

先端的分光による分子ダイナミクスの研究：単純系から複雑系へ

Study of molecular dynamics by advanced spectroscopy: From simple molecules to complex systems

理研・基幹研 田原分子分光 田原太平

先端的な分光計測による分子ダイナミクスの研究は近年長足の進歩を遂げ、最近では基本分子の化学変化を 10 フェムト（100 兆分の 1）秒レベルの極めて高い時間分解能で追跡することが可能になってきている。このような実験では超高速で反応する分子の核の運動や構造変化の様子をリアルタイムで観測することができ[1-3]、それと量子化学計算とを合わせることによって化学反応の本質に迫る研究が可能になりつつある。その一方、近年のライフサイエンスの飛躍的發展は、われわれに生命を頂点とする物質の階層構造を強く意識させるようになり、同時に複雑な分子系においては基本分子の研究だけからでは明らかにすることのできない現象や機能が多く進行していることを明示するようになってきた。よって、今、われわれには、基本分子～分子集合体～生体高分子～不均一複合系～生体という物質階層構造全体、数でいうならば分子一つから 10 の 20 乗を越える数の分子集団を対象とし、そのダイナミクスの包括的理解に向けた研究を行うことが求められている。別な言い方をすれば、基本分子に対する深い理解とその研究で培った高い技術を基軸として、複雑系の研究に大きく踏み出すべき時にわれわれはいる。

われわれはこのような考えに立って、新しい分光計測法を開発し、複雑系の研究を行おうとしている。これまでの基本分子を対象とした研究の立場で考えた場合、最も基礎的で重要な複雑系の一つは界面である。界面は不均一な系に普遍的に表れる場であり、様々な科学・技術分野で重要な働きをしている。しかしながら、界面、特に液体界面での分子の振舞いは未だ明らかではない。その理由の一つは、通常の分光法を用いるとバルクに存在する多数の同種分子からの信号に隠されてしまい、界面分子の情報を得ることが極めて難しいということにある。二次の非線形分光（一般には偶数次の非線形分光）は反転対称性が破れた界面領域でのみ発生する信号を観測する分光計測で、本質的に界面選択性を有する。われわれは短パルスレーザー技術を駆使して、従来では不可能だった測定を可能とする一群の新しい界面選択的非線形分光法を開発した。特に最近、広い波長領域で発生させた和周波信号光を、光位相を確定して参照光と混合し、その干渉成分を一度に測定するマルチプレクス・ヘテロダインと周波分光法を開発した。信号光強度をそのまま測定する従来法（ホモダイン検出）では非線形感受率の二乗（ $|\chi^{(2)}|^2$ ）の情報しか得ることができなかったが、このヘテロダイン検出の実現によって二次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ のスペクトルをそのまま観測することができるようになった。ヘテロダイン検出で得られる $\chi^{(2)}$ スペ

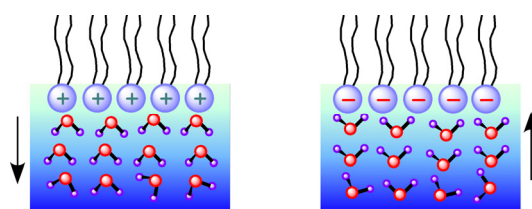


図 1. HD-VSFG による振動スペクトル測定で明らかになった電荷を持つ脂質と水の界面での水分子の配向[6]。

クトルの虚部 ($\text{Im } \chi^{(2)}$) は溶液分子の研究で広く用いられる紫外・可視吸収スペクトル、赤外吸収スペクトルと直接比較することが出来るスペクトルであり、また $\chi^{(2)}$ 信号の符号から界面における分子の絶対的配向の情報を得ることが出来る。われわれは、まず界面分子の電子スペクトルを与えるヘテロダイン検出電子和周波発生 (HD-EFSG) 法を開発し[4]、続いて界面分子の振動スペクトル測定のためのヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 法を実現した[5]。特に HD-VSFG では水界面の OH 伸縮振動領域の振動スペクトルを測定することができ、界面の水の水素結合状態や絶対配向に関する情報を得ることが出来る。われわれはこれを利用して、帯電した空気/水界面における水の反転現象を観測し [5]、また、従来法のデータをもとに主張されていた脂質/水界面での水の配向についての誤った描像を正した[6]。さらに、これまで長く水界面に存在すると考えられていた“氷的な構造”が、実は存在しないことを示した[7,8]。

われわれはこのような液体界面の研究に加え、新たな複雑系への取り組みとして生体高分子に代表される複雑分子の構造揺らぎに対する研究を行おうとしている。複雑な巨大分子には、小さい基本分子にはない“柔らかさ”があり、これがきわめてしばしば生体高分子が高い機能を発現するための鍵となっている。ここで言う“柔らかさ”とは、物理化学的にはエネルギー的に極めて近い多くの準安定構造が存在し、それらが有限温度下で相互変換できることを意味しており、これが高分子の構造の多様性と揺らぎの根源である。この複雑分子の構造揺らぎは同期が取れない自発的なものであり、多数の分子からなる分子集団に対する通常の分光計測で研究することは難しい。われわれは、短パルス光励起による時間分解測定と顕微鏡下での相関分光を組み合わせることで、蛍光寿命の相関を通して生体高分子の構造多様性・揺らぎの情報を得ようとする新しい相関分光法 (二次元蛍光相関分光法) を開発した[9]。この方法は、ナノ秒～ミリ秒時間領域でのタンパク質、DNA、RNA、脂質膜等、複雑分子系の構造揺らぎに対して新しい知見を与えるポテンシャルを持っている。

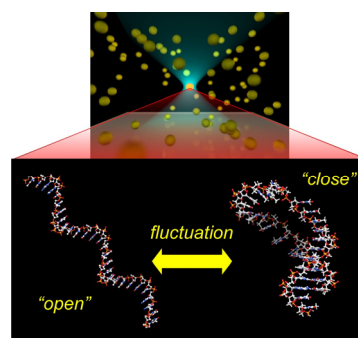


図 2. 新しい相関分光法による生体分子の構造揺らぎの研究。

【参考文献】

- [1] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu and T. Tahara, *Science* **322**, 1073 (2008).
- [2] Z. Wei, T. Nakamura, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8205 (2011).
- [3] M. Iwamura, H. Watanabe, K. Ishii, S. Takeuchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 7728 (2011).
- [4] S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **129**, 101102 (2008).
- [5] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **130**, 204704 (2009).
- [6] J. A. Mondal, N. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 10656 (2010).
- [7] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 6867 (2010).
- [8] S. Nihonyanagi, T. Ishikawa, T. Lee, S. Yamaguchi, M. Bonn, A. Morita and T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* in press.
- [9] K. Ishii and T. Tahara, in preparation.