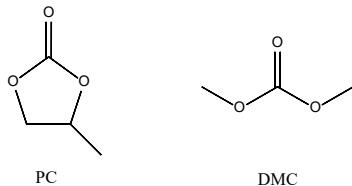
森田 明弘 (東北大理・A01 計画研究代表者)

論文題目："Surface Structure of Organic Carbonate Liquids Investigated by Molecular Dynamics Simulation and Sum Frequency Generation Spectroscopy"

著者 : L. Wang, Q. Peng, S. Ye, and A. Morita*

雑誌巻号 : *J. Phys. Chem. C*, **120**, 15185-15197 (2016).

プロピレンカーボネート(PC)やジメチルカーボネート(DMC)に代表される有機カーボネートは、広く電池系で使用されている有機溶媒である。



これらの有機溶媒は、水と比べて電位窓が広く、しかも極性も比較的大きくてイオンを溶解するなど多くの特長をもち、リチウムイオン電池等で広く実用化されている。しかし電極界面における溶液構造は分子レベルで未開拓であり、その解明を目指して和周波発生(SFG)分光と分子シミュレーションによる有機カーボネート界面の研究をスタートした。和周波実験の計測は、これまで電池系界面で多くの実績をもつ北海道大的叶深准教授グループが行ったもので、実験と理論の共同研究である。

SFG 計算のため、我々が提案した Charge Response Kernel について PC や DMC の分子モデルを開発し、その評価を兼ねて純溶媒の気液界面の SFG スペクトルを計算した。図 1 にあるように、実測の C=O 伸縮領域のスペクトルをよく表すことが確認できる。

さらに非線形感受率の虚部 $\text{Im}[\chi^{(2)}](\text{ssp})$ を計算したところ、どちらの液体も C=O 伸縮バンドは bipolar な特徴を示すが、PC と DMC ではその符号が反対になることを見出した。この定性的な違いは、両者の界面構造に顕著な違いがあることを示唆している。分子シミュレーションによる解析の結果、PC では表面近くの分子配向において、振動的な秩序構造が比較的深くまで残るのに対して、DMC では表面第一層でもほとんどランダムで、そのような構造は見られない。その違

いの起源は、PC 分子は反平行の二量体構造をとりやすいが、DMC 分子にはそのような傾向がないためであることが分かった。さらに SFG スペクトルで $\text{Im}[\chi^{(2)}](\text{ssp})$ の符号が反対になることも、その構造に基づいて理解され、bipolar となるメカニズムが両者で異なるためであることが明らかとなった（図 2）。

本研究グループでは、これまでに SFG 分光の計算手法を開発し、主に水溶液系を中心に応用を進めてきた。そこで開発された SFG 理論も分子モデル手法も一般性をもち、系の種類によらない汎用的な発展へのポテンシャルが高い。そのため今後、有機分子などの界面系への展開が見込まれる。本論文は非水系電池への応用に向けた初めての成果で、電極界面を含めた固液界面の解析など多くの応用へと拡げていく予定である。

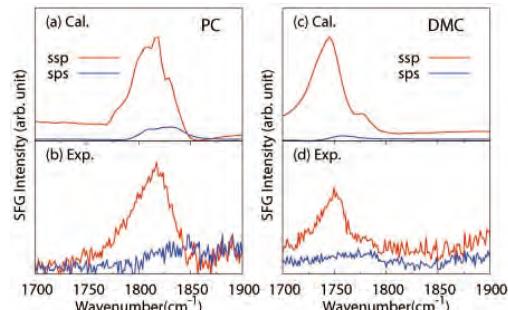


図 1. 計算（上）および実験（下）による PC（左）および DMC（右）液体表面の SFG スペクトル。赤線は ssp、青線は sps 偏光で、C=O 伸縮領域を示す。

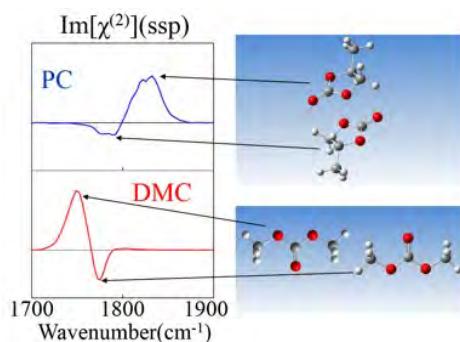


図 2. (左) PC および DMC 表面における $\text{Im}[\chi^{(2)}](\text{ssp})$ スペクトルの計算値。右パネルはその bipolar バンドのメカニズムの違いを示す。



業績紹介：水表面の溶媒和電子を観測

松崎 維信（理研, A02 計画研究連携研究者）
日下 良二（理研, A02 計画研究連携研究者）
二本柳聰史（理研, A02 計画研究連携研究者）
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：“Partially hydrated electrons at the air/water interface observed by UV-excited time-resolved heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy”

著者：Korenobu Matsuzaki, Ryoji Kusaka, Satoshi Nihonyanagi, Shoichi Yamaguchi, Takashi Nagata, and Tahei Tahara

雑誌巻号：*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7551.

液体中に電子が放出されると、電子は溶媒に取り囲まれて溶媒和電子が形成される。溶媒和電子は反応性が高く、例えば紫外線による DNA の損傷など生物の重要な過程にも関与していると考えられている。このため、これまでにバルク水中の溶媒和電子の構造とダイナミクスについては、実験、理論の両面から極めて精力的に研究されてきた。しかし、界面で溶媒和電子がどのような形で存在しているかについてはこれまでほとんど分かっていない。数少ない研究には、水表面の電子は部分的に溶媒和されていると主張するもの、完全に溶媒和されていると主張するものがあり、またそれ以前に表面に溶媒和電子が存在することを示す確定的な証拠さえ示されていなかった。^{1,2,3}

我々は、紫外光励起と界面選択的な振動分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を組み合わせた新しい分光法「紫外励起時間分解ヘテロダイン検

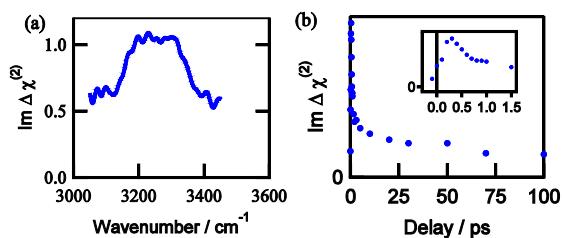


図 1. (a) 紫外励起後 0.2 ps における水表面の時間分解 $\text{Im } \chi^{(2)}$ スペクトル。3260 cm^{-1} を中心に幅の広い正の過渡バンドが OH 伸縮領域に観測される。(b) 3260 cm^{-1} の過渡バンドの時間変化。

出振動和周波発生分光法 (UV-excited TR HD-VSFG)」を開発した。これにより、紫外光励起後のフェムト秒ダイナミクスを界面選択的に計測することが可能になった。本研究では、この手法を水表面における溶媒和電子の観測に適用した。

267 nm の紫外光照射に伴う水分子の 2 光子イオン化によって水表面付近に電子を発生させ、紫外光照射からの遅延時間の関数として界面選択的な過渡スペクトル ($\text{Im } \Delta \chi^{(2)}$) を測定した。その結果、図 1a に示すように、電子を水和している水分子に由来する正の過渡 OH 伸縮バンドが明確に観測された。これは溶媒和電子が水界面に存在することの決定的証拠である。また、OH バンドが正であることは水が水素上向きで配向していることを意味している。さらに、この OH バンドの中心波数は、気相クラスターで観測された値とバルク水中で観測された値の中間に位置している^{4,5}。これらの結果から、水表面の電子は下側半分が部分的に溶媒和された構造をとっていると考えられる(図 2)。さらに水表面に生じた電子は約 100 ピコ秒で、水中に拡散していくことが明らかとなった(図 1 b)。

本研究で開発した UV-excited TR HD-VSFG は、今後界面における様々な化学反応ダイナミクスの解明に役立つと期待される。

References:

1. Siefermann *et al.*, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 274.
2. Sagar *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 6917.
3. Buchner *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 5837.
4. Mizuno and Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2411.
5. Hammer *et al.*, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 244311.

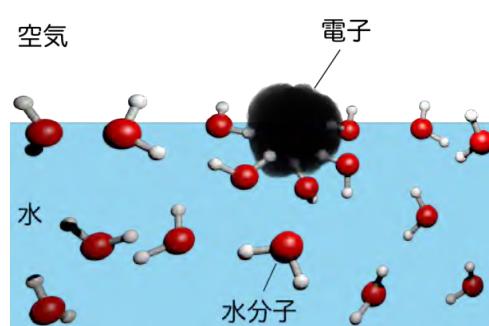


図 2. 水表面に過渡的に存在する水和電子の概念図。電子は下半分（水相側）が水和された状態で存在する。別の理論研究から、電子は空間的に広がりを持った状態であると考えられている。



業績紹介：気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルは四重極子に支配されていた

二本柳聰史（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）
石山達也（富山大・A01 計画研究分担者）
森田明弘（東北大・A01 計画研究代表者）

論文題目：“Bend Vibration of Surface Water Investigated by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation and Theoretical Study: Dominant Role of Quadrupole”

著者：A. Kundu, S. Tanaka, T. Ishiyama, M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi, H. Sawai, S. Yamaguchi, A. Morita, and T. Tahara

雑誌巻号：*J. Phys. Chem. Lett.* 2016, 7, 2597

界面水の構造を分子レベルで理解することは水界面で起こる種々の化学過程を理解する上で非常に重要である。理研の田原 G では独自に開発したヘテロダイン検出と周波発生 (HD-VSFG) 分光法を用いて様々な水界面における水の構造を研究してきた。この方法では、二次非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) に比例するスペクトルが実験から直接得られるため、従来の VSFG 法よりも豊富でかつ直接的な情報が得られる。長年、界面水の HD-VSFG 分光測定は OH 伸縮振動領域に限られていたが、数年前に変角振動領域の VSFG スペクトル ($|\chi^{(2)}|^2$ に相当) が報告された¹。さらに、この変角領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルが正と負の二つのバンドからなることが理論計算から提案されていた²。

そのような背景の下で、我々は空気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルを直接測定した。その結果、図 1 の赤線で示すように、空気水界面の変角振動領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) は 1660 cm^{-1} 付近にプロ

ードな一つの正のバンドを示すことがわかった。この結果は、変角領域に正負のバンドの存在を予測した理論計算と明らかに異なっている。変角バンドが正であることは、双極子近似の下では、水表面の水の双極子が平均的に水素下向き (O-H の水素がバルク側に向いている) であることを意味している。この結論は伸縮振動領域のこれまでの議論と一見一致しており、実際我々はこの趣旨で論文の初稿をほぼ書き終わっていた。

ところがさらに実験を進めるうちに、驚くべき事実が明らかになった。正および負に帶電した界面においても同様に正のバンドが観測されたのである。図 1 に青線で示すように、表面が負に帶電する 2.1 M NaI 溶液の $\text{Im}\chi^{(2)}$ の変角バンドも正で、なおかつ強度が純水のおよそ 1.5 倍あった。このような $\chi^{(2)}$ スペクトルの挙動は、双極子近似では説明できない。なぜなら、純水表面と負に帶電した界面では水の配向が逆転しており、双極子近似に基づいて考えると $\chi^{(2)}$ スペクトルの符号は逆になる、あるいは強度が減少するはずだからである^{3,4}。実際、OH 伸縮領域では符号の反転が観測されており、これが伸縮領域の $\chi^{(2)}$ スペクトルが双極子由来であることの強い根拠となっている。符号の逆転を示さない変角バンドの挙動は双極子近似の中では理解できず、四重極子遷移の大きい寄与を示唆する。森田 G の理論計算は、界面双極子項よりもバルク四重極子項が大きくなることを示し、変角バンドがバルクの寄与に支配されていることが示唆された。

VSFG を使う目的は界面選択的なスペクトルを得ることにある。しかし本研究結果は新しいバンドや試料に対して適用する場合、バルクの寄与についても慎重に判断する必要があるという教訓を与えている。

本研究は A02 田原 G と A01 森田 G との共同研究である。

Reference

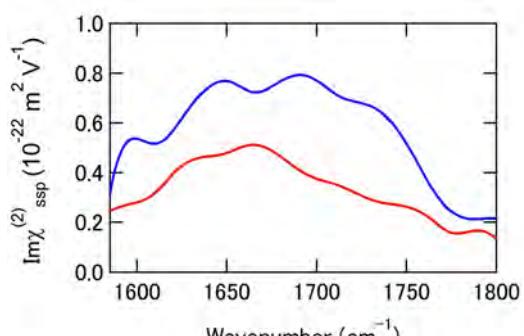


図 1. 重水で規格化した空気／水界面の $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部（赤線：純水、青線：NaI 溶液）。

(1) Vinaykin, M.; Benderskii, A. V. *J. Phys. Chem. Lett.* 2012, 3, 3348.

(2) Nagata, Y.; Hsieh, C.-S.; Hasegawa, T.; Voll, J.; Backus, E. H. G.; Bonn, M. *J. Phys. Chem. Lett.* 2013, 4, 1872.

(3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 204704.

(4) Tian, C.; Byrnes, S. J.; Han, H.-L.; Shen, Y. R. *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, 1946



業績紹介 : p53 が標的 DNA 配列を探索するための 新しい機構「標的結合確率の制御」の提案

伊藤 優志（東北大学・A02 研究協力者）
高橋 聰（東北大学・A02 計画研究代表者）
鎌形 清人（東北大学・A02 連携研究員）

論文題目："Activation of p53 facilitates the target search in DNA by enhancing the target recognition probability"
著者 : Yuji Itoh, Agato Murata, Seiji Sakamoto, Kei Nanatani, Takehiko Wada, Satoshi Takahashi and Kiyoto Kamagata

雑誌巻号 : *J. Mol. Biol.* **428**, 2916-2930 (2016).

ある文章が、本棚の中のどの本のどのページに書いてあったのか、思い出せない経験はないでしょうか？この文章の出典を急いで調べなければならない場合に、どういう調べ方が効果的でしょうか？

発癌抑制タンパク質 p53 を始めとする転写活性化因子は、「本棚の中から文章を探す」ことに対応する機能を持つ一群のタンパク質です。p53 は、細胞がストレスを感じるとリン酸化などの修飾を受けて活性化され、長大な DNA の配列の中から 20 塩基対ほどの標的配列に結合し、ストレスに対する防御機構のスイッチを入れる働きを持ちます。転写活性化因子が速く正確に標的に結合することは、細胞の維持に必須の機能であるとともに、分子科学としても大変興味深い過程です。

これまでの研究から、転写活性化因子は「一次元拡散」と「三次元探索」という二つの機構により標的を探し出すとされます。一次元拡散とは、p53 が DNA 上を滑ることで標的に結合する機構です。三次元探索とは、p53 が DNA のある部位から離れ、空間的に他の部位に移る機構です。本棚のたとえで考えると、前者は本棚の本を頭から読む作業に対応し、後者は本をランダムに引き抜いて開いたページを読む作業に対応すると言えます。効果的な探索のためには、これら二つが適切に組み合わされることが大切だとされます。

我々は、p53 の標的探索過程を一分子蛍光観察し、探索の分子機構を理解することを目指しています。昨年発表した研究では、スライドグラス上に DNA を張り、その上を蛍光色素ラベルした p53 が滑る運動を一分子観察することを可能にしました[1]。本研究では、DNA の中心に p53 の標的配列を埋め込み、この上を p53 がどのように運動するのかを観察しました。

本研究を開始する前、我々は p53 が標的配列にあれば必ずその部位に結合すると考えていました。我々だけでなく、多くの研究者が DNA 上を拡散してきた転写活性化因子が標的に結合する確率（標的結合確率:TRP）は 100% であると仮定していました。しかし、我々の実験結果は予想と異なり、野生型の p53 は標的配列に出会っても通り過ぎる場合がほとんどであり、TRP はわずかに 7% でしかないことが示されました。

さらに、リン酸化されて活性化した状態をまねた変異体（活性化型）と、標的配列への結合能を失った変異体（不活性型）も用意し、これらの違いも調べました。その結果、活性化変異体では TRP が 18% となり、不活性化変異体では 0% となりました（図 1）。すなわち、野生型の p53 は標的に結合しないように TRP をわざと低く抑えているものの、活性化されると TRP を制御することで標的への結合を向上させることができます。

本研究は、p53 の標的探索において見落とされていた重要な機構を提案するものであり、今後の展開の可能性を拓くものです。他の転写活性化因子においても TRP の制御が行われている可能性があるほか、細胞環境や他の因子による TRP の制御も大切な課題です。特に、p53 が標的配列に到達してから結合するまでのダイナミクスの探求が待たれます。

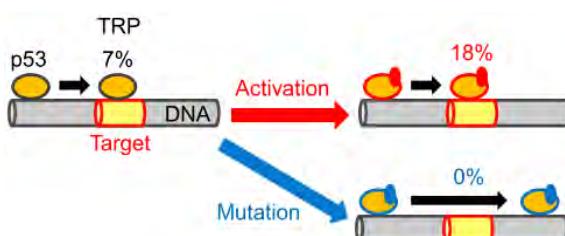


図 1: TRP による p53 と標的配列の結合の制御

引用文献

- [1] A. Murata, Y. Ito, R. Kashima, S. Kanbayashi, K. Nanatani, C. Igarashi, M. Okumura, K. Inaba, T. Tokino, S. Takahashi and K. Kamagata, *J. Mol. Biol.* **427**, 2663–2678 (2015).



業績紹介：超高速近赤外誘導ラマン分光計の開発と応用

高屋 智久 (学習院大・A02 公募研究代表者)
岩田 耕一 (学習院大・A02 班友)

論文題目："Development of a femtosecond time-resolved near-IR multiplex stimulated Raman spectrometer in resonance with transitions in the 900-1550 nm region"

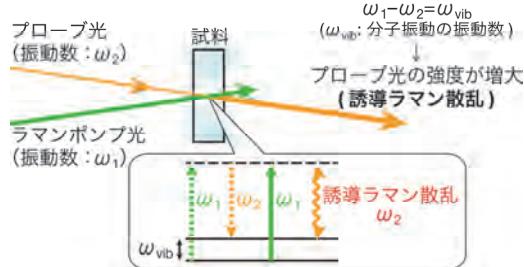
著者 : Tomohisa Takaya and Koichi Iwata

雑誌巻号 : *Analyst* 141, 4283-4292 (2016).

本論文は、超高速近赤外誘導ラマン分光計の開発と応用について報告したものである。

ラマン分光法は、「柔らかな分子系」が持つ分子の構造を観測するうえで最も基本的な手法のひとつである。ラマン分光法では試料の形態を選ばず、特別な前処理の必要がない。また、時間分解分光・顕微分光といった、他の分光手法との組み合わせが容易に可能である。一方、蛍光により測定が妨害される、大きな光子エネルギーにより試料を傷めやすいなどの問題点があり、生体分子や生体組織、新規発光材料など、強い蛍光を放出する分子、あるいは光損傷しやすい分子への適用はきわめて困難であった。

これらの問題は、光子エネルギーの小さい近赤外光を照射してラマン散乱を測定することで解決される。われわれは近赤外領域の2本の光（ラマン励起光：波長 1190 nm、プローブ光：波長 900~1600 nm の白色光）を試料に照射し、非線形ラマン効果のひとつ「誘導ラマン散乱」のスペクトルを観測することにした。誘導ラマン散乱は、ラマン活性な振動が多数の分子について一斉に励振されることにより、ラマン励起光から見てちょうどストークスラマン散乱あるいはアンチストークスラマン散乱と同じ波長を持つプローブ光の強度が変化する現象である（図 1）。そのため、誘導ラマン



散乱はラマン散乱と同じ振動情報を与える。誘導ラマンスペクトルを記録するにはプローブ光のわずかな強度変化を検出する必要があるが、これに対してはわれわれがこれまでに蓄積してきた近赤外吸収分光の技術を応用することができる。

本論文ではフェムト秒時間分解近赤外マルチプレックス誘導ラマン分光計の構成について紹介し、波数分解能約 5 cm⁻¹、時間分解能約 120 fs まで達成可能であることを示した。本分光計の応用として、導電性高分子のひとつであるポリ(3-ドデシルチオフェン)の溶液中における励起ダイナミクスを観測し、分子のコンホーメーション変化による励起非局在化が 100 ps 以降の時間領域で進行することを明らかにした（図 2）。最も一般的な計測手法のひとつである時間分解電子吸収・発光分光では得られない、励起分子の詳細な構造情報が取得できた例である。

われわれは他の測定例として、β-カロテンの第二励起一重項(S₂)状態および最低励起一重項(S₁)状態のフェムト秒時間分解近赤外誘導ラマンスペクトルを測定し、S₂ 状態の分子振動の振動数を決定するとともに、S₂ 状態から S₁ 状態への内部転換における余剰エネルギー散逸の機構を明らかにした[1]。最近の研究で、カロテノイド分子の末端基のわずかな違い、あるいは溶媒の違いにより、カロテノイドの緩和ダイナミクスが大きく異なることが分かってきた。本学術領域では、柔らかな分子系に結合したカロテノイドの緩和ダイナミクス解明をテーマとして研究を進めている。

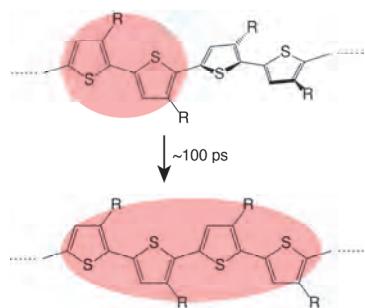


図 2 ポリ(3-ドデシルチオフェン)のコンホーメーション変化による励起非局在化ダイナミクスの概念図。

引用文献

- [1] T. Takaya and K. Iwata, *J. Phys. Chem. A* 118, 4071-4078 (2014).