

4P061 グラファイト(0001)面上のアルカテトライン極薄単分子層と重合生成物の構造評価

(東京農工大¹, 北里大理²) ○菊地 健太¹, 山崎 俊弥¹, 仲本 真虎¹, 奥田 昌平¹, 池田 祥子¹, 中村 淳一郎¹, 尾崎 弘行¹, 遠藤 理¹, 尾池 秀章¹, 真崎 康博²

Characterization of extrathin alkatetrayne monolayers on graphite (0001) and the polymerization products

(Fac. Engin., Tokyo Univ. Agric. & Technol.¹, Fac. Sci., Kitasato Univ.²)

○Kenta Kikuchi¹, Shunya Yamazaki¹, Matora Nakamoto¹, Shohei Okuda¹, Shoko Ikeda¹, Junichiro Nakamura¹, Hiroyuki Ozaki¹, Osamu Endo¹, Hideaki Oike¹, and Yasuhiro Mazaki²

中央にジアセチレン (D)、両末端にアセチレン (A) を有する 1,15,17,31-dotriacontatetrayne (DTTY) を冷却したグラファイトの (0001) 面に蒸着すると、all-trans の分子が炭素骨格を下地に平行にした flat-on 配向で並んだ単分子層が得られ (図 1(a))、これは紫外線照射により織物状ポリマー単一層 *atomic cloth* (AC) に変換される (図 1(b)) [1,2]。アルキル鎖の並びをポリジアセチレン (PD) とポリアセチレン (PA) で交互に架橋した構造の AC は、高度規則性を有する 1次元 π 共役系の配列として重要である。大気に曝した AC に対して周期構造が決定されたが [3]、扱

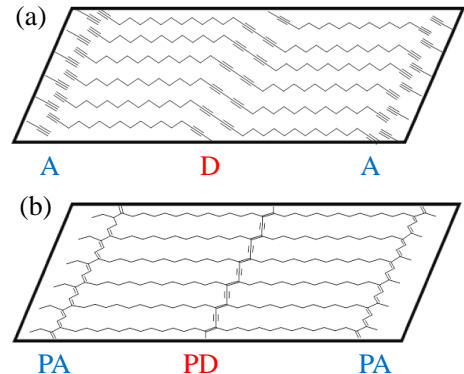


図 1 (a) DTTY 単分子層と (b) *atomic cloth* (AC)。

いが難しいモノマーの単分子層の詳細な構造や反応素過程には不明な点が多い。新たに注意深く合成した DTTY を用いて、電子構造・幾何構造の変化の検討を再開した。

劈開した高配向熱分解グラファイト (HOPG) を電子分光器の試料室で加熱清浄化後 210 K に冷却し、蒸着単分子層を形成した。重水素ランプの紫外線を石英窓から単分子層に照射し、 He^* (2^3S , 19.82 eV) 準安定励起原子電子スペクトル (MAES) と He I (21.22 eV) 紫外光電子スペクトル (UPS) の変化を追った。また、走査トンネル顕微鏡 (STM) の試料室で同様に形成した単分子層に対し、定電流モードで STM 像を得た。

図 2 に基板 (i)、照射前 (ii) および照射後 (iii, iv) の DTTY 単分子層に対する UPS (a) と MAES (b) を示す。未照射膜の UPS にはアルキルバンド R が細かい構造を伴って現れ、高 E_k 領域には D と A の $\pi^\perp \cdot \pi^\parallel$ MO に基づくバンド $D_{a,b}^{\perp,\parallel}$ 、 $A_{a,b}^{\perp,\parallel}$ 、 $D_b^{\perp,\parallel}$ がみられる。

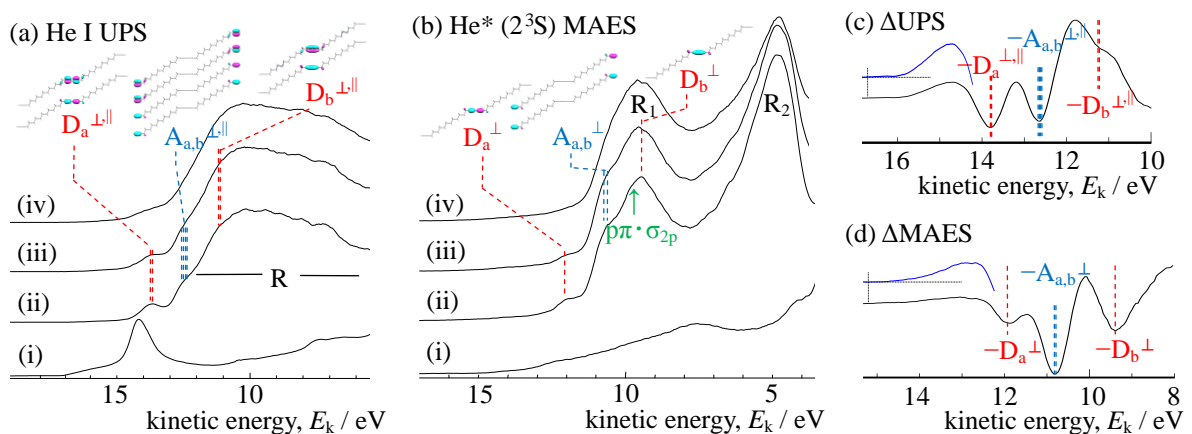


図 2 (a)・(b) 210 K に保持したグラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の紫外線照射に伴う He I (21.22 eV) UPS (a) と He^* (2^3S , 19.82 eV) MAES (b) の変化; (i) グラファイト基板、(ii) 未照射膜、(iii) 照射時間 $t = 2$ h、(iv) $t = 12$ h。 (c)・(d) (iv) から (ii) を引いた差分スペクトル (Δ UPS (c)、 Δ MAES (d))。

一方、MAES では、炭素骨格に垂直な方向に大きな広がりを持つアルキル鎖の擬 π ($p\pi$) $\cdot\sigma_{2p}$ MO に基づくバンド $R_1\cdot R_2$ が flat-on 配向に特徴的な強度分布を示し、高 E_k 側には π^\perp MO のみに基づくバンド $D_a^\perp\cdot A_{a,b}^\perp\cdot D_b^\perp$ がみられる。UPS \cdot MAES とともに grafoil 上の単分子層の場合 [1,2,4] と比べ、 π バンドが明瞭に現れ、より高い凝集構造の規則性が示唆される。照射後は π バンドが潰れ、共役系の伸張とともに軌道エネルギーが分裂していくことを示すが、MAES のバンド $R_1\cdot R_2$ が強調されたままであり、flat-on 配向が保たれて重合が進行することが分かる。図 2 (c) \cdot (d) は、(iv) から (ii) を引いて得た Δ UPS と Δ MAES である。 Δ MAES におけるマイナスバンド ($-D_a^\perp\cdot -A_{a,b}^\perp\cdot -D_b^\perp$) の強度比は概ね MO 数に対応し、D と A の重合が同時に進行していると考えられる (Δ UPS では PD の C=C 結合に局在化した π^\parallel MO に基づくプラスバンドが $-A_{a,b}^\perp$ に重なる)。 Δ UPS の高 E_k 側の立ち上がり $E_k^{\text{th}} = 16.7$ eV より得られるイオン化ポテンシャルの閾値 $I_p^{\text{th}} = 4.5$ eV は、17,19-hexatriacontadiyne (HTDY) から得られる帯状ポリマー (atomic sash) 単分子層の $I_p^{\text{th}} = 5.0$ eV [5] よりも小さい。計算によれば PA は PD より小さな I_p を与えるため [6]、 Δ MAES \cdot Δ UPS の最高 E_k 部の構造は、A の π^\perp MO 由来のバンドの頂上に基づくと考えられる。ただし AC の I_p^{th} は PA に対する実測値 $I_p^{\text{th}} = 5.24$ eV [7] よりも著しく小さく、これが AC の特異な構造に由来する可能性がある。差分スペクトルの詳細な帰属を行うべく、周期的境界条件を課した計算を試みている。

図 3 に DTTY 単分子層の STM 像を示す。広範囲像 (a) では、2 nm 間隔で明線が走り、配向の揃った (ドメインサイズの大きな) カラム構造の生成が分かる。狭い領域の像 (b) では、模様異なる 2 種の明線が交互に並び、これらにほぼ直交する細線がみられる。高速フーリエ変換による格子定数 $a = 4.1$ nm、 $b = 0.47$ nm、 $\gamma = 95^\circ$ からモデル分子配列 (c) を得た。HTDY 単分子層の STM 像 [8] の明線に似ている青矢印の線が D の並びに対応し、黄矢印の線が A の並びに対応すると思われる。 b の値は HTDY 単分子層の場合と同じであるため、D の充填様式も同様であると考えられる。一方、(c) のモデルでは、左右のカラムに属する分子の A 末端がかみ合って交互に並んでいるものの、2 個ずつが対をなしており、PA が PD と同時に“トポケミカル”に生成する描像を描くことは容易でない。

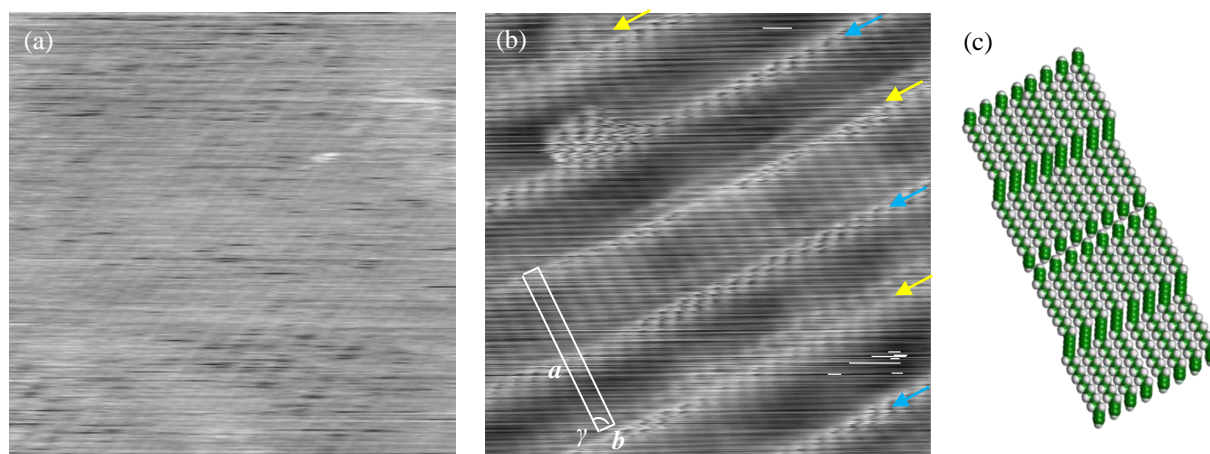


図 3 (a) \cdot (b) グラファイト基板に形成した DTTY 単分子層の STM 像。(a) 83 nm \times 83 nm、バイアス電圧 $V = -2.00$ V、トンネル電流 $I = 20$ pA、基板温度 $T = 215$ K; (b) 13 nm \times 13 nm、 $V = 1.96$ V、 $I = 20$ pA、 $T = 80$ K; $a = 4.1$ nm、 $b = 0.47$ nm、 $\gamma = 95^\circ$ 。(c) モデル分子配列。

[1] H. Ozaki, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **76**, 377 (1995). [2] H. Ozaki et al., *J. Chem. Phys.*, **103**, 1226 (1995). [3] T. Takami et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 2755 (1997). [4] 尾崎ら, 分子構造総合討論会 (1993). [5] S. Yamazaki et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 2121 (2013). [6] J. L. Brédas et al., *J. Chem. Phys.*, **76**, 3673 (1982). [7] J. Tanaka et al., *J. Phys.*, C3, 279 (1983). [8] O. Endo et al., *Surf. Sci.*, **545**, 41 (2003).

討するため、回帰曲線としてべき乗則関数 ($A \cdot t_{\text{on}}^{m_{\text{on}}}$) と拡張型指数関数 ($B \cdot \exp[-(t_{\text{on}}/\tau_{\text{on}})^n]$) を選び、それぞれに対して最尤推定法を適用してべき乗則関数の指数 m_{on} および拡張型指数関数のパラメーター τ_{on} と n の最良値を推定した。さらに、得られた最良推定値にパラメーターを固定して最小二乗法を行い、係数 A , B を決定した。以上のようにして得られた関数に対して残差分析を実行し、べき乗則関数と拡張型指数関数のどちらの関数がより実測データを再現するかの判定を行った。様々な光子積算時間での on-time 分布を、それぞれの関数で再現した際に得られた自由度調整済み決定係数 R^2 のプロットを図 2b に示す。いずれの積算時間においても、拡張型

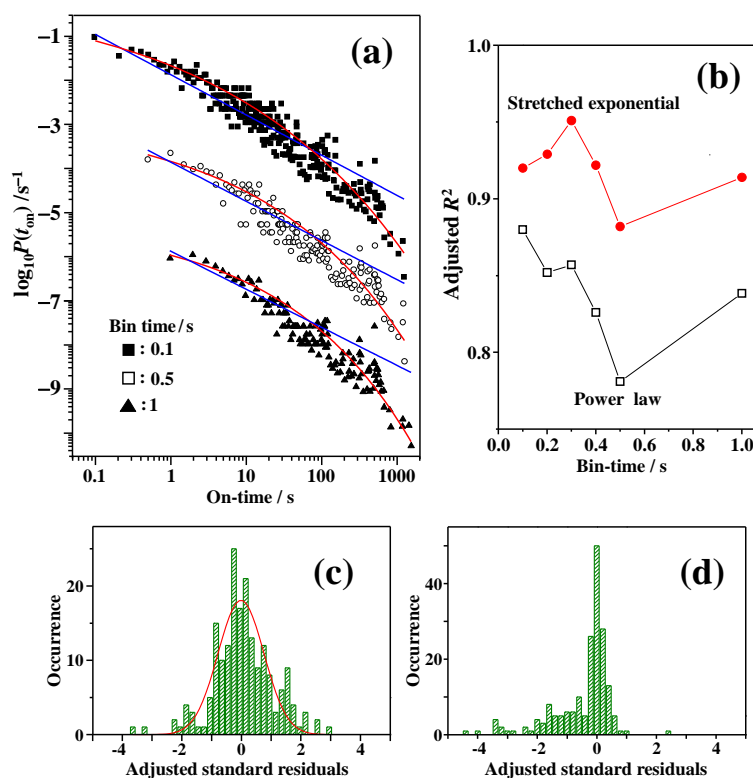


図2 (a) CT過程のみに由来する on-time の確率密度分布 (120 分子) の光子積算時間依存性とべき乗則関数 (直線) および拡張型指数関数 (曲線) によるフィット, (b) 自由度調整済み決定係数 R^2 のプロット, 光子積算時間 300 ms の on-time 分布の回帰分析から得られた調整済み標準化残差のヒストグラム: (c) 拡張型指数関数, (d) べき乗則関数

指数関数のほうがべき乗則関数よりも 1 に近い値を与えることが分かった。さらに、それぞれの場合について調整済み標準化残差のヒストグラムを求め、実測データと回帰曲線のずれ具合のばらつきを調べた。図 2c, d にその一例を示す。拡張型指数関数の場合 (図 2c) では、積算時間に関わらず残差は正規分布に近い左右対称な分布となることが確認された。一方、べき乗則関数の場合 (図 2d) では、残差の分布は常に非対称となり、残差のばらつき具合が不均一となることが分かった。これまでの研究において、PDI 色素とポリマー間の CT 反応による on-time 分布はべき乗則分布であると解釈されてきたが[1], 以上の結果は、CT 過程に由来する (アンサンブルの) on-time 分布はべき乗則分布ではなく、拡張型指数分布であることを示唆している。さらに、単一分子のデータから得られた on-time 分布には、単一指数分布を示すものが確認されたことから、この系における CT 過程 (電荷分離過程) の反応速度にはある程度の不均一性が存在しているものの、べき乗則分布を生じるほどの大きな静的・動的不均一性は存在していないと考えられる。

【参考文献】 [1] (a) J. P. Hoogenboom *et al.*, *ChemPhysChem*. **8**, 823 (2007); (b) M. Hasse *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1776 (2011). [2] W. Chen, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem. C* **116**, 15782 (2012). [3] 分子科学討論会 2013 要旨 3B08

ポリマー薄膜/金属ナノ微粒子複合体における線形光学応答

(静岡大院・工) ○平林拓磨, 小野篤史, 川田善正, 杉田篤史

Linear optical properties of polymer thin film/metal nanoparticle complex systems

(Shizuoka Univ. , Department of Material Science) Takuma Hirabayashi , Atsushi Ono ,
Yoshimasa Kawata , Atsushi Sugita

【序】

近年表面プラズモン及びその応用技術が大きな注目を集めている。この微小な光源を利用したナノフォトニクスは次世代の計測、物質改質、高密度・高速光情報通信システムを構築する基盤技術として活発に研究が行われている。表面プラズモンとは金属中の自由電子が光と相互作用することにより集団振動する現象であり、その発生に伴いナノメートル空間に局在した光電場を発生することが知られている。表面プラズモンの共鳴条件はそれを取り囲む物質の誘電率に敏感に依存し、この原理を利用したセンサーへの応用がされている。従って表面プラズモンを微小光源として利用する際、その周囲の誘電体の誘電率に対する応答を正確に理解することは必要不可欠である。本研究ではこの課題について検討するために高分子薄膜を積層した金属微粒子近傍における表面プラズモン共鳴条件について検討した。

【実験】

本研究では表面プラズモン励起のための直方体型金属ナノ構造体は電子線リソグラフィを利用したリフトオフ法により作製した。金ナノ構造体の形状は幅 W 、奥行き D 、厚さ T の3つの寸法によって指定することが出来る。ここでは T を 50 nm、 W を 100 nm に固定し、 D を 100 nm から 200 nm の範囲で変えることによりアスペクト比を調整し、プラズモン共鳴波長の制御を行った。金ナノ構造体は $150 \times 150 \mu\text{m}$ の空間領域で 200 nm 間隔で正方格子状に配列させた。金属ナノ構造体表面には高分子薄膜としてポリメチルメタクリレート (PMMA) をスピコート法により積層した。高分子薄膜の膜厚は 20 nm から 100 nm の間で調整した。作製した試料の共鳴条件は反射測定法により評価を行った。光学系ではビーム径を $50 \mu\text{m}$ 程度に絞ることで各区画を選択的に励起させることが可能である。また時間領域差分法 (FDTD) によるシミュレーションを実施し、実験結果との比較を行った。

【結果と考察】

アスペクト比 (D/W) 1.4 の金ナノ構造体での反射スペクトルと PMMA を 30 nm 積層した系での反射スペクトルを図 2 に示す。スペクトル測定はプローブ光の電場の振動方向が金属ナノ構造体の長軸及び短軸に平行な配置で実施した。短軸及び長軸に平行な光電場で励起した場合ともにポリマーを積層すると、スペクトルのピークが長波長へとシフトした。続いて様々なアスペクト比の金属ナノ構造体を含む系を用意して同様の測定を実施した。図 3 に金属ナノ構造体のアスペクト比と反射ピーク波長の関係を示す。短軸及び長軸方向共に誘電率が空気よりも大きな高分子を

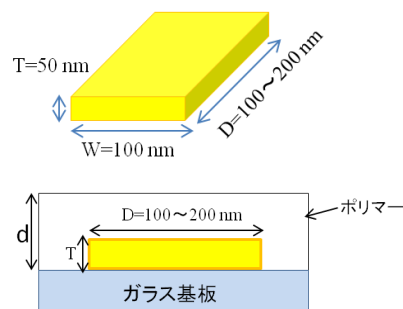


図 1: 本研究で用意した金属ナノ構造体/ポリマー複合体の概要

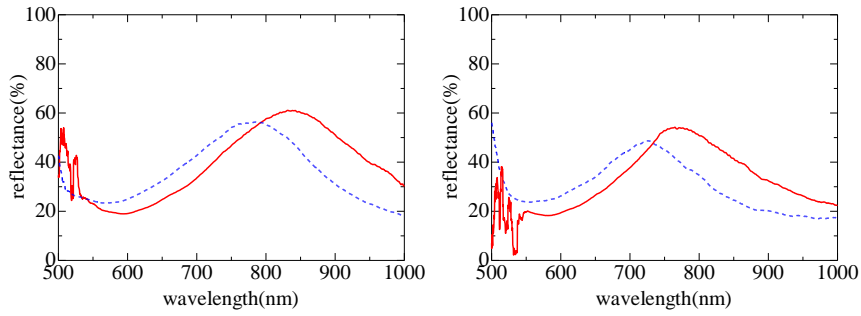


図 2:金属ナノ構造体/高分子薄膜複合系の反射スペクトル

左図及び右図はそれぞれ金属ナノ構造体の短軸および長軸方向に平行な光電場で励起した際のスペクトルである。実線及び破線はポリマーを積層した系と積層していない系に関する結果を示す。高分子薄膜は 30 nm である。

金属ナノ構造体上に積層すると、ピーク波長は長波長側へとシフトする。またアスペクト比が大きくなるのに従い反射ピーク波長も長波長側へとシフトする。この結果は FDTD 法によるシミュレーションでも確認された。

続いて高分子薄膜の膜厚に対する共鳴条件の依存性について検討するために、様々な膜厚の高分子膜を積層した系について検討した。アスペクト比 1.4 の金ナノ構造体を長軸側に平行な光電場で励起させた場合においてポリマーの膜厚を増加させた系についての反射スペクトルを測定した(図 4)。またピーク波長の高分子膜厚に対する依存性も調査した(図 5)。高分子薄膜が 100 nm 以下の領域では、ピーク波長は高分子薄膜が厚くなるに従い単調に長波長側へとシフトしていく。100 nm より膜厚が厚くなるとピーク波長はほぼ一定となった。この結果は表面プラズモンによる増強光電場の及ぶ空間範囲が 100 nm 程度であることを示すものである。

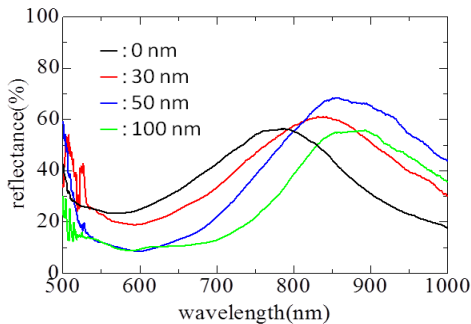


図 4:金属ナノ構造体/高分子薄膜複合系における反射スペクトルの高分子膜厚に対する依存性。光電場の振動方向が金属ナノ構造体の長軸と平行である場合のデータを示す。

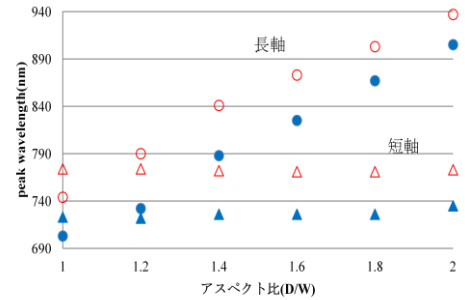


図 3:金属ナノ構造体/高分子薄膜複合系における反射ピーク波長のアスペクト比に対する依存性。青、赤はそれぞれポリマーを積層しない系及び積層した系に関する結果を示す。また丸と三角はそれぞれ金属ナノ構造体の短軸および長軸方向に平行な光電場で励起した場合である。

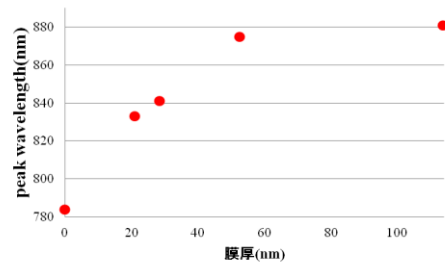


図 5:金属ナノ構造体/高分子薄膜複合系における反射スペクトルピーク波長の高分子薄膜に対する依存性。

4P064

ダブルデッカー型フタロシアニン薄膜を用いた光電セル

(名大院理¹、CREST²、名大物質国際研³)

○小高 真慧¹、Simon Dalglish^{2,3}、松下 未知雄^{2,3}、阿波賀 邦夫^{2,3}

Thin film photocells of double decker phthalocyanines

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, CREST², RCMS³)

○Odaka Masato¹, Simon Dalglish^{2,3}, Matsushita Michio^{2,3}, Awaga Kunio^{2,3}

[序] 近年、低コストや柔軟性の観点から有機光電変換素子の研究が盛んに行われている。当研究室でも、絶縁分極層と電荷分離層を積層した多層膜セルから得られる巨大過渡光電流について報告し、その光センサーとしての応答を示してきた。[1] このような目的のためには赤外光に対する光電流変換は重要である。レアアースを中心金属としたダブルデッカー型のフタロシアニン錯体(LnPc₂)は、Pc環に π 不対電子が非局在化することで安定なラジカルとして存在でき、ラジカル由来の赤外吸収をもつ。そこで本研究では、中心金属をLuとしてLuPc₂薄膜を電荷分離層とした多層膜セルを作製し、薄膜構造解析とともに過渡光電流の測定を行った。

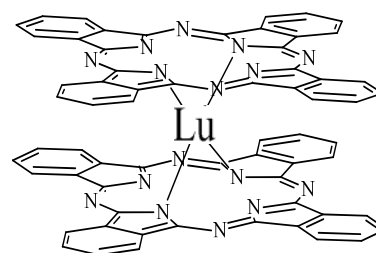


Fig.1 LuPc₂の構造

LuPc₂薄膜を電荷分離層とした多層膜セルを作製し、薄膜構造解析とともに過渡光電流の測定を行った。

[実験] LuPc₂は酢酸ルテチウム四水和物と*o*-フタロニトリルを混合し280℃で加熱することで合成し、450℃で昇華精製した。過渡光電流測定用のセルは、あらかじめAuおよびAgを真空蒸着したガラス基板を用意し、Au電極上に電荷分離層としてLuPc₂を50nm蒸着し、絶縁分極層としてイオン液体(DEME-BF₄)を配置して作製した(Fig.2)。光源には、1550nm, 660nm, 532nmのCWレーザーを使用した。チョッパーを用いて光の照射を変調し、アンプで増幅した信号をオシロスコープで読み取った。

[結果と考察] Fig.3にLuPc₂薄膜のXRDパターンを示す。6.5°付近にピークが得られ、これからLuPc₂薄膜はFig.4のような構造をとり、その層間距離*d*は12.67Åと考えられる。[2] LuPc₂薄膜の紫外可視赤外吸収スペクトルをFig.5に示す。LuPc₂薄膜は、Soret帯やQ帯以外にも、1200nmから1600nmにかけての広い吸収を示す。これは、ラジカルで安定に存在するPcに特有の吸収である。なお、今回用いた波長は、532, 660, 1550nmで、その位置をFig.5に示した。

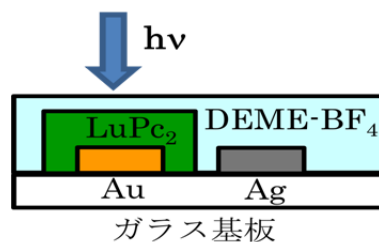


Fig.2 セルの構造

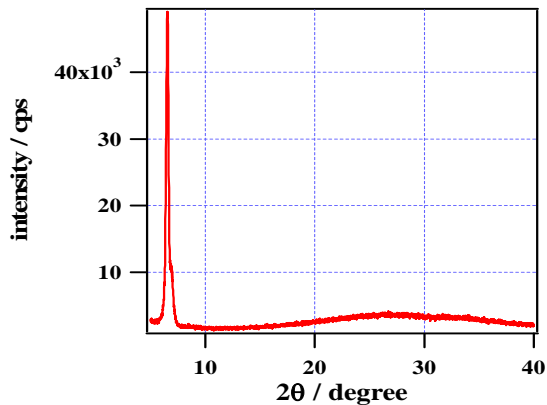


Fig.3 LuPc₂ 薄膜の XRD

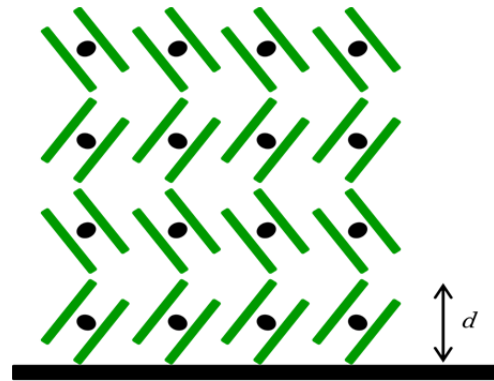


Fig.4 LuPc₂ 薄膜の構造

我々が想定した過光電流のメカニズムを Fig.6 に示す。まず光が照射され LuPc₂ が励起される。その時生じたホールが Au 電極に吸収され、イオン液体が分極してコンデンサーとして働くため過渡光電流が発生する。

過渡光電流測定の結果を Fig.7 に示す。1550 nm の光を LuPc₂ 薄膜に照射した瞬間に正の電流が流れ、光の照射を止めた瞬間に負の電流が流れた。赤外光の光電流変換に成功した。同様の応答が 660 nm の光を照射した際にも見られたが、532 nm の光を照射した際には見られなかった。

これらのことから過渡光電流は薄膜の吸収スペクトルに強く依存することが分かった。

今後はより大きな過渡光電流を得られるよう改善する予定である。

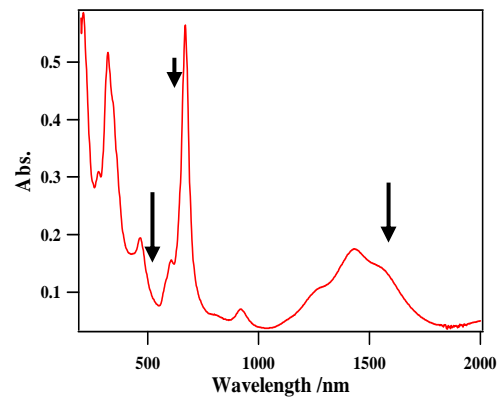


Fig.5 LuPc₂ 薄膜の光吸収

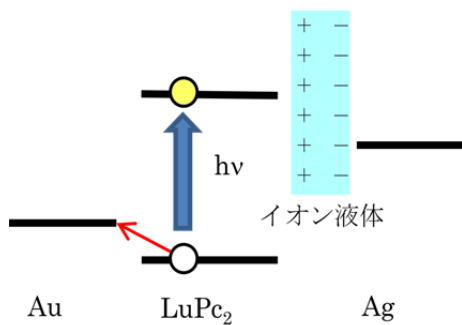


Fig.6 過渡光電流のメカニズム

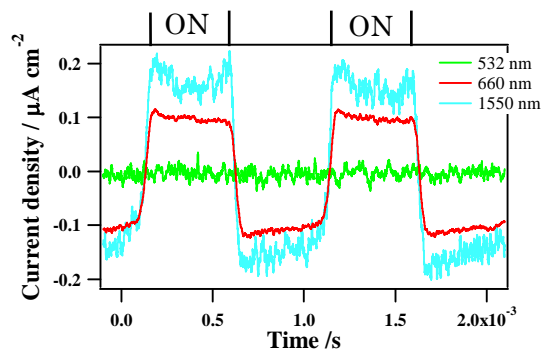


Fig.7 過渡光電流

[1] L. Hu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 243303 (2010)

[2] Mónica Gay Martín, et al. *Langmuir*, **24**, 19217 (2010)

4P065

ジカチオン型イオン液体($[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$)表面構造の長時間緩和過程
(名大・VBL¹, 名大院・理², 千葉大院・融合科学³, Sogang大⁴, 東工大院・理工⁵)
○酒井 康成¹, 飛田 夏子², 万代 俊彦³, 西川 恵子³, Kim Doseok⁴, 大内 幸雄⁵

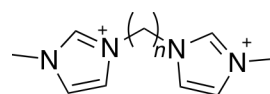
Long-time relaxation process of the surface structure of dicationic ionic liquids ($[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$)

(Nagoya Univ.¹, Chiba Univ.², Sogang Univ.³, Tokyo Institute of Technology⁴)

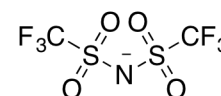
Yasunari Sakai¹, Natsuko Tobita¹, Toshihiko Mandai², Keiko Nishikawa², Doseok Kim³,
Yukio Ouchi⁴

【序】

イオン液体は常温付近で液体相を示す塩であり、現在、注目を集めている機能性化合物の一つである。非常に低い蒸気圧、難燃性、様々な物質を溶かせる広い溶解性、高いイオン伝導性などを有しており、合成溶媒、太陽電池などの各種応用が期待されている。



$[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$



$[\text{TFSA}]^{-}$

図 1. $[C_n(\text{MIm})_2]^{2+}$ および $[\text{TFSA}]^{-}$ の構造式

イオン液体ではカチオン・アニオンの組み合わせによりその物性が大きく変わることが知られている。中でも、2つのカチオンをアルキル鎖やポリエーテル鎖等のスペーサーで繋いだジカチオンを有するイオン液体は、モノカチオン型イオン液体と比較し、粘度や密度、熱安定性が高いことが報告されている^{1,2}。また、モノカチオン型イオン液体を含む熔融塩に関して、表面張力とモル体積の間に一定の相関があることが報告されているが³、ジカチオン型イオン液体は異なる相関を示すため⁴、その表面構造等もモノカチオン型イオン液体と大きく異なる可能性がある。

本研究では、ジカチオン型イオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の表面構造を表面選択性の高い振動分光法である、赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いて調べた。

【理論】

本研究で用いた、IV-SFG法は二次の非線形光学効果を利用した振動分光であり、試料表面に可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を同時に照射したときに発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$)を観測する。二次の非線形光学効果を利用していることから反転対称性を有する系からの和周波光の発生は禁制となるが、液体のような等方性媒質では表面においてのみバルクの反転対称性の破れが期待され(したがって和周波光が発生するため)、IV-SFGは表面選択性の高い分析手法であるとされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}})$ は二次の非線形感受率の非共鳴成分 χ_{NR} と共鳴成分 χ_{R} から以下のように表される

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{IR}}) \propto |x_{\text{NR}} + x_{\text{R}}|^2 = \left| x_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_{q,\text{eff}}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 \quad (1)$$

ここで ω_q 、 Γ_q はそれぞれ共鳴周波数、減衰定数である。 $A_{q,\text{eff}}$ は q 番目の基準振動モードの実効強度で、その基準振動を有する分子種の表面における数密度や、基準振動モードベクトルの配向などに依存している。SFGスペクトルを(1)式を用いてフィッティングすることで、表面に存在する分子の配向状態や数密度・分子間相互作用状態などを検討することができる。

【実験】

本研究では2つのメチルイミダゾリウム環を鎖長の異なるアルキレン鎖でつないだジカチオンを有するイオン液体 $[C_n(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ ($n = 4 \sim 10, 12$)を使用した。

IV-SFG 測定には、ピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー(EKSPLA、10Hz)を光源とするシステム⁵を用いた。IV-SFG 測定は図2のようなセットアップで行った。イオン液体は70°Cに温調したガラス製容器に入れ、液体表面に波長可変赤外光と第二次高調波(532nm)をそれぞれ50°、69°で入射した。反射方向に発生した和周波光(SF光)は各種フィルター、モノクロメーターを通した後、光電子増倍管で検出した。

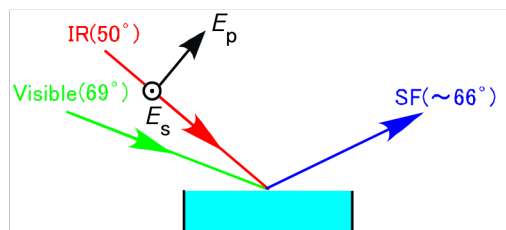


図2. IV-SFG 測定のサンプルセットアップ

【結果と考察】

IV-SFG測定を行った結果、スペクトル形状が時間経過とともに変化する緩和現象を観測した。さらに、この緩和現象にはアルキレン鎖長依存性も観測された。

図にアルキレン鎖長 $n = 8$ のイオン液体($[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$)のIV-SFGスペクトルの時間依存性を示す。変更組み合わせSSP(SF光: S偏光、可視光: S偏光、赤外光: P偏光)のものを示してある。ピークの帰属は 2850 cm^{-1} がアルキレン鎖の CH_2 対称伸縮振動、 2900 cm^{-1} がアルキレン鎖の CH_2 反対称伸縮振動である。

CH_2 反対称伸縮振動の振幅強度変化に対し指数関数によるフィティングを行ったところ、時定数が14.5時間であった。このような非常に遅い表面構造の緩和はモノカチオン系イオン液体では知られておらず、ジカチオン構造に起因するものであると考えられる。

また、この緩和現象にはアルキレン鎖長依存性が見られた。アルキレン鎖長が $n \geq 8$ のイオン液体では、 $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ と同様のスペクトル形状野緩和が観測された。一方、アルキレン鎖長が $n < 7$ のイオン液体では、緩和は観測されず、10時間以上経過してもスペクトル形状は変化しなかった。

【参考文献】

- [1] K. Ito, et al., *Electrochimica Acta*, **2000**, 45, 1295.
- [2] J. L. Anderson, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
- [3] H. Ji, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 81.
- [4] H. Shirota, et al., *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 2543.
- [5] T. Iwahashi et al., *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 11936.

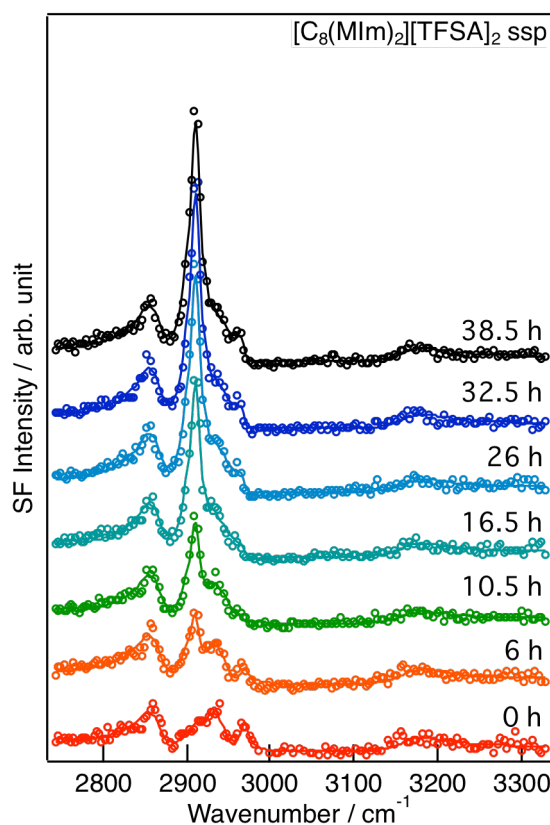


図3. $[C_8(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の IV-SFG スペクトルの時間依存性

4P066

Pt-Ru 電極触媒表面のギャップモード増強ラマン観察

(¹ 北大院理 ² JST さきがけ) ○木村文¹), 村越敬¹), 池田勝佳^{1,2})

Gap-mode SERS observation of Pt-Ru electrocatalytic surface

(¹Hokkaido Univ. ²JST-PRESTO) ○Aya Kimura¹), Kei Murakoshi¹), Katsuyoshi Ikeda^{1,2})

【序論】

電極触媒の活性には、触媒表面の電子状態や幾何構造が大きく影響することが知られている。電極触媒の高活性化を目指し、異種金属原子層による電極表面の修飾や合金化による活性サイト形成が試みられている。例えば、メタノール燃料電池の陽極では Pt が電極触媒として用いられるが、CO 被毒を防ぐために Ru との合金化が効果的であることが報告されている。このような触媒表面において、分子の吸着構造を調べることは重要である。本研究では原子レベルで表面構造が規制された電極上での表面増強ラマン観察を可能にするギャップモードプラズモン励起法^{1,2}を用い、異種金属単原子層で修飾した Au(111)単結晶表面にて電気化学 SERS 観察を行った。モデル分子の吸着状態が電極表面の修飾により受ける影響を調査した。

【実験】

火炎溶融法により作成した Au や Pt の単結晶ビーズの(111)ファセットもしくはそのカット面を電極として用いた。これらの電極表面に、アンダーポテンシャル析出法などを利用して、Pt 単原子層、Ru 単原子層、Pt-Ru 単原子層を構築した。それぞれの基板の上に 4-methylphenylisocyanide (MPI) の自己組織化単分子膜を構築し、更に Au コロイド溶液($\phi=50$ nm)に浸漬させ、ギャップモードプラズモン励起構造を得た。これらの試料を作用極とし、参照極に Ag/AgCl、電解質溶液に 0.1 M NaClO₄ 水溶液を用いて、電気化学環境下でラマン測定を行った。ラマン測定には 632.8 nm の He-Ne レーザーを用いた。

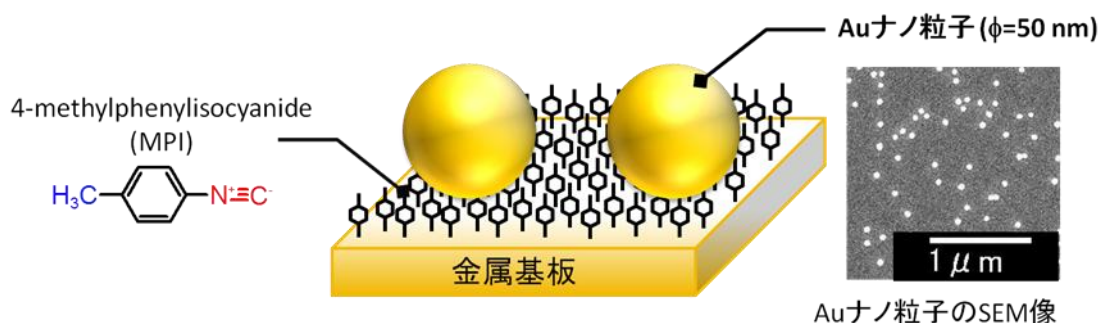


図 1. ギャップモードプラズモン励起構造の模式図。

【結果と考察】

作成した金属修飾電極の表面状態は、SAM 形成前にメタノール酸化反応活性を測定することで評価した。その結果、Ru_{ML}/Au(111)では Ru への OH 吸着を、Pt_{ML}/Au(111)では Pt 由来のメタノール酸化反応活性を示し、文献と一致する傾向が確認された。

図 2 は、各基板における MPI-SAM のギャップモード増強ラマンスペクトルを示す。NC 伸縮振動のピーク位置から Au(111)では MPI 分子が atop 吸着、Pt(111)では 3-fold hollow 吸着していることが確認された。また、Pt 単原子層および Ru 単原子層修飾した Au(111)基板では MPI 分子は atop 吸着しているが、各 NC 伸縮振動のピーク位置は Au(111)とは異っていた。イソシアニド分子の吸着は NC の 5σ 軌道から金属への電子供与と、金属から分子の $2\pi^*$ 軌道への逆電子供与に影響される。測定された NC 伸縮振動のピーク位置から、逆電子供与の大きさが $\text{Ru}_{\text{ML}}/\text{Au}(111) > \text{Pt}_{\text{ML}}/\text{Au}(111) > \text{Au}(111)$ であると解釈できる。この傾向は Nørskov らの d バンドセンター理論による予想と良い一致を示した⁴。

本結果は、このような電極基板の電子状態に基づくスペクトル変化を、SERS 基板表面の構造規制によって観察できる可能性を示したと言える。当日は、電気化学 SERS の結果も合わせて報告する。

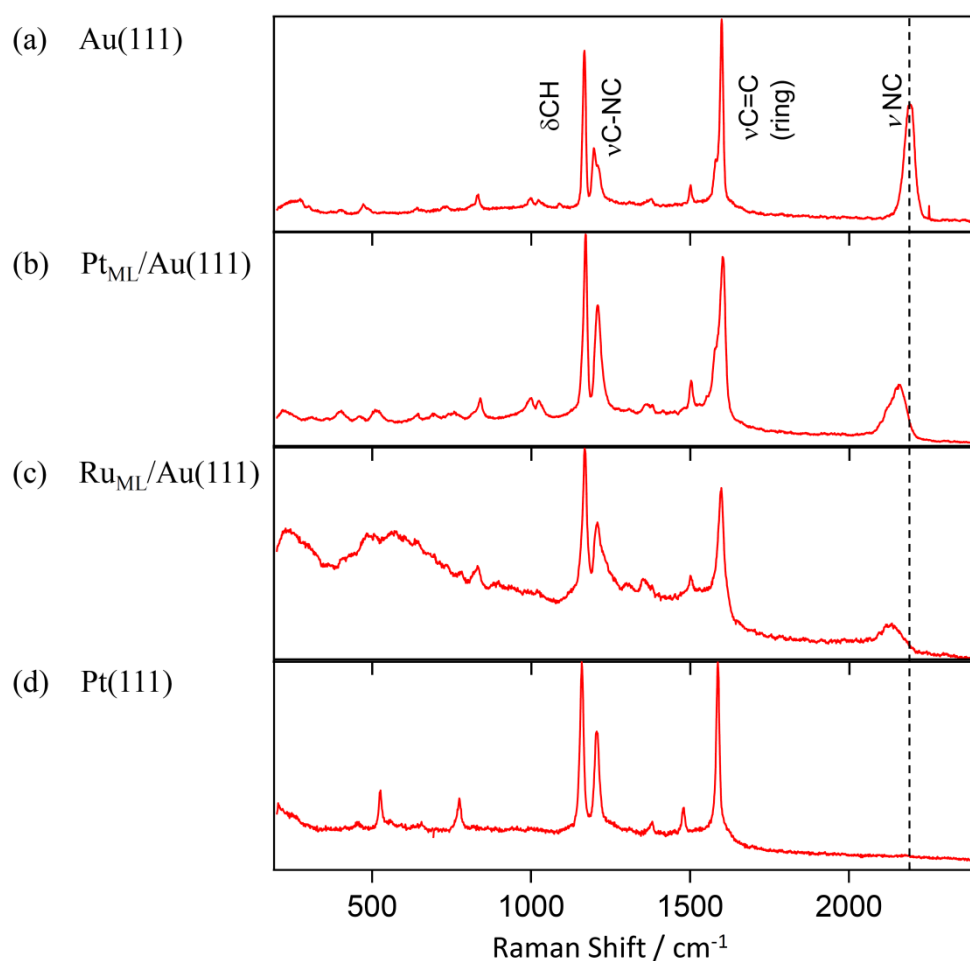


図 2 MPI-SAM のギャップモード増強ラマンスペクトル。
(a)Au, (b)Pt_{ML}Au(111), (c)Ru_{ML}Au(111), (d)Pt(111).

【参考文献】

- (1) K. Ikeda, S. Suzuki, K. Uosaki, *Nano Lett.* 2011, **11**, 1716.
- (2) K. Ikeda, J. Sato, K. Uosaki *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2011, **221**, 175.
- (3) Meng Li, Ping Liu, R. Adzic, *Phys. Chem. Lett.* 2012, **3**, 3480.
- (4) A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H. Skriver, J. Nørskov, *J. Mol. Catal. A* 1997, **115**, 421.

4P067

Study of the Water Bending Mode at the Air/Water Interface by Heterodyne-Detected Vibrational Sum Frequency Generation

(Mol. Spectrosc. Lab., RIKEN) KUNDU, Achintya; NIHONYANAGI, Satoshi; YAMAGUCHI, Shoichi; TAHARA, Tahei

Introduction

The air/water interface is important for many processes occurring in the atmosphere. To understand these processes, it is important to know the structure and dynamics of water at the air/water interface. Water structure at the air/water interface has been studied extensively by measuring the OH stretch vibration of water at the air/water interface.¹ Since the OH stretch frequency is close to the frequency of the overtone of the HOH bend, it is important to study the HOH bend in order to understand the vibrational energy relaxation pathway of the OH stretch. Vibrational spectra of the bending mode of H₂O at the air/ H₂O interface was obtained previously by conventional VSFG^{2,3} and theoretical calculation.³ Here we report for the first time an experimentally obtained heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectrum (HD-VSFG) of the air/water interface in the bend region.

Experimental

In our HD-VSFG setup, a narrow-band ω_1 pulse (795 nm) and a broad-band ω_2 pulse (1500 cm^{-1} ~ 1900 cm^{-1}) were focused onto the sample interface. When the ω_1 and ω_2 pulses were temporally and spatially overlapped, the SF ($\omega_1 + \omega_2$) was generated at the sample interface. The ω_1 , ω_2 , and SF pulses were again focused by a concave mirror onto a GaAs(110) surface to generate SF once more which acts as local oscillator (LO). The SF from the sample passes through a 2 mm thick silica plate located in between the sample and the concave mirror, which delays the SF pulse relative to the ω_1 and ω_2 pulses. This delay resulted in the time difference between the SF from the sample and that from GaAs. The two SF beams are introduced together into a polychromator and then detected by charge coupled device (CCD).

Results and Discussion

The $|\chi^{(2)}|^2$ spectra of the air/water interface in the water bend region were compared in the Figure 1a. Blue line in Figure 1a is our $|\chi^{(2)}|^2$ spectrum of the air/water interface in the bend region calculated from the complex $\chi^{(2)}$ spectrum. Black and green curves were taken from papers by Nagata et al.³ and Vinaykin et al.², respectively, which were obtained by conventional VSFG measurements. The overall shape of our $|\chi^{(2)}|^2$ spectrum resembles the $|\chi^{(2)}|^2$ spectra reported by them.

Figure 1b shows the HD-VSFG spectrum of H₂O at the air/H₂O interface. The $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum of H₂O in the bend region has an resonance absorption peak at ~1660 cm^{-1} and the $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ spectrum shows a dispersive band shape with the nonresonant back ground. The peak frequency in the $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum is ~30 cm^{-1} lower than that obtained by conventional VSFG measurement. The resonant amplitude is smaller than the nonresonant background in the bend region and hence the $|\chi^{(2)}|^2$ spectrum is significantly distorted by the nonresonant background.

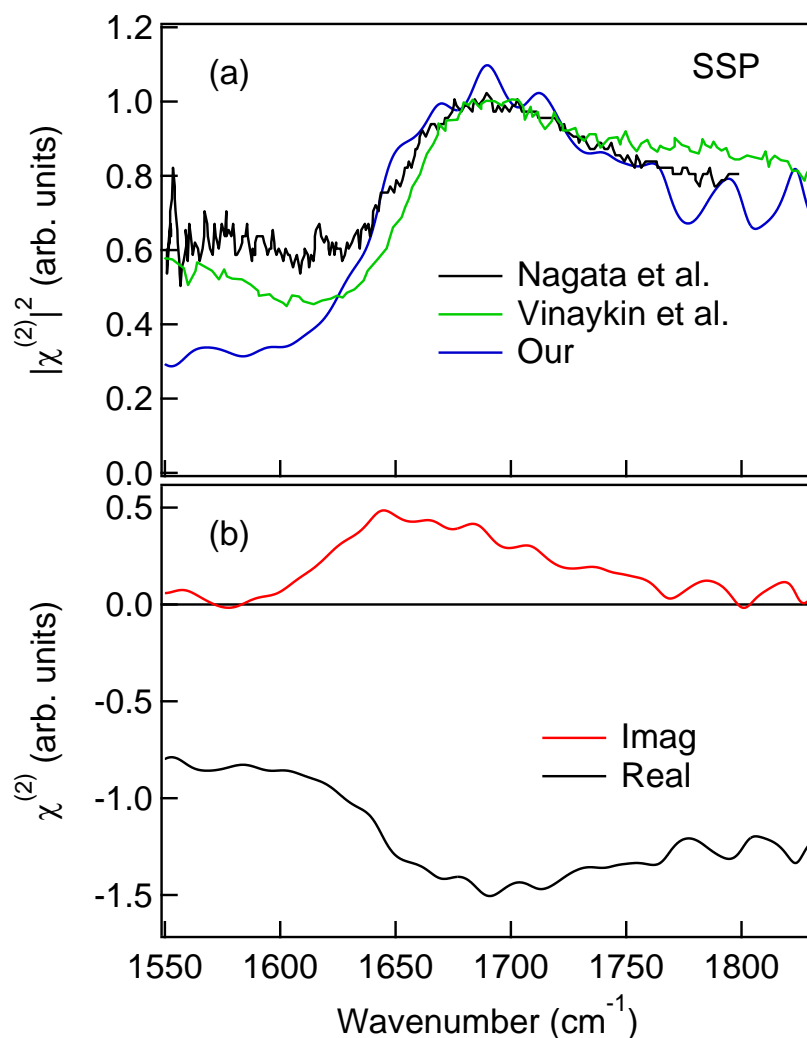


Figure 1. (a) Conventional VSFG spectra of H_2O at the air/ H_2O interface. (b) HD-VSFG spectra of H_2O at the air/ H_2O interface. Red and black lines represent the $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ and $\text{Re}[\chi^{(2)}]$ spectra, respectively.

Nagata et al. reported that the calculated $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum of the bend mode at the air/ H_2O interface has a negative peak at $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ and a positive peak at $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$. The $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum reported here is different from their calculated $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum. Our $\text{Im}[\chi^{(2)}]$ spectrum shows only one positive peak at $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$. However, we note that, in our experimental configuration, correction of the complex reflection coefficient of the ω_2 pulse at the air/water interface is necessary. This correction is underway.

References

- (1) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k.; Yamaguchi, S.; Bonn, M.; Morita, A.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (2) Vinaykin, M.; Benderskii, A. V. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3348.
- (3) Nagata, Y.; Hsieh, C.-S.; Hasegawa, T.; Voll, J.; Backus, E. H. G.; Bonn, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1872.

励起状態 4-アミノフタルイミドにおけるカルボニル基の振動ダイナミクス

クス：水素結合相互作用の影響

(神戸大・分子フォト) 近藤未菜子, 太田薫, 富永圭介

**Vibrational Dynamics of Carbonyl Groups of the Excited State
4-Aminophthalimide: Effect of the Hydrogen Bonding Interaction**
(Kobe Unive. Molecular Photosciences Research Center) Minako
Kondo, Kaoru Ohta, Keisuke Tominaga

【序】水やアルコールなどのプロトン性溶媒中では、溶質-溶媒間の水素結合が、その溶媒中で起こる化学反応の反応性に大きな影響を与えるため、溶質-溶媒間の水素結合に関する多くの研究がおこなわれてきた¹。2-アミノフタルイミド(4AP)は、蛍光プローブとしてよく知られており、純溶媒、イオン液体、またナノ制限空間内の溶媒など、複雑な系の溶媒和・配向緩和ダイナミクスの測定に多く応用されてきた。その蛍光寿命や電子スペクトルがプロトン性

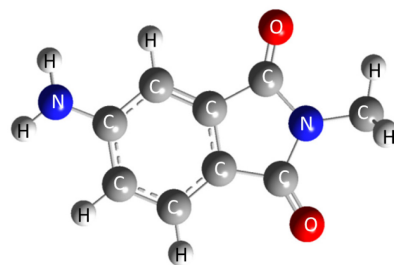


Fig. 1 Structure of 4AMP

溶媒中では非プロトン性溶媒中と大きく異なることから溶質-溶媒の水素結合が励起状態のダイナミクスに影響を及ぼすと考えられる。特に、カルボニル基と溶媒分子の水素結合が励起状態の4APへ大きな影響を与え、蛍光消光や励起状態の安定化の原因になっていることが先行研究において報告されている²⁻⁴。本研究では、サブピコ秒可視ポンプ赤外プローブ分光法により、異なる溶媒中で4AP類似体の励起状態におけるカルボニル基の対称、および反対称振動伸縮バンドの時間変化を測定した。プロトン性溶媒中と非プロトン性溶媒中で得られた結果を比較することにより、溶質-溶媒の水素結合がプローブ分子の励起状態振動ダイナミクスへ及ぼす影響を議論する。

【実験】プローブ分子として4-アミノ-N-メチルフタルイミド(4AMP; Fig. 1)を用いた。溶媒はプロトン性溶媒としてメタノール-d₄、エタノール-d₆を用い、非プロトン性溶媒としてアセトニトリル-d₃とジメチルスルホキシド(DMSO)を用いた。赤外領域の過渡吸収スペクトルはサブピコ秒可視ポンプ赤外プローブ分光法を用いて1510 cm⁻¹から1680 cm⁻¹の波数領域で測定を行った。最大遅延時間は200 psである。また、量子化学計算も同時に行った。gaussian09によるdensity functional theory(DFT)とtime-dependent DFT(TDDFT)により構造最適化と基準振動数計算を行い、実験で得られた基底状態および励起状態の赤外吸収スペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】基底状態の4AMPの対称、および反対称C=O振動伸縮バンドをFig. 2に示す。プロトン性溶媒中では非プロトン性溶媒中に比べ、両方のモードのバンド幅がよりブロードになった。吸収スペクトルの2次微分を求めることによりプロトン性溶媒中ではより多くのバンドが重なり合っていることが示唆された。DFT計算から4AMPのカルボニル基の振動数は溶媒と水素結合を形成することにより低波数シフトすることが示された。したがって、プロトン性溶媒中

では 4AMP のカルボニル基と溶媒が水素結合を形成した構造が存在しており、振動バンドの重なりとして観測されたと結論付けた。次に、励起状態における 4AMP の過渡吸収スペクトルを 1510 cm^{-1} から 1680 cm^{-1} の波数領域で測定した (Fig. 3)。TDDFT による計算結果と比較することにより 1660 cm^{-1} 、 1600 cm^{-1} そして 1560 cm^{-1} 付近に得られた過渡吸収バンドは、それぞれ、カルボニル基の対称振動、反対称振動、そして反対称振動バンドのスプリッティングであると同定した。一方、 1615 cm^{-1} 付近に見られるブリーチは、DFT 計算結果との比較により基底状態のベンゼン環に由来する振動バンドのブリーチであると考えられる。過渡吸収スペクトルをローレンツ関数の組み合わせにより再現を試みた。バンドの吸収強度、ピーク波数、バンド幅を遅延時間に対してプロットした結果、プロトン性溶媒中では吸収強度やピーク波数の時間依存性が見られたのに対し、非プロトン性溶媒中では振動バンドの顕著な時間依存性は見られなかった。DFT と TDDFT 計算の結果から、励起状態ではカルボニル基の負電荷が増加することがわかった。このことから、プロトン性溶媒中では励起状態ではカルボニル基に水素結合を形成する溶媒分子の配位数が大きくなることが予想される。振動バンドの時間依存性がプロトン性溶媒中でのみ観測された理由として、励起状態の 4AMP において新たに形成されるカルボニル基-溶媒の水素結合形成ダイナミクスを反映しているためと考えられる。

【References】

- (1) Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1887.
- (2) Chapman, C. F.; Maroncelli, M. *J Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9095.
- (3) Krystkowiak, E.; Dobek, K.; Maciejewski, A. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *184*, 250.
- (4) Sajadi, M.; Obernhuber, T.; Kovalenko, S. A. et. al. *N. P. J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 44.

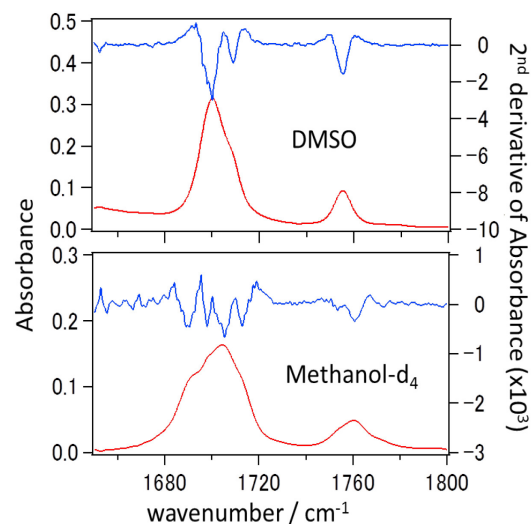


Fig. 2 FTIR spectra (red) and the 2nd derivative (blue) of the absorbance of 4AMP in DMSO and methanol-d₄.

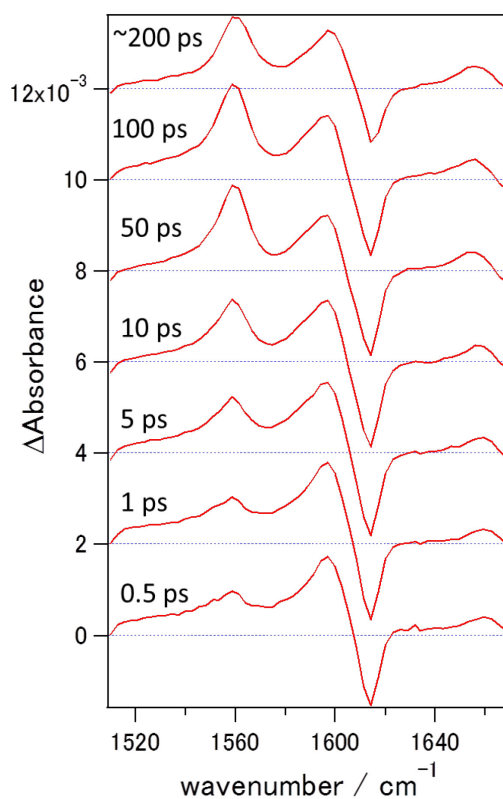


Fig. 3 Time-dependent transient IR spectra of 4AMP in methanol-d₄.

4P069

ジアリールエテン誘導体の高効率開環反応：
レーザー多光子励起によるダイナミクス解明

(阪大院基礎工¹, JST-さきがけ², 奈良先端³)

○森川聡一郎¹, 片山哲郎^{1,2}, 宮坂博¹, 中嶋琢也³, 河合壯³

Multiphoton-gated photochromic reaction of a diarylethene derivative.

(Osaka University¹, JST-PRESTO², NAIST³)

○Soichiro Morikawa¹, Tetsuro Katayama^{1,2}, Hiroshi Miyasaka¹, Takuya Nakashima³, Tsuyoshi Kawai³

【序】可逆的な光誘起異性化反応を示すフォトクロミック化合物は、光物性変化を利用した応用的観点や反応ダイナミクス解明に関する基礎的観点から多くの研究がなされている。多種のフォトクロミック化合物のなかでも、環開閉型の異性化反応を示すジアリールエテン誘導体は、熱的安定性や繰り返し耐久性に特に優れた化合物であり[1]、光メモリーへの応用などが期待されている。またジアリールエテン誘導体は、1光子可視励起では非常に小さい開環反応収率しか持たない系でも、パルスレーザーによる逐次2光子励起により生成した高位励起状態を経由する場合、数倍から数十倍の効率で開環反応が進行することも見いだされており[2]、非破壊読み出しと光消去が可能な光メモリーの開発といった応用的観点、また光による高度な反応制御といった基礎的な観点からも注目されている。今回は特に開環反応収率の小さい (< 1%) ジアリールエテン誘導体を対象に、2光子開環反応の詳細を明らかにすることを目的として研究を行った。

【結果と考察】 Scheme 1 には、本研究で用いたジチアゾリルアリレンの構造とそのフォトクロミック反応を示した。この分子も他のジアリールエテン誘導体と同様に、紫外光照射により閉環反応、可視光照射により開環反応が可逆的に進行するフォトクロミック挙動を示す。この分子の開環反応収率は非常に大きく、ヘキサン溶液中における閉環反応収率は 0.98 とほぼ定量的に進行するが、一方開環反応収率は 0.008 と非常に小さい[3]。閉環体の可視光照射、開環体の紫外光照射による fs 過渡吸

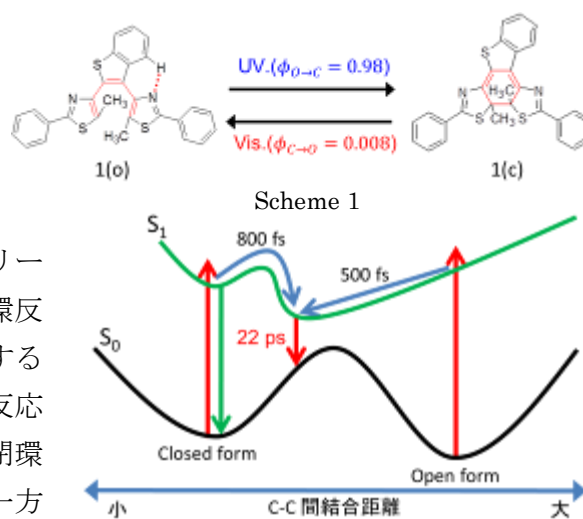


Fig.1 ジチアゾリルアリレンの
ポテンシャル曲線

収測定では、どちらも中間体として同じスペクトルが得られており 22ps の時定数で減衰、反応進行が確認された。これらの結果から、この分子の一光子反応に対する励起状態ポテンシャルとその時間変化は Fig.1 のように現されると考えられる。一般には励起状態と基底状態の交叉位置(conical intersection)の滞在時間は非常に短いと考えられるが、この分子は閉環・開環反応収率に大きな差があるため、励起状態のエネルギー極小点がポテンシャル曲面上の開環体寄りの位置にあると考えられ、そのために比較的長寿命となったと考えられる。

次に、二光子開環反応について研究を行った。比較のため、まず Fig.2(a)にフェムト秒 630 nm パルス (約 300 nJ/pulse) 励起によるヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトルを示す。600 nm 付近に基底状態のブリーチに対応する負の信号が、500 nm 付近及び 700 nm 以降の波長域に正の信号が観測される。

これらの吸収帯は、先述のように 22 ps の時定数で回復あるいは減衰し、100 ps ではほぼ全ての吸収信号は消失した。これは閉環体の開環反応収率が 0.008 と小さいことと符合する。

Fig.2(b)には、ピコ秒 532 nm 光 (約 1 mJ/pulse) 励起の過渡吸収スペクトルを示す。励起後数十ピコ秒の時間域のスペクトルのバンド位置は、Fig.1(a)とほぼ同じであるが、

励起後 100 ps 以降の時間領域でもブリーチ信号が観測された。このブリーチ信号のスペクトル形状は閉環体基底状態と一致しており、また紫外光照射により回復した。これらの結果から、このブリーチ信号は開環反応によるものと同定でき、この化合物でもピコ秒パルス励起により開環反応が促進されていることが分かった。

この開環反応の促進に関する詳細な情報を得るために、ピコ秒励起パルスを 2 つに分けて入射させ、開環反応量と励起パルス間の時間差との相関を測定した (Fig.3)。図中の実線と点線は、1 段目の励起パルスによって生成する励起状態 (S_1) が指数関数で減衰し、その寿命(実線は 22 ps、点線は 1 ps)の間に 2 段目の励起パルスが照射され高位励起状態を生成し開環反応が進行するとして計算したものである。実験結果は図中の実線と一致しており、ジチアゾリルアリレンの逐次二光子吸収過程における光子の再吸収は、寿命が約 20 ps の励起状態極小点から行われることがわかった。現在までの多くのジアリールエテン誘導体では、閉環体励起状態の極小点からの光吸収による開環反応の増大が観測されていたが、極小点からの吸収でも開環反応の増大が進行することがわかった。発表ではこの二光子過程のダイナミクスについて更に詳細に議論する。

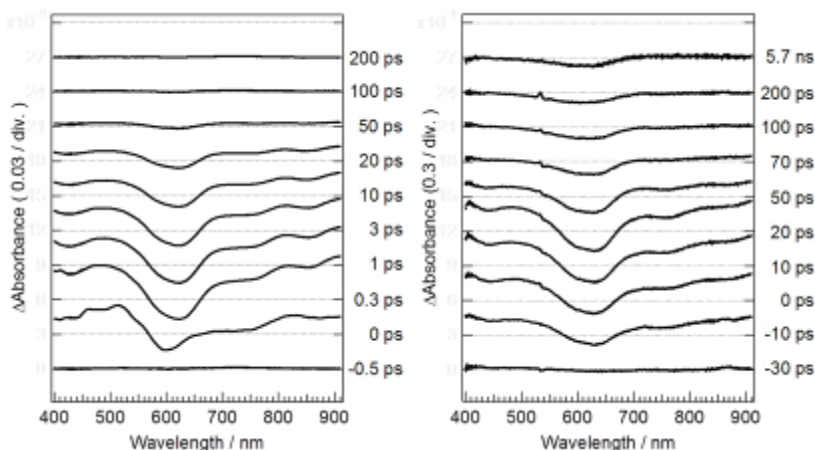


Fig.2 (a) フェムト秒 630 nm レーザー励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトル. (b) ピコ秒 532 nm レーザー励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の過渡吸収スペクトル.

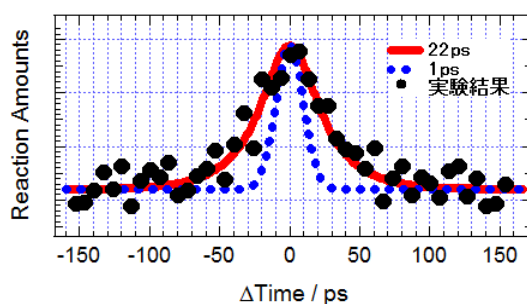


Fig.3 ピコ秒 532 nm レーザー 2 段励起による n-ヘキサン溶液中の 1(c)の開環反応量と 2 つの励起パルス間の時間差の相関

[1] M. Irie, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1685.

[2] M. Murakami, H. Miyasaka, T. Okada, S. Kobatake, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14764.

[3] S. Fukumoto, T. Nakashima, and T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2010) 1565.

4P070

Kinetics and Equilibrium of cis-trans Isomers in the Ground State of 4-Amino Azobenzene

(Mol. Photosci. Res. Cent., Kobe Univ.) °Neeraj Kumar Joshi, Akihide Wada

Introduction] Photo-induced studies provide the information regarding the various radiative and non-radiative relaxation processes by which an excited molecule returns to its ground state. For the control on such photo-induced reactions, prior detail information of all deactivation processes is highly vital. In azobenzene (AB) derivatives, trans to cis photoisomerization occurs following irradiation with UV-visible light.¹ Cis to trans thermal isomerization occurs spontaneously in the dark owing to the thermodynamic stability of the trans isomer.^{1, 2} Substitution by different groups at different positions in the parent moiety (AB) can alter spectroscopic properties and dynamics / kinetics of isomerisation.^{3,4} Moreover, mechanism of photoisomerization has also been a subject of debate due to the involvement of more than one higher singlet electronic excited state (i.e, S_1 and /or S_n)². On the other hand, by the virtue of participation of only one state, i.e., the ground state in thermal isomerization, it may become easier to probe the mechanism of isomerization. Therefore, to explore the mechanism of isomerization and to know one of the deactivation processes over a complete photoreaction cycle, we address the kinetics of thermal isomerisation of 4-aminoazobenzene (AAB) and effect of solvent polarity, viscosity and temperature on it.

Experimental] AAB obtained from Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan (99% pure) was used as such. All the solvents used were of spectroscopic grades. Steady state absorption spectra were recorded by dual beam Shimadzu UV-2400PC spectrophotometer. To generate cis-AAB, cw UV laser (405 nm), ~200 mW was used. To record the shorter ground state decay times, transient time resolved setup was build-up.

Results and Discussion] In diethyl ether (DEE) and acetone (ACTN), AAB exhibits absorption maximum at around 380 nm with long wavelength absorption tail (Fig. 1). To generate cis-AAB, UV laser (405 nm) was irradiated on the sample, until it reached at equilibrium (photo-stationary state). Figure 1b shows the absorption spectrum of photostationary state. Difference absorption spectrum of AAB in DEE is depicted in Fig. 1c. It is clearly shown that prominent photobleaching at 380 nm and the transient absorption peaks of the photostationary state at around 340 nm and 450 nm are observed. The transient absorption peaks can be assigned to the cis-AAB. These curves indicate that most of trans-AAB molecules are converted to the cis-configuration.

As the laser irradiation is stopped, cis-AAB isomers do not remain stable and return towards more stable trans-configuration, and thus one can follow the course of cis to trans conversion (Fig. 2). Rate of thermal isomerization from cis to trans-isomer is mainly governed by activation energy and generally follows a first order kinetics.

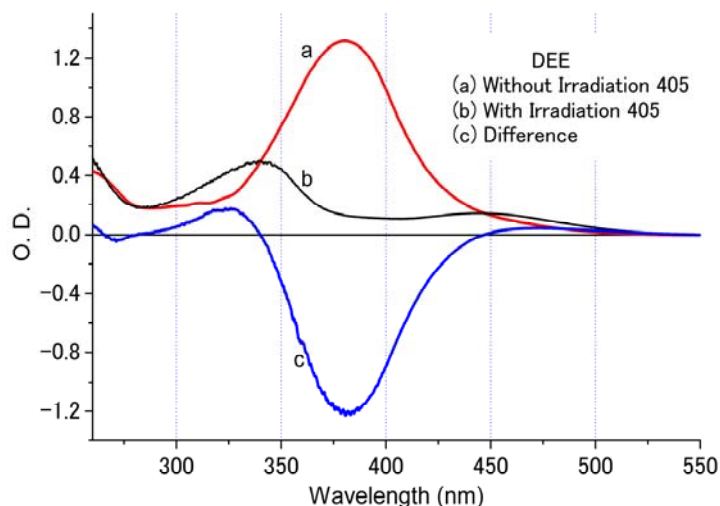


Fig. 1 Absorption spectra of AAB in DEE (298 K)

In order to estimate the activation energy of cis-AAB, we followed the course of isomerization at different temperatures. The uni-molecular thermal cis-to-trans isomerization reaction in dark obeys a single exponential behaviour. For estimation of activation energy, Eyring and Arrhenius equation was employed and the obtained values of barrier height are 0.80 eV and 0.78 eV, respectively. From the temperature dependent measurement on AAB in ACTN and methanol (MeOH) solutions, activation energy was estimated at 0.6 eV and 0.3 eV, respectively.

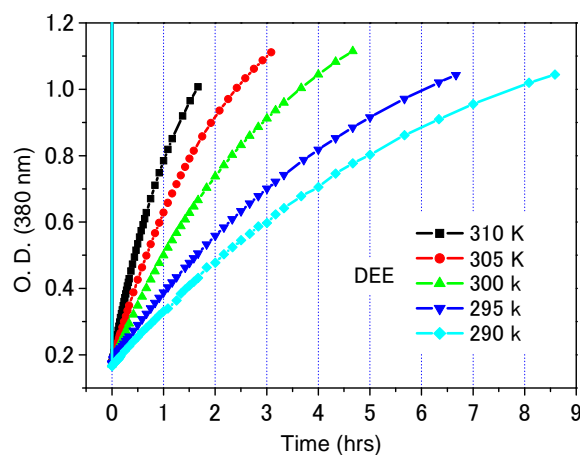


Fig. 2 Temperature dependence of ground state decay of cis-AAB in DEE.

From the above observation, dependence of polarity on activation energy was noticed as it varies from 1.06 eV in gas phase⁵ to 0.3 eV in MeOH. In gas phase, inversion mechanism has been proposed for AAB.^{5,6} DEE being non-polar in character, inversion mechanism can be considered. On the other hand, a polar intermediate can lower the activation energy and favor rotation, and thus accelerate the rate. Therefore, it is worth considering the rotation mechanism in solvents of higher polarity.

References

- (1) H. Rau, et al., J. Am. Chem. Soc., 104, 1616 (1982)
- (2) H. M. D. Bandara, et al., Chem. Soc. Rev., 41, 1809 (2012).
- (3) J. G. Amoros, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 12, 13238 (2010).
- (4) Y. Hiorse, et al., J. Phys. Chem. A, 106, 3067 (2002).
- (5) J. Dokic, et al., J. Phys. Chem. A, 113, 6763 (2009).
- (6) L. Wang, et al., J. Photochem. and Photobiol. A, 205, 104 (2009).

アゾベンゼン誘導体の光異性化に伴うオレイン酸自己集合体の 分子間力の変化と巨視的なダイナミクス

(北大院総化*, 北大院理**) ○ 梶 優太*, 池上 智則*, 景山 義之**, 武田 定**

Change of the Intermolecular Interactions and Transformation of the Macroscopic Structures of Oleate Self-assemblies Triggered by Photoisomerization of Azobenzene Derivatives

(Hokkaido Univ)○Yuta Kurokome, Tomonori Ikegami, Yoshiyuki Kageyama, Sadamu Takeda

【序】両親媒性分子であるオレイン酸は、pH7 - 8 の領域の水中で、pH が大きくなる順にブロック状、螺旋状、ベシクルなどの集合体を形成する。また、アゾベンゼンは光照射によりシス-トランス異性化を起こし、色、形状、実効体積、極性を変化させる。このアゾベンゼン誘導体の光異性化による変化を利用して、分子集合体や高分子フィルムのマクロスコピックな動きを創り出そうとする研究が報告されている。自己組織化の力と分子アクチュエータの動きが連動すれば、効率的な力学的エネルギーへの変換系を構築できると考えられる。我々は、少量のアゾベンゼン誘導体を添加したオレイン酸自己集合体の、可逆的かつ協同的な光応答マクロ運動の創出を目的とした。

【実験】アルキル鎖の異なる両親媒性アゾベンゼン誘導体 **1,2,3,4** を合成した(Figure 1)。これらを用いて、1)–3)の3つの観察・測定を行なった。1)オレイン酸ナトリウム(1.2 mg)とアゾベンゼン誘導体 10wt%を混合し、75 mM リン酸カリウム緩衝液(600 μ L)を加え分散させた後、プレパラート上に移し、25°Cで一日静置し集合体を成長させた。この集合体について微分干渉顕微鏡で観察を行なった。励起光源には蛍光顕微鏡の水銀ランプ(UV-1A,BV-1A フィルタユニット)を用いた。2)シクロヘキサン溶液にしたオレイン酸とアゾベンゼン誘導体 **4** を用いて、オレイン酸と 8 mol%の **4** の混合単分子膜を水面上に形成させ、表面圧測定を行なった。3)NaOH を加え塩基性にした NaCl 水溶液中に、オレイン酸ナトリウムと **4** を 10 mol%の割合で混合させた。25°Cの恒温槽で攪拌しながら HCl を滴下し、pH 滴定を行なった。

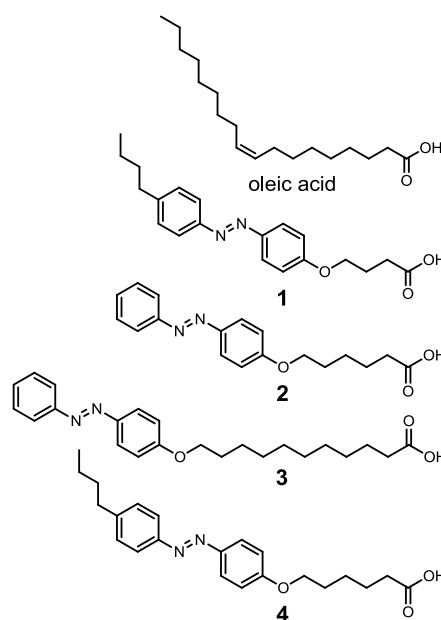


Figure 1 Molecular structures

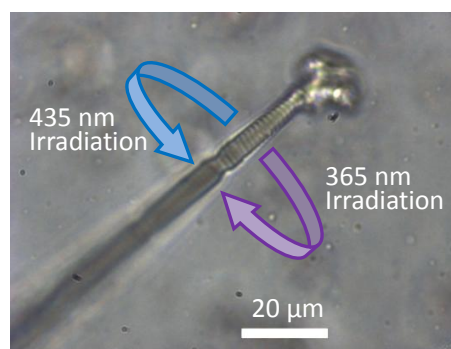


Figure 2 Picture of photo induced winding and re-winding motion of azobenzene-containing helical assembly

【結果と考察】1)の微分干渉顕微鏡による観察から、**1** を混合した螺旋状集合体では、365 nm の光照射で螺旋がほどける向きに回転をし、435 nm の光照射で逆回転をした。この可逆的回転は繰り返し行うことが可能であった。**2** や **3** を混合した螺旋状集合体でも同様の変化が起きた (Figure 2)。つまり、螺旋状集合体の可逆的回転は、アゾベンゼン誘導体のアルキル鎖の長さによる依存しないことが示唆された。

2)の表面圧の測定から、分子の実効体積の変化について検討した。オレイン酸のみの膜、オレイン酸と 8 mol%のアゾベンゼン誘導体 **4** の混合膜と、この混合膜に 365 nm の光を照射したものについて、表面圧測定を行った (Figure 3)。オレイン酸・アゾベンゼン混合膜の一分子あたりの平均断面積は、365 nm の光照射により 2%大きくなった。この変化が光異性化に伴うアゾベンゼンの形状変化だけに依存するとしたら、アゾベンゼン一分子の実効断面積は、365 nm の光照射前により 24%大きくなるということになる。

3)の pH 滴定の結果から、オレイン酸の酸解離挙動の変化について検討した。滴定は、オレイン酸と 10 mol%のアゾベンゼン誘導体 **4** の混合水溶液とそこに 365 nm の光を照射したものについてそれぞれ行った (Figure 4)。滴定曲線は、螺旋やベシクルなどの集合体が形成される pH 領域 (pH>7.2) で、光照射により左にずれた。pH が一定の条件で光照射すると、脱プロトン化が進行し、アニオン型のカルボキシ基が増えることを示している。

本研究により、少量のアゾベンゼン誘導体を含む螺旋状集合体の可逆的な光応答マクロ回転運動を創出した。この光誘起ダイナミクスは、光照射によるアゾベンゼンの実効体積の増大が、集積分子の分子間距離を押し広げることに伴い、アニオン同士の反発が減り、その結果脱プロトン化が進行されることで生じていると推測される (Figure 5)。つまり、集合体を構成する分子間距離の伸長とアニオン型のカルボキシ基の増加による構造変化が協同的に起こっていると考えられる。

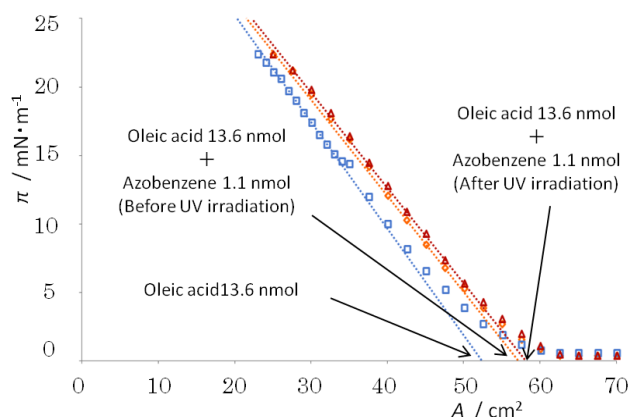


Figure 3 π -A plots of monolayers: (□) oleic acid, (◇) mixture of oleic acid and azobenzene derivative **4** before UV irradiation, (△) mixture of oleic acid and **4** after UV irradiation

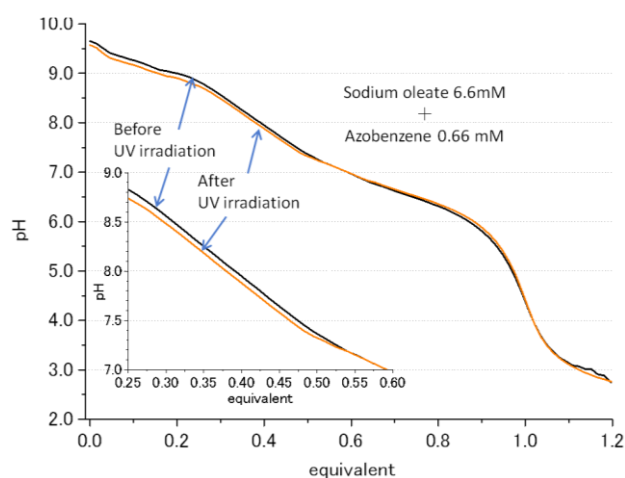


Figure 4 pH titration curves of sodium oleate and azobenzene derivative **4** mixtures before UV irradiation (black line) and after UV irradiation (orange line)

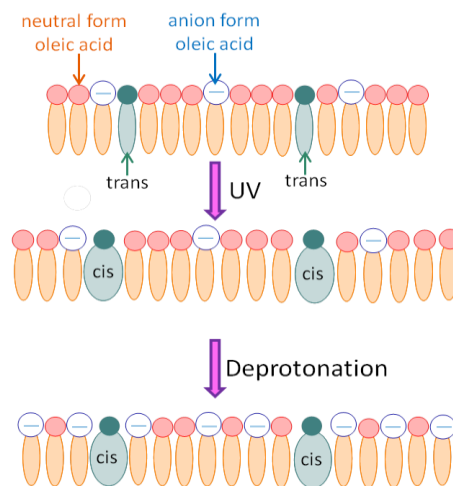


Figure 5 Schematic illustration of photo induced dynamics

置換核酸塩基の励起状態緩和ダイナミクス

(青学大理工*、上智大理工**) ○鈴木 正*、磯崎 輔*、大須賀 翠*、南部 伸孝**

Relaxation Dynamics of Substituted Nucleic-Acid Bases in the Excited State
(Aoyama Gakuin Univ.*、Sophia Univ.***) ○Tadashi Suzuki*, Tasuku Isozaki*,
Midori Ohsuga*, Shinkoh Nanbu**

【序】

核酸塩基は、300 nm よりも短波長の紫外光領域に吸収帯をもち、励起一重項状態から 1 ps 以下の極めて短い寿命で、基底状態に内部変換することが知られている。核酸塩基の一部を S 原子や N 原子に置換した置換核酸塩基は、通常核酸塩基とは異なる励起状態緩和過程を示すことが明らかになってきた[1-3]。チオ置換核酸塩基は UVA 領域 (315~400 nm) に吸収帯をもち、励起三重項状態への項間交差量子収率は 1 である。アザ置換核酸塩基は、励起一重項状態の電子状態によって緩和過程が大きく異なることがわかってきた。本発表では、6-azauracil (6AU)、8-azaadenine (8AA)、5-azacytosine (5AC)、8-azaguanine (8AG) の電子状態を検討し、その緩和過程について考察する。また、*ab initio* MD 法を用いた量子化学計算を行い、6AU の励起状態緩和過程について知見が得られたのであわせて報告する。

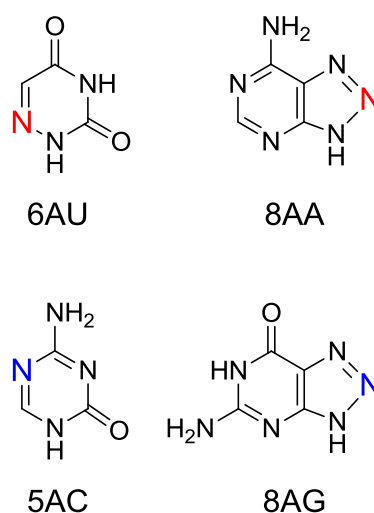


図 1. アザ置換核酸塩基の構造.

【実験】

エキシマーレーザーを励起光源とした、過渡吸収スペクトルの測定を行った。また、酸素と窒素の混合比を変化させた混合気体を試料溶液に通じ、励起三重項状態の消光速度定数を求めるとともに、一重項酸素分子 (${}^1\text{O}_2^*$, ${}^1\Delta_g$) による近赤外領域の発光を光電子増倍管 (Hamamatsu H10330-45) で検出し生成収率を求めた。

【結果と考察】

6AU、8AA、5AC、8AG のアセトニトリル溶液における過渡吸収スペクトルを測定した。6AU と 8AA では、過渡種による吸収スペクトルが得られ (図 2)、酸素による消光を受けることから励起三重項状態が生成していることが分かった。溶存酸素の濃度を変化させ、酸素による励起三重項状態の消光速度定数をそれぞれ求めたところ、ほぼ拡散律速速度であった。5AC と 8AG でも、極めて弱くはあるが 300 nm から 700

nm にブロードな吸収スペクトルが観測された。しかし、この過渡種は酸素による消光をうけなかった。したがって、励起三重項状態の量子収率は極めて小さいものと結論される。

一重項酸素分子 (${}^1\text{O}_2^*$, ${}^1\Delta_g$) の発光スペクトルは、近赤外領域 (1270 nm) にあらわれることが知られている。そこで、溶存酸素量を変化させて、近赤外領域の発光を観測し、その生成量子収率を求めた。6AU と 8AA では強い発光が検出されたのに対し、5AC と 8AG では検出されなかった。このことから、5AC と 8AG の励起三重項状態量子収率が極めて低いことがわかる。

TD-DFT 計算を用いてそれぞれの電子状態について考察を行った。6AU と 8AA の最低励起一重項状態は、 ${}^1n\pi^*$ 状態であるのに対し、5AC と 8AG は、 ${}^1\pi\pi^*$ 状態であることが分かった。以上より、 ${}^1n\pi^*$ 状態が項間交差への doorway state であることが示唆される。6AU の項間交差に及ぼす励起波長効果の実験結果ともよい一致を示している。

また、6AU の励起状態緩和過程を調べるために *ab initio* MD 法を用いた量子化学計算を行った。 $S_2 \rightarrow S_1$ 非断熱遷移がおおよそ 40 fs 以内に起こり、C5=N6-N1 結合の変角振動と C4=O8 結合の伸縮振動 (図 3) が状態間の遷移に重要であることが示唆された。また、800 fs 以内には $S_1 \rightarrow S_0$ 非断熱遷移は起きていなかった。このことが 6AU の高い項間交差収率の原因と考えられる。

【参考文献】

- [1] 鈴木 正, *光化学*, **2008**, *39*, 66–71.
- [2] T. Kobayashi, Y. Harada, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13308–13315.
- [3] T. Kobayashi, H. Kuramochi, Y. Harada, T. Suzuki, T. Ichimura, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12088–12093.

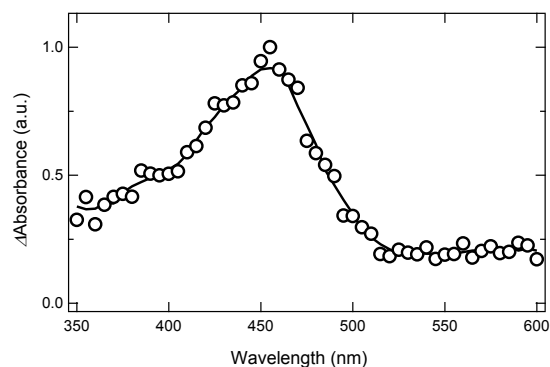


図 2. 8AA のアセトニトリル溶液における過渡吸収スペクトル。

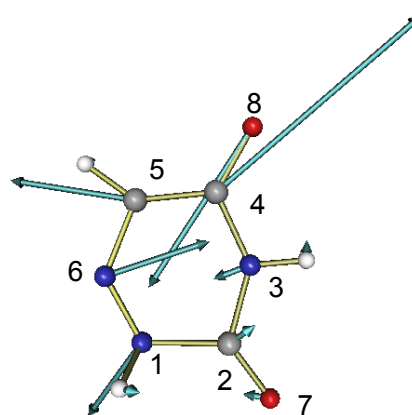


図 3. 6AU の S_2 状態から S_1 状態への非断熱遷移を起こす際の非断熱結合ベクトル。

4P073

コンゴレッドの平衡混合系におけるスペクトルの成分解析手法の探索

(東京理科大・薬¹, 国際医療福祉大・薬²) ○田中 優太¹, 飯島 羽¹, 岡山 有稀子²
島田 洋輔¹, 後藤 了^{1,2}

Component analysis of the spectrum for balanced mixture of Congo Red

(Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science¹, Faculty of
Pharmaceutical Sciences, International University of Health and Welfare²) ○Yuta Tanaka¹,
Tsubasa Iijima¹, Yukiko Okayama², Yohsuke Shimada¹, Satoru Goto^{1,2}

【序】

コンゴレッドは、アルツハイマーの老人班に多く存在するアミロイドを染色するアゾ色素の一種である。コンゴレッドがアミロイドなど微小繊維タンパク質に結合すると、波長 498 nm のピークの移動が見られる。また、コンゴレッド単独においても pH およびイオン強度の変化に伴い同じピークの波形の変化がみられる。これは酸解離のみでは説明できず、会合体が形成される可能性を示している。そこで各 pH における酸解離成分の顕著なスペクトル変化の上で重合体形成によるスペクトルの微小な変化の検出が必要となる。

本研究では、この結果から分子型、イオン型、会合体型などが存在する割合を、人為的でなく機械的に多変量解析する手法を開発することを目的とし、信号処理や統計学の分野で用いられているスペクトル分解の一つである特異値分解の、紫外可視吸光スペクトルの解析への応用を検討した。

【方法】

実験条件 i において得られるスペクトルを $\phi_i(\lambda)$ とする。これを 1 nm ごとにサンプリングしたデータを並べて縦ベクトルとし、実験条件 i ごとに横に並べた行列を M とするとき、式 1 の分解が成立すると仮定する。この分解を求める計算が特異値分解である。行列 U は左特異行列とよばれ、混成基底の形を示す。行列 Σ は対角成分に特異値をもつ対角行列で、左右の行列の対応する列の成分の増幅率を示す。行列 V は右特異行列とよばれ、それぞれの成分の大きさを示す。

$$M = U\Sigma V^T \cdots \text{式 1}$$

単純なモデルとして等吸収点が存在する二成分系への特異値分解の適用を模索した。水溶液中では酸安定型、塩基安定型の 2 種類が存在するメチルオレンジを用いて実験した。メチルオレンジの 3 μM 水溶液を 3.0、3.5、4.0、4.5、5.0 の pH で調製し、350 - 600 nm で吸光スペクトルを測定した。得られたスペクトルを、行が波長、列がサンプルを表す行列とし、特異値分解は C++ の行列計算ライブラリである Eigen を用いた。その結果から、 $U\Sigma V^T$ を計算してもとの行列 M が再現できることを確認した。

【結果と考察】

測定したメチルオレンジの吸光スペクトルは図1のようになった。pH 3.0におけるスペクトルは赤いメチルオレンジの両性イオン成分であり、pH 5.0におけるスペクトルはアニオン成分である。得られたスペクトルを特異値分解し、混成基底（行列 U の縦ベクトル $u_1, u_2 \dots u_n$ ）に特異値行列（行列 Σ の対角成分 $\sigma_1, \sigma_2 \dots \sigma_n$ ）を掛けたものが図2のようになった。特異値は上位二つの合計が全体の合計の 99.9%を占め、二つの成分の存在を示した。

メチルオレンジの結果と比較し検討するため、上で述べた様に 2 つの異なる Gauss 関数 ϕ_1 および ϕ_2 を割合を変えて線形結合したものを単純化した二成分平衡系のモデルとして作成し、同様に特異値分解した。元のスペクトルが図3で、特異値分解の結果、増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$) が図4のようになった。

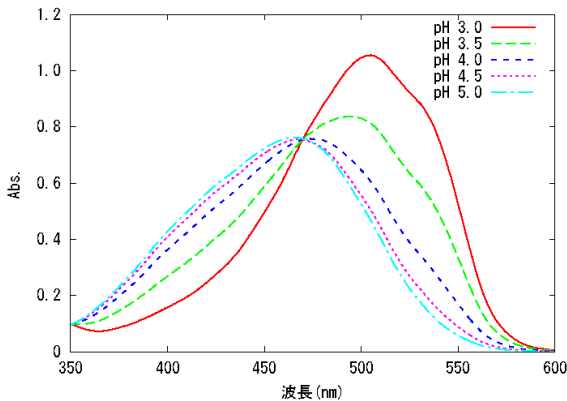


図 1. メチルオレンジ吸収スペクトル

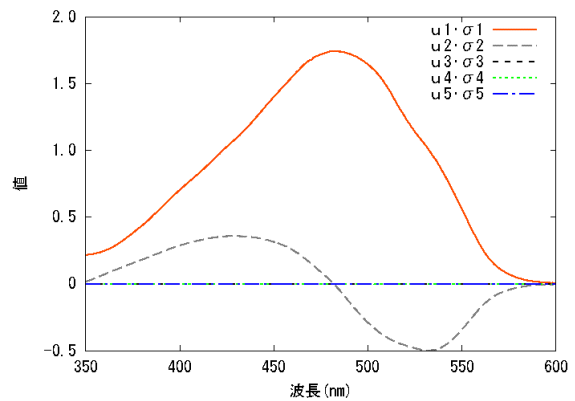


図 2. メチルオレンジ増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$)

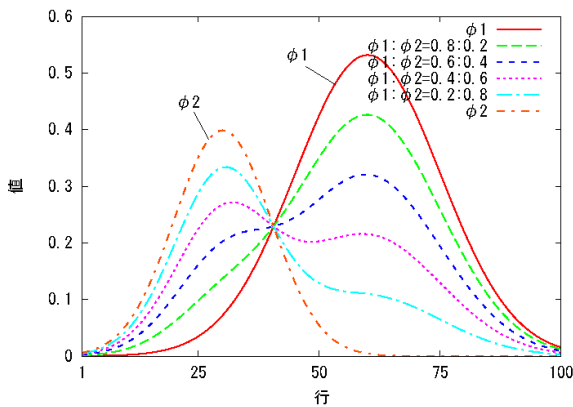


図 3. ガウス関数スペクトル

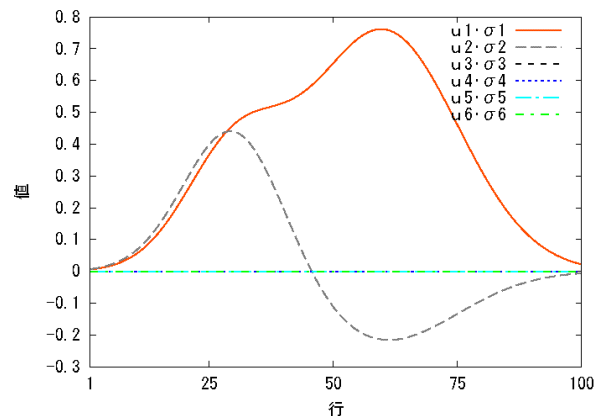


図 4. ガウス関数増幅後混成基底 ($U \cdot \Sigma$)

メチルオレンジの増幅後混成基底（図2）を見ると、二成分が単離されたが、酸安定型のスペクトル（ \equiv pH 3.0のスペクトル）と、塩基安定型のスペクトル（ \equiv pH 5.0のスペクトル）をそのまま単離することはできなかった。同様に、ガウス関数の増幅後混成基底（図4）も、サンプルを構成する二成分を単離することはできなかった。

両者共に混成基底がマイナスの値を持つものとなっており、形を見るとスペクトルの平均とその差分のようなものとしてあらわれているように見える。サンプルを構成する要素をコンパウンド成分であると言え、対比してこれらをコンポジット成分であるということが出来る。

今後は、これをふまえて三成分系、多成分系へと拡張した議論を行い、コンゴレッドの吸光スペクトルの解析へ応用を図る。当日の発表ではそれらの結果についても報告する。

4P074

Electric field effects on fluorescence of methylene linked electron donor and acceptor compounds in solution

(Research Institute for Electronic Science, Hokkaido Univ.) ○Hung-Chu Chiang, Nobuhiro Ohta

[Introduction]

External electric field effects on photochemical processes such as electron transfer have been long interested. In order to elucidate the field effects on photo-induced dynamics, the measurements of the field-induced change in emission spectra are essential. Such an approach is known as electrophotoluminescence (E-PL) spectroscopy, where field-induced change in photoluminescence (PL) spectra is measured. When electron transfer process which competes with emission processes is affected by application of an electric field, for example, the quantum yield of fluorescence is affected. From the measurements of E-PL spectra, we can also obtain information of the electric dipole moment (μ) at the emitting state and the change in dipole moment ($\Delta\mu$) and in polarizability ($\Delta\bar{\alpha}$) following electronic transitions. Therefore, E-PL measurements give the information not only about the field effect on excitation dynamics but also about the electronic structure.

In the present study, we have measured polarized E-PL spectra of the series of methylene linked compounds of (carbazole)-(CH₂)_n-(terephthalic acid methyl ester) (n=2-20) in solution, where photo-induced electron transfer occurs from the excited state of carbazole to terephthalic acid methyl ester. Hereafter these compounds are denoted as C-(n)-P, where C, n and P indicating carbazole moiety, the number of methylene units, and terephthalic acid methyl ester moiety, respectively. The significant field-induced change of intensity both on fluorescence emitted from the locally excited state of donor carbazole, hereafter noted as monomer fluorescence, and on exciplex fluorescence was observed. The experimental results are explained in terms of electric field effects both on photo-induced electron transfer process and relaxation process of fluorescent exciplex. From the analysis of the polarized E-PL spectra, the electric dipole moment of exciplex has also been evaluated.

[Experimental Section]

A decalin solution of C-(n)-P with a concentration of 5×10^{-4} M was used. E-PL as well as PL spectra were measured using an electric-field modulation spectroscopy. Sinusoidal voltage having a frequency of 4 kHz was applied, and lock-in amplifier was used to detect the E-PL signal synchronized with the modulated applied voltage.

[Results]

E-PL spectra of C-(n)-P in solution as well as PL spectra are shown in Fig. 1. The E-PL spectra were obtained with $\chi = 90^\circ$ and 55° . Note that χ represents the angle between the field direction and the polarization direction of the emission light. The applied field strength was 0.2 MVcm^{-1} and the excitation wavelength was 292 nm (34246 cm^{-1}), where the field-induced change in absorbance is negligibly small. The field-induced change in fluorescence quantum yield of both monomer and exciplex emissions was observed. The E-PL spectra could be reproduced by a linear combination of the zeroth and first derivatives of monomer and exciplex fluorescence spectra, as shown in Fig.1. Based on the E-PL results, the electric dipole moment of the fluorescent exciplex is estimated to be $\sim 19 \text{ D}$ in any n, and the electric dipole moment of the fluorescent monomer is estimated to be $\sim 6 \text{ D}$ in $n=10, 20$. The D-A distance dependence of the intramolecular electron transfer process is discussed, based on the field-induced enhancement and quenching of monomer fluorescence.

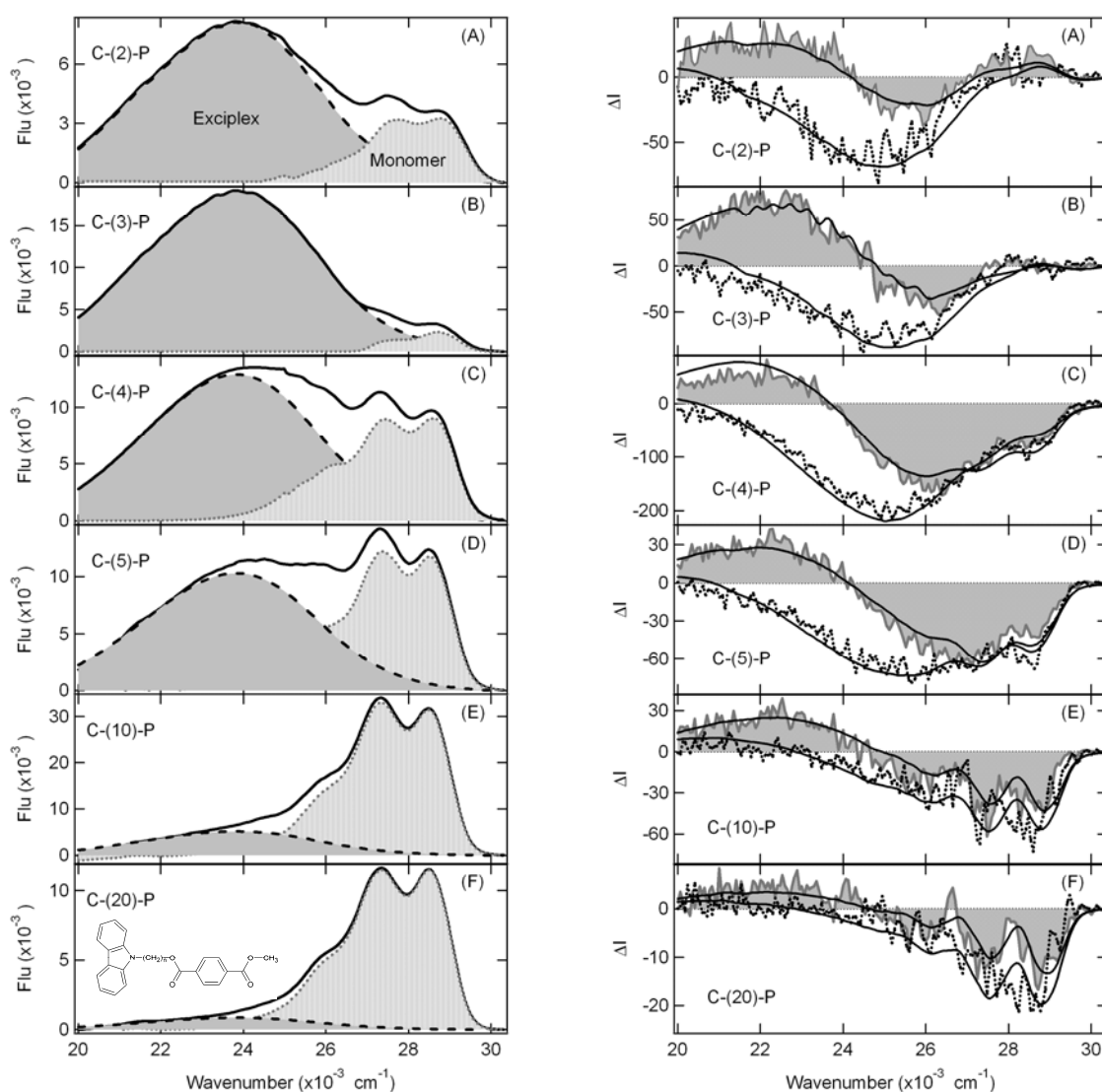


Fig. 1 PL spectra and the decomposition bands (left), and E-PL spectra (right) of C-(n)-P observed with $\chi = 90^\circ$ (dotted line) and 55° (shaded line). The simulated E-PL spectra are also shown by solid lines.

可視ポンプ-赤外プローブ分光法による 9-フルオレノンおよび水溶性のフルオレノン誘導体の振動ダイナミクス

(神戸大院理¹, 分子フォト²) ○福井 由季¹, 近藤 未菜子², 太田 薫², 富永 圭介^{1,2}

Vibrational dynamics of 9-fluorenone and water-soluble fluorenone studied by visible-pump and IR-probe spectroscopy

(¹Graduate School of Science and ²Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

○Yuki Fukui¹, Minako Kondo², Kaoru Ohta², and Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】 水素結合性液体中では、溶媒分子は水素結合によるネットワーク構造を作り、溶質分子とは水素結合を形成する。水素結合は、生成と解裂を繰り返し、絶えず構造の揺らぎが生じている。この揺らぎが溶液中の化学反応や生体分子の機能発現に影響を及ぼしている。また、光遷移により電子励起状態に分子が励起されると、分子の構造変化と溶媒構造の変化が起こることが予想される。ゆえに、溶液中の水素結合性錯体における、電子励起状態 (S_1) での水素結合と振動状態との関係を理解することは重要である。

9-フルオレノン (図 1a. FL) は、カルボニル基を持つ芳香族化合物であり、溶液中で水素結合性錯体を形成することが知られている。アルコール中の FL の S_0 や S_1 での CO 伸縮振動ダイナミクスについて、さまざまな研究がされている[1, 2]。本研究では可視ポンプ-赤外プローブ分光法により、 S_1 における非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒中での FL の CO 伸縮振動ダイナミクスを観測し、水素結合による振動状態の変化について調べた。また、水を溶媒とした場合の CO 伸縮振動ダイナミクスを調べるため、FL にカルボキシル基が置換された 9-フルオレノン-2-カルボン酸 (図 1b. FL-2-COOH) と 9-フルオレノン-4-カルボン酸 (図 1c. FL-4-COOH) を用いた測定も同様に行った。

【実験】 可視ポンプ-赤外プローブ測定では、チタンサファイア再生増幅器の出力を元に、ポンプ光は基本波の 2 倍波である 400 nm の光パルス、プローブ光は光パラメトリック増幅 (OPA)

後、差周波発生を行うことで中赤外の光パルスを得た。試料を透過したプローブ光は MCT アレイ検出器 (32 チャンネル) によって検出した。溶質を FL としたときの溶媒として、無極性溶媒であるシクロヘキサン、非プロトン性極性溶媒であるテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル- d_3 、プロトン性極性溶媒であるメタノール- d_4 、エタノール- d_6 を使い、FL はエタノールから再結晶した。また、溶質を FL-2-COOH と FL-4-COOH としたときの溶媒として、 D_2O を用いた。この際、溶質を D_2O に溶解させるために NaOD を加え、カルボン酸イオンとした。すべての試料の測定において、回転セルを用いた。

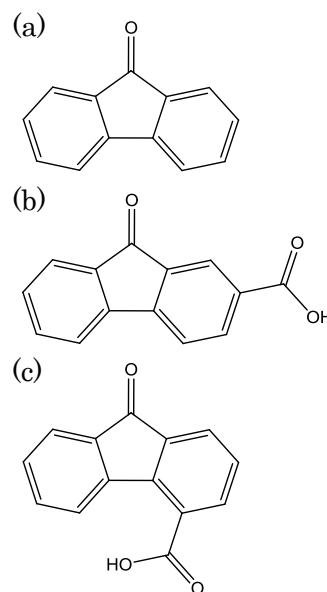


図 1. (a)FL, (b)FL-2-COOH, (c)FL-4-COOH

【結果と考察】 図 2 に D_2O 中の FL-4-COO \cdot の定常状態赤外吸収スペクトルの温度変化を示す。293 K で 1701 cm^{-1} に CO 伸縮振動バンドが観測され、1つのガウス関数で再現された。 1404 cm^{-1} と 1565 cm^{-1} にはそれぞれ、COO \cdot 対称伸縮振動バンドと反対称伸縮振動バンドが観測された。COO \cdot 対称伸縮振動バンドと反対称伸縮振動バンドのピークは、温度上昇と共に、それぞれ、低波数側、高波数側へとシフトする。

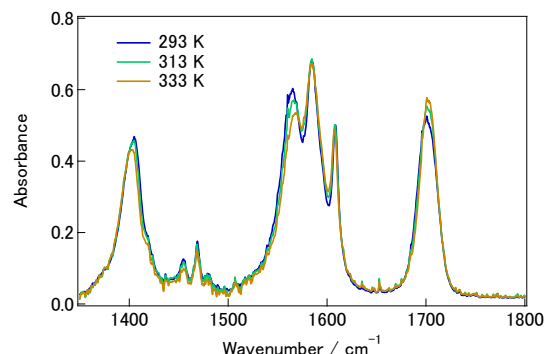


図 2. FL-4-COO \cdot /D $_2$ O の定常状態赤外吸収スペクトルの温度変化

次に、可視ポンプ-赤外プローブ測定による、電子励起後の D_2O 中の FL-4-COO \cdot の赤外吸収スペクトルの時間変化を図 3a に示す。この測定で得られる正の信号は、 S_1 の $v'=0$ から $v'=1$ への過渡吸収、負の信号は、 S_0 の $v=0$ から $v=1$ への退色を示す。例えば、 1561 cm^{-1} に観測される負のバンドは、図 3a に示す定常状態赤外吸収スペクトルの COO \cdot 反対称伸縮振動バンドに対応する。同様に、図 3a の定常状態赤外吸収スペクトルで存在するすべてのバンドは、時間分解赤外吸収スペクトルにおいて負のバンドとして観測される。ここで、図 3a の各時間における時間分解

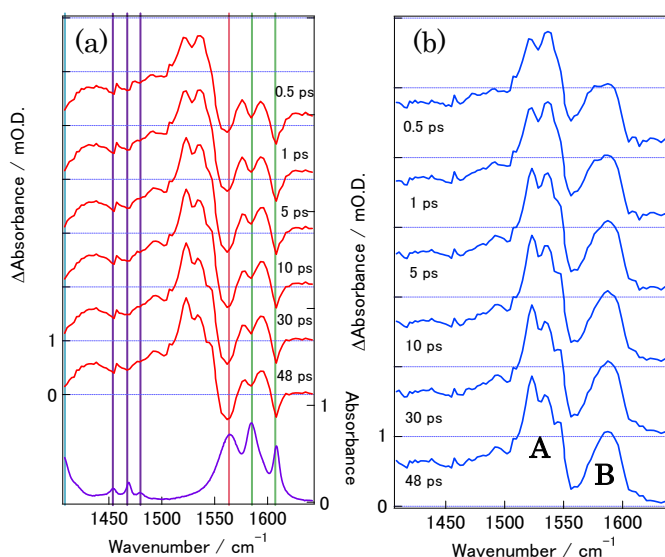


図 3. FL-4-COO \cdot /D $_2$ O の(a)電子励起後の赤外吸収スペクトルの時間変化 (赤線) と定常状態赤外吸収スペクトル (紫線) (b)各時間における差スペクトル

赤外吸収スペクトルと、定常状態赤外吸収スペクトルとの差をとることにより、図 3b に示す差スペクトルを得た。電子励起後の時間変化により、退色のバンドの形が変化しないという仮定をおいている。図 3b から 1550 cm^{-1} より低波数側に存在する過渡吸収バンド(A)とは別に、 1587 cm^{-1} に過渡吸収バンド(B)が存在することが分かった。バンド(B)は、バンド(A)と比べてブロードであり、48 ps で半値全幅が 26.3 cm^{-1} の 1つのガウス関数で再現された。定常状態での CO 伸縮振動バンドの半値全幅は 22.9 cm^{-1} であることから、バンド(B)は FL-4-COO \cdot の CO 伸縮振動バンドである可能性が考えられる。

発表では、図 3b で得られたスペクトルの振動バンドの帰属と、各バンドから考察される振動ダイナミクスについて議論する。また、非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒中における、電子励起後の FL の CO 伸縮振動バンドの時間変化の観測結果から、溶媒分子と水素結合を形成した場合の FL の CO 伸縮振動ダイナミクスについても議論する。

- [1] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Phys. Lett.*, **450**, 44 (2007).
 [2] S. Hirai, M. Banno, K. Ohta, D. K. Palit, K. Tominaga, *Chem. Lett.*, **39**, 932 (2010).

実験・理論的円二色性分光法による プロリン・ヒドロキシプロリン溶液の構造異性体解析

(産総研・計測フロンティア¹, 早大・先進理工², 神戸大・人間環境³)

○田中真人¹, 朝日透², 中川和道³

Experimental and theoretical circular dichroism study of proline and hydroxyproline solutions for conformer analysis

(Research Institute of Instrumentation Frontier, AIST¹, Waseda University², Kobe University³)

○Masahito Tanaka¹, Toru Asahi², Kazumichi Nakagawa³

【序】

円二色性(Circular Dichroism; CD)はキラル分子の立体構造の変化を強く反映し、近年の CD 計算手法の進展などと合わせて、分子構造解析手法として期待されている[1]。環状アミノ酸であるプロリン(Pro)は最も単純な不斉触媒として知られている[2]が、その触媒機構の解明にはその分子構造を詳細に知る必要がある。Pro は溶液中では Endo 体や Exo 体といった構造異性体 (図 1 参照) が存在し[3]、この異性体比などは温度や pH といった外部要因で変動する可能性がある。

そこで本研究では、Pro ならびに同様に環状アミノ酸である trans-ヒドロキシプロリン(trans-Hyp)、cis-ヒドロキシプロリン(cis-Hyp) 水溶液の pH や温度を変えた CD 計測と分子軌道計算による理論予測から、各条件での Endo 体と Exo 体などの構造異性体の変化を解析したので報告する。これら構造情報は触媒反応の理解に大きな知見を与える。

【実験及び計算方法】

試料として Pro, trans-Hyp, cis-Hyp の各 L 体、D 体を用いた。水溶液の pH は HClO₄ や KCl-NaOH バッファなどで pH1, 7, 12 に調整した。市販の CD 分光計(JASCO J-800)と温度調節ユニット(JASCO PTC-423L)を用いて、温度を 10°C から 70°C まで変化させて各試料の CD スペクトル計測を行った。試料濃度約 5mM で 1cm セルを用いて計測した。

理論計算は Gaussian09W を用いて、時間依存密度汎関数(TDDFT)法で行った。中性水溶液中の Pro の分子構造は既に詳細な計算結果が報告[3]されているため、その結果を用いた。それ以外の条件では B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで構造最適化した。また各構造で相対エネルギーを様々な条件で計算した。CD は B3LYP/6-31++G(d, p)レベルで計算した。得られた結果に 0.3eV の半値幅のガウス関数で convolution して、最終的な CD スペクトルを予測した。得られた結果は比較のため 0.3eV レッドシフトさせた。全ての計算で PCM 法によって溶媒効果を考慮した。

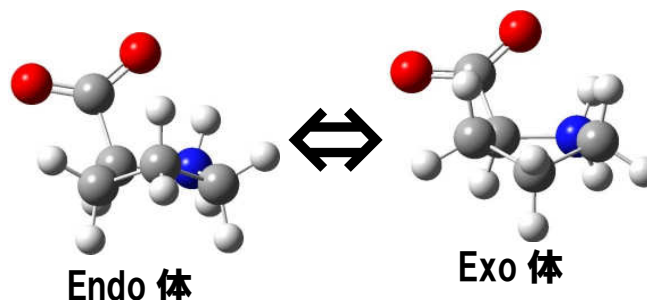


図 1 L-Pro の両性イオン状態での異性体構造
(灰：炭素、青：窒素、赤：酸素、白：水素)

【結果と考察】

図2に pH1, 7, 12 での L-Pro 水溶液の温度 10°C ならびに 70°C での CD スペクトル計測結果を示す。pH1, 7, 12 ではそれぞれ陽イオン、両性イオン、陰イオン状態で存在している。CD スペクトルはイオン状態で大きく変化することがわかる。pH1, 7 ではともに温度によってスペクトルに大きな変化は観測されなかったが、pH12 では CD 符号が反転するなどの大きな変化を観測した。この変化の原因として異性体比が温度によって変化していることが考えられる。

図3に各イオン状態での L-Pro 水溶液の CD スペクトルの計算結果を示す。ここでは Endo 体と Exo 体等の構造異性体それぞれの計算結果にエネルギー計算から見積もった異性体比を積算して、図示したスペクトルを得た。例えば、両性イオン状態では 215 nm の正のピークは Endo 体に、195 nm の負のピークは Exo 体に由来することが分かった。

さらに陰イオンでも Endo 体が主に正の CD を、Exo 体が負の CD を波長 220-250nm 付近に示すことがわかった。このことから実験で観測された温度上昇による CD 符号の正→負の変化は、Endo 体から Exo 体へ優先的な構造異性体移行したことによると考えられる。

講演ではその他の実験・計算結果とそれから予測される構造異性体の存在比などについて詳細に議論する。

【謝辞】

本研究の一部は文科省科学研究費補助金若手 A からの支援を受けて行われました。

【参考文献】

- [1] M. Tanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11928 (2010).
- [2] B. List, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2395 (2000).
- [3] J. Kapitan, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13451 (2006).

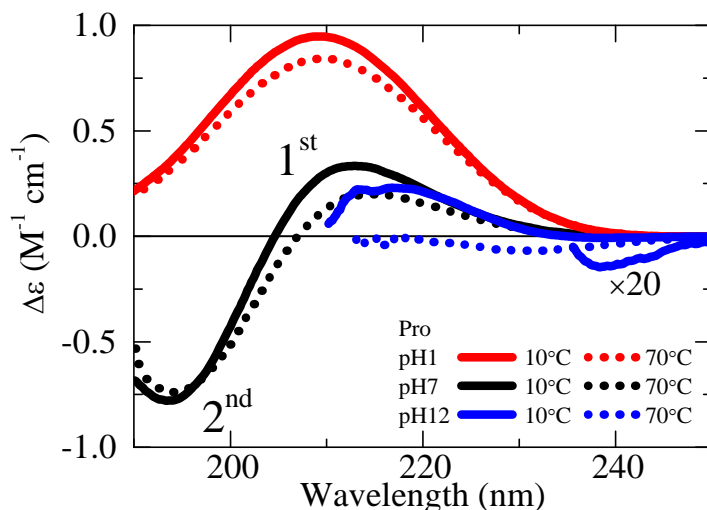


図2 L-Pro 水溶液の CD スペクトル計測結果。黒線：pH7，赤線：pH1，黒線：pH12，実線：温度 10°C，点線：70°C の結果を示す。

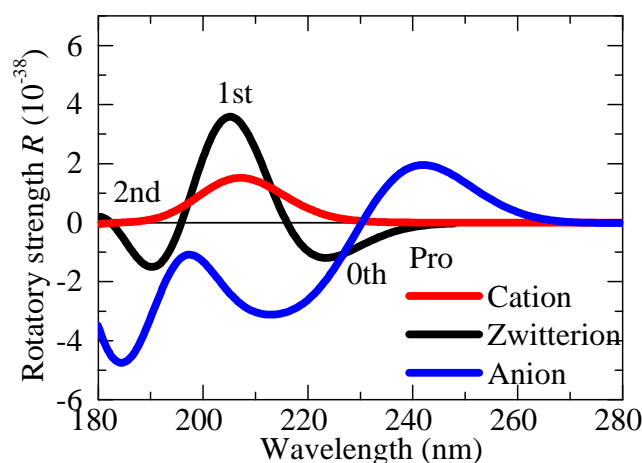


図3 TDDFT 法による L-Pro 水溶液の各イオン状態における CD スペクトル計算結果。(赤線：陽イオン、黒線：両性イオン、青線：陰イオン状態)

プリオン形成中間体の構造解析

(千葉工大) 山本典史

Computational Analysis for Prion Formation (Chiba Institute of Technology) Norifumi Yamamoto

序論

プリオン病は、 α -ヘリックス構造に富む正常型プリオンタンパク質PrP^Cが β -ストランド構造に富む病原性異常型PrP^{Sc}に変化した結果、複数のPrP^{Sc}が凝集することで分子間 β -シート構造を骨格とするアミロイド線維を形成し、脳内に沈着・毒性化することで発症する。プリオン病の初期過程では、PrP^Cの一部が変性した過渡的中間体PrP*がPrP^{Sc}への変化を橋渡しする役割を担う。したがって、プリオン病の機序を解明するための手掛かりはタンパク質の特異な変性構造（プリオン形成中間体PrP*）にある。しかし、PrP*の具体的構造状態を明確に同定する手法は確立されていなかった。

本研究は、PrP*の構造解析に取り組み、プリオン病の病態機序を明らかにすることを目的とした。この目的を達成するため、PrP*の構造的特徴を抽出する手段として、二次構造情報に基づく新しいカーネル主成分分析 (SSPCA; Secondary Structure PCA) を開発した。SSPCAを適用した結果、プリオン形成中間体PrP*の有力な候補として、PrP^Cの一部がヘリックス \rightarrow ストランド転位した特徴的な変性状態を明らかにした。

方法

プリオン形成中間体PrP*は、二次構造はPrP^Cと比較的近く、 α -ヘリックスの一部が β -ストランドへと過渡的に転位した状態であると推測される。そこで、分子動力学計算などの構造サンプリングで得られるデータ群の中から「二次構造情報に基づいて」PrP*の特徴に合致する状態を抽出する新しい解析手法として、SSPCA (Secondary Structure PCA) を開発した。

まずはじめに、水溶液中のプリオンタンパク質を対象として、300K~400Kの範囲で温度レプリカ交換分子動力学 (T-REMD) を用いて構造探索に取り組んだ。REMDで得たタンパク質立体構造にDSSPプログラムを適用し、アミノ酸残基毎の二次構造要素を α -ヘリックス、 β -ストランド、コイルの3種類に帰属した。 i 番目の立体構造 \mathbf{Q}_i に対して帰属した n 残基目の二次構造要素を $X_{i,n}$ とした。立体構造データ $\{\mathbf{Q}\}$ 間の相関関係を二次構造要素に基づいて定量化する指標として

$$k(\mathbf{Q}_i, \mathbf{Q}_j) = \sum_n k_{ij,n} \quad k_{ij,n} = \begin{cases} 1 & (X_{i,n} = X_{j,n}) \\ 0 & (X_{i,n} \neq X_{j,n}) \end{cases}$$

を定義した。SSPCAは、上記のように定義した $k(\mathbf{Q}_i, \mathbf{Q}_j)$ をカーネル関数とする主成分分析法である。このカーネル関数が定める行列を \mathbf{K} とし

$$\mathbf{JKU} = \lambda \mathbf{U} \quad \mathbf{J} = \mathbf{I} - \frac{1}{N} \mathbf{1}\mathbf{1}^T$$

の固有値問題を解いた。固有値の大きな2つの成分に注目し、対応する固有ベクトルに構造データを射影した成分を、それぞれ、第一主成分 (SSPC1)、第二主成分 (SSPC2) とした。

結果と考察

REMDで得た構造にSSPCAを適用し、第一主成分 (SSPC1) と第二主成分 (SSPC2) を軸とする空間に射影することで、プリオンタンパク質の自由エネルギー地形 (図 1 a) を得た。さらに、この2次元空間の各地点に対応する立体構造中の二次構造要素の含有率を可視化した (図 1 b, 図 1 c)。

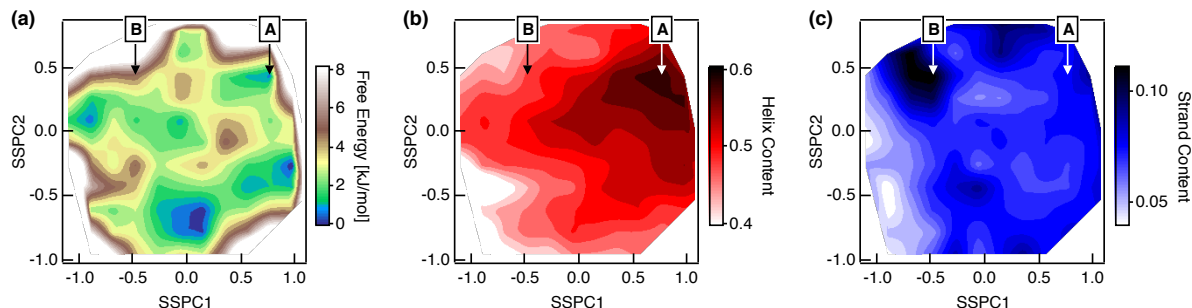


図 1. 自由エネルギー地形 (a)、 α -ヘリックス含有率 (b)、 β -ストランド含有率 (c)

図 1 aに示す自由エネルギー地形にはいくつかの盆地が現れた。各地点に対応するタンパク質構造のヘリックスおよびストランドの含有率を示す図 1 b, 1 cには特徴的なピークが現れた。このうち、ヘリックス含有率が最も高い地点をA、ストランド含有率が最も高い地点をBとすると、エネルギー地形上で、地点Aは盆地、地点BはAに比べて 4.2 kJ/mol エネルギーの高い斜面に位置していた。これらの地点に対応する立体構造に対して、アミノ酸残基毎の二次構造要素の含有率を図 2 に表す。

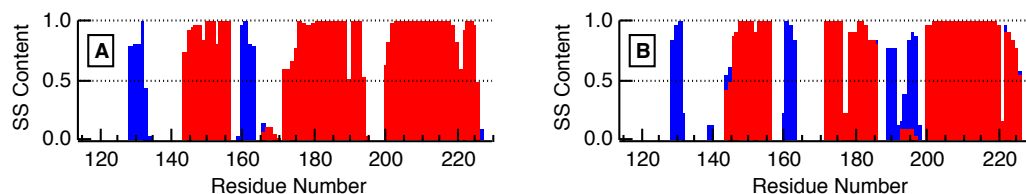


図 2. 立体構造中の二次構造要素 (赤:ヘリックス、青:ストランド、白:コイル) の含有率

地点Aに対応する立体構造の二次構造配列 (ヘリックス: 60%、ストランド: 8%) はNMRで決定された天然構造 (ヘリックス: 57%、ストランド: 4%) に類似する構造であった。一方、地点Bに対応する二次構造配列 (ヘリックス: 50%、ストランド: 12%) は、天然構造とは異なり、2つ目のヘリックスの炭素末端領域がほどけて、その一部がストランドに転位した構造であった。各地点の近傍でピックアップした立体構造のスナップショットを図 3 に示す。

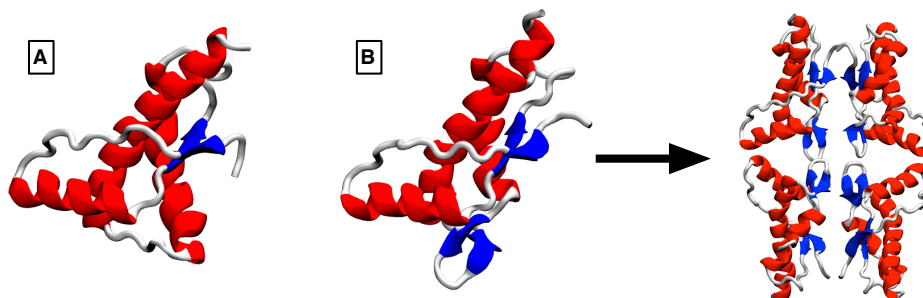


図 3. 地点AとBに対応するスナップショット (左)。推測されるプリオンオリゴマー (右)

地点Bに対応する部分変性構造から、プリオン形成の初期過程で生成する凝集体として、図 3 中に示す四量体モデルを推測した。この四量体モデルでは、ヘリックス \rightarrow ストランド構造転位した領域が分子間 β -シート形成に寄与すると考えられる。したがって、今回明らかにした地点B付近に対応する β -ストランドの含有率が増えた構造状態は、プリオン形成中間体PrP*の有力な候補である。

4P078

3D-RISM/MD ハイブリッドシミュレーション法を用いた シニョリン分子の構造転移の解析

(金沢大院・自然) ○刑部 進之助, 三浦 伸一

Analysis of the structural transition of the chignolin molecule using the 3D-RISM/MD hybrid simulation method

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○ Shinnosuke Gyoubu, Shinichi Miura

【序】

シニョリンはアミノ酸 10 残基からなる直鎖状のペプチドであり, 単量体で溶解し, 水中で固有の 3 次元構造を形成する[1]. さらに, 加熱などによって, サイズの大きい天然タンパク質と同じように可逆的かつ協同的な構造転移を示すことが知られている. そのために, シニョリン分子はタンパク質の構造安定化機構や立体構造形成の理解のために適したモデル系のひとつとみなすことができる. 本研究では, 3D-RISM/MD シミュレーション法[2, 3]を用いてシニョリン分子の構造転移を解析し, その性質について検討する.

【計算】

3-D RISM 理論は, 分子性液体を扱う統計力学理論で, DNA やタンパク質のような生体高分子の溶媒和構造を正しく記述することが出来る. 基本方程式を以下に示す[4-6].

$$h_{\gamma}^{uv}(\mathbf{r}) = \sum_{\gamma'} c_{\gamma'}^{uv}(\mathbf{r}) * (\omega_{\gamma'\gamma}^{vv}(r) + \rho^v h^{vv}(r))$$

h^{uv} は溶質-溶媒間の全相関関数, c^{uv} は溶質-溶媒間の直接相関関数, ω は溶媒の分子内相関関数, ρ は溶媒の密度, h^{vv} は溶媒の全相関関数である. これを用い, 277K から 367K まで 10 点の状態ですニョリンの 3D-RISM/MD 計算を行い, 構造転移の解析を行った.

【シニョリン】

シニョリンのアミノ酸配列は Gly-Tyr-Asp-Pro-Glu-Thr-Gly-Thr-Trp-Gly である. 各アミノ酸の疎水性スコア[7]を表 1 に示す.

アミノ酸	Gly	Tyr	Asp	Pro	Glu	Thr	Gly	Thr	Trp	Gly
疎水性スコア	0.00	0.96	-0.77	0.72	-0.64	0.26	0.00	0.26	2.25	0.00

表 1. シニョリンのアミノ酸配列と疎水性スコア. 数値が大きいほど疎水性が高い.

【結果】

真空中にシニョリン 1 分子を配置した系と, 温度 297K, 比誘電率 78.6964, 水のモデル TIP3P, 密度 0.9973335[g/cm³]の溶媒にシニョリン 1 分子を配置した系に対し, 共役勾配法を用いて構造最適化を行った. 初期構造は PDB に登録されている構造(PDB code: 1UAO)を用いた. これは, 2 次元 ¹H-NMR 法により決定された溶液中の構造である.

それぞれの立体構造を図 1 に示す. また, 対象とする構造とどれだけ似ているかの指標となる RMSD(Root Mean Square Deviation)を, PDB 構造を基準として調べると, 真空中の最適化構造では 1.98[Å], 溶液中の最適化構造では 0.71[Å]であり, 真空中のエネルギー安定構造はやや異なる.

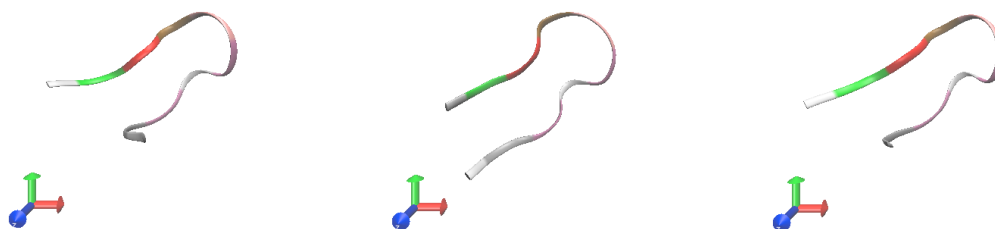


図 1. PDB 構造(左), 真空中の最適化構造(中), 溶液中の最適化構造(右)

次に, それぞれのエネルギー構成を表 2 に示す. 真空中に比べて, 静電相互作用の部分が溶液の場合は小さくなっているが, 溶媒和自由エネルギーからの寄与で大きく安定化していることがわかる. 3D-RISM/MD 計算の詳細な結果などについては当日報告する.

【参考文献】

- [1]. S. Honda *et al.*, *Structure* **12**, 1507 (2004).
- [2]. T. Miyata and F. Hirata, *J. Comp. Chem.* **29**, 871 (2007).
- [3]. T. Luchko *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 607 (2010).
- [4]. D. Beglov and B. Roux, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7821 (1997).
- [5]. A. Kovalenko and F. Hirata, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 237 (1998).
- [6]. A. Kovalenko and F. Hirata, *J. Chem. Phys.* **110**, 10095 (1999).
- [7]. Fauchè, J. and Pliaška, V. (1983). Hydrophobic parameters π of amino-acid side chains from the partitioning of *N*-acetyl-amino-acid amides. *Eur. J. Med. Chem.*, **18**, 369-75.

	In vacuo	In solution
BOND	3.71	2.37
ANGLE	14.27	13.28
DIHED	77.84	71.13
VDWAALS	-42.92	-52.72
EEL	-801.26	-636.90
1-4 VDW	28.75	31.41
1-4 EEL	544.30	542.72
ERISM	0.0	-222.84
TOTAL	-175.30	-251.56

表 2. BOND: 結合伸縮によるエネルギー, ANGLE: 結合角によるエネルギー, DIHED: 二面角によるエネルギー, VDWAALS: 非結合相互作用エネルギー, EEL: 静電相互作用エネルギー, ERISM: 過剰溶媒和自由エネルギー. 単位は全て kcal/mol.

4P079

Structure and Stability of the Binding of HNP-1 with DPPC Lipid Bilayer: A Molecular Dynamics Study

(Kanazawa Univ.*, Bandung Institute of Technology**) Nandia Primasari*,**, Hiroaki Saito*, Santi Nurbaiti**, Kazumoto Kawaguchi*, Hidemi Nagao*

[Introduction] Defensins are cationic immune peptides contain three disulfide bonds, which are in charge of protecting from pathogenic microbes. Mammalian defensins are classified into α , β , and θ category, based on the size and the disulfide bond pattern. HNPs 1, 2, and 3, are the most abundant forms of human α -defensins. From many experimental studies, it is known that HNP-3 is less microbicidal than HNPs 1 and 2 against most of tested microbes. HNP-1 and HNP-2 showed almost indistinguishable activities against the gram-positive strains, however HNP-2 appeared to be more potent than HNP-1 against the gram-negative strains. It leads to the research of the interaction of HNP-1 with lipid membrane.

It is known that HNP-1 can kill the pathogen by disrupting its membrane. This mechanism of the membrane disruption by the HNP-1 has been predicted in some studies. The details of bind structure, molecular interactions, and the stability of the HNP-1, which are key properties to understand the mechanism, have not been clarified yet. In this study, we thus carried out the molecular dynamics (MD) simulations of the DPPC lipid bilayer in the presence and absence of HNP-1 dimer and analyzed the dynamical structure of the system in detail. The effects of HNP-1 binding on the membrane structure and the molecular affinity between the polar headgroups of the membrane and the arginine side of HNP-1 were also investigated in this study.

[Experiment] MD simulations were carried out by using NAMD 2.9 and VMD 1.9.1 simulation package. CHARMM36 force field and TIP3P water model were adopted for lipid and water molecule, respectively. A structure of the HNP-1 was obtained with X-ray diffraction experiment and was downloaded from the Protein Data Bank (3GNY) as the initial structure. The initial structure of DPPC (dipalmitoylphosphatidylcholine) membrane contains 128 lipid molecules and 4000 water molecules, and this was constructed by using Packmol.

Figure 1 shows the predicted membrane disruption mechanism of the HNP/membrane [1]. This model reference [1] shows the process when the arginine side of HNP initially binds to the bilayer surface electrostatically. This process is a part of the defensin-mediated pore formation.

In this study, we modeled the binding structure, which the HNP-1 dimer is placed on the equilibrated membrane using VMD, and investigated the dynamical structure of the HNP-1/DPPC membrane by the MD simulation. First, we carried out the MD simulation of the DPPC membrane in the absence of HNP-1 dimer for 50 ns. Langevin thermostat and barostat were used to control the system temperature ($T=323.15\text{K}$) and pressure ($P=1\text{atm}$), and the oscillation period of thermostat and barostat were 5 ps and 0.2 ps, respectively. After that, we analyzed the membrane structure parameters: area per lipid

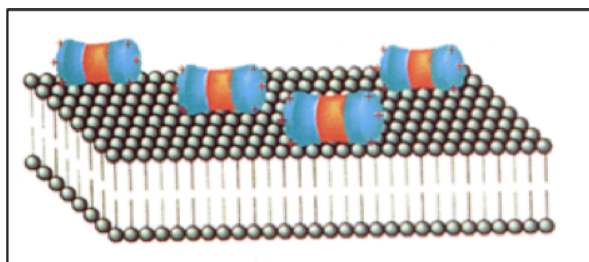


Figure 1. Model reference of HNP-1 bound to DPPC lipid bilayer (Reference [1])

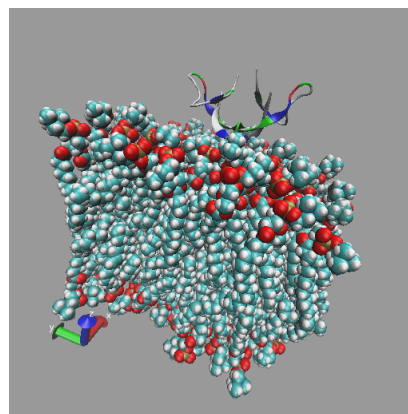


Figure 2. HNP-1 dimer binds to the DPPC bilayers

molecule ($A(t)$); membrane thickness; and order parameter ($S_{CD} = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$), to get the appropriate initial condition for the system simulation and see the difference with the condition when HNP-1 exists. Furthermore, we construct the system by placing the HNP-1 on the equilibrated membrane (Figure 2). Then, we carried out MD simulation of this system at 320 K through four stages: melting the lipid tails, minimization and equilibration with protein constrained, equilibration with protein released, and the NPT long production run for 50 ns. The structural stability of the HNP-1 was analyzed by estimating the RMSD, RMSF, and SASA of the peptide. [Results and Discussion]

The membrane quantities of the DPPC bilayers are evaluated by using the area per lipid molecule, membrane thickness, and the order parameter. The effect of binding of HNP-1 on the membrane interface was accessed by these membrane quantities in the absence and presence of the HNP-1. In the absence of HNP-1, the simulation yielded $\langle A \rangle = 61.16 \text{ \AA}^2 / \text{lipid}$. This result is close to the experimental data, $\langle A \rangle = 63.0 \pm 1.0^{87} \text{ \AA}^2$. The bilayer thickness is found to be 38.8 \AA , being agree with the experimental value of 38.3 \AA .

The equilibration MD simulations of the DPPC membrane in the presence of HNP-1 have been done for 1 ns. Figure 3 shows the RMSD as a function of MD time steps. We found that the structure of HNP-1 could reach a stable position at the interface quickly and oscillates around 1.5 \AA . This indicates that the structure of HNP-1 on the membrane interface is sufficiently maintained. Further results and analysis will be displayed in the poster session.

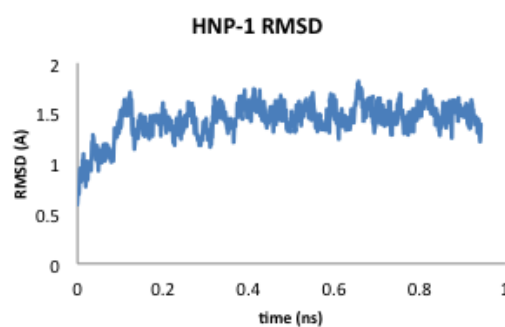


Figure 3. RMSD of HNP-1 at the equilibration with protein released stage for 1 ns

[References]

- [1]. Michael E. Selsted and Andre J. Ouellette. *Defensins in granules of phagocytic and non-phagocytic cells*. Elsevier, Trends in Cell Biology Vol. 5, March, 1995.
- [2]. Jeffrey B. Klauda, Richard M. Venable, J. Alfredo Freites, Joseph W. O'Connor, Douglas J. Tobias, Carlos Mondragon-Ramirez, Igor Vorobyov, Alexander D. MacKerell, Jr., Richard W. Pastor. *Update of the CHARMM All-Atom Additive Force Field for Lipids: Validation on Six Lipid Types*. J. Phys. Chem. B 2010, 114, 7830-7843.

4P080

分子動力学法による Ferredoxin - NADP⁺ - Reductase の活性部位の構造解析

(金沢大院・自然) ○菅野 龍馬, 井田 朋智, 瀬尾 倂介, 水野 元博

Structural Analysis of Catalytic Active Site in Ferredoxin -NADP⁺- Reductase by Molecular Dynamics Simulation

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Ryoma Kanno, Tomonori Ida, Daisuke Seo, Motohiro Mizuno

【序論】

Ferredoxin-NADP⁺-Reductase(EC.1.18.1.2, FNR)は微生物、植物などに存在し、自然界に広く分布する多様な生物の酸化還元代謝に関与する酵素である。その中でも特に、緑色植物やシアノバクテリアに見られるフェレドキシンを介した NADP の酸化還元反応は、非循環型光合成反応において重要な役割を果たしており、FNR に関する知見が様々な分野において報告されている。X線構造解析により、FNR の補酵素である Flavin Adenine Dinucleotide(FAD)のイソアロキサジン環の *si* 面と *re* 面、双方に位置する Tyrosine(TYR)が種に関係なく共通する構造であり、2つの TYR が FAD のドメインとなることが報告されている [1]。特に、*si* 面の TYR と FAD のイソアロキサジン環の距離や環の傾きが、特異的な配置を取るにも関わらず、異なる起源でも共通して見られる構造であることから、FNR において重要な因子であると考えられている。また、この2つの TYR に対する変異体導入実験より、*si* 面の TYR が FAD の還元反応に、*re* 面の TYR が NADP の還元反応に大きく寄与するのではないかと報告されている[2-3]。本研究では、分子動力学(MD)法を用いることにより、*in vitro* な条件下における Wild Type 及び Mutant FNR の構造解析を行うことで、Wild Type の基質である FAD 周辺の共通構造の構造安定性を解明すると共に、Wild Type, Mutant 間の動的及びその平均構造の変化を調べることから、FAD 及び NADP の還元反応との関連性について解析する。

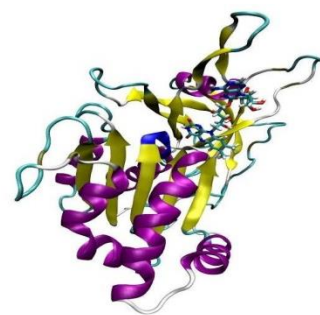


Fig.1 FNR Bio unit 構造

【計算方法】

MD 計算の初期構造として Wild Type Pea-FNR 1 ユニットの X 線構造解析結果を用い、溶媒に TIP3P 水分子を用いた。Mutant FNR の初期構造は、Wild Type の X 線構造より Amber tool を用いて作成した。基質である FAD の電荷計算は Gaussian 09 にて行った。また、MD 計算には Amber 12 を用い、力場は learprc.ff12SB 及び learprc.gaff とした。まず、300K, 1atm の NPT アンサンブル条件下において、アニーリングを行った後、NVT アンサンブルにて構造データをサンプリングした。

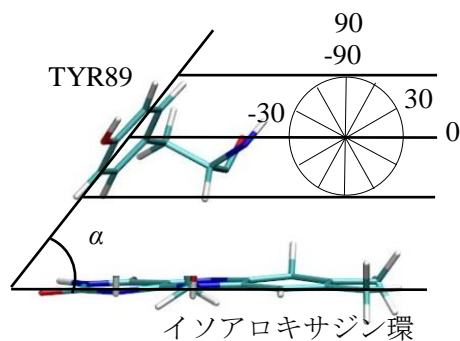


Fig.2 TYR のフェノール環の傾き α

*si*面に位置するTYRに関する電子状態計算は、MD計算より得られた平均構造から、TYR及び隣接するLEU, SERとFADを選択し、FADのイソアロキサジン環とTYRのフェノール環の角度 α を変数として、M06-2X/6-311G*にて全電子エネルギー計算を行った(Fig.2)。

【結果】

酵素FNR及び補酵素FADと基質NADP⁺に関するMD計算の結果から、NADP⁺が近接していない時の構造は*re*面のTYRがFADにstackしている形を取るのに対し、NADP⁺接近時は、TYRの代わりに、NADP⁺がstackする構造が得られた。このことから、Wild TypeのNADP⁺の還元反応における酵素活性は、*re*面のTYR-FAD間のstackの解離とNADP-FAD間のstackの形成が大きく影響していると推察される。

Wild TypeにおけるMD計算の結果、Fig.2に示すフェノール環とイソアロキサジン環の傾き α の揺らぎは大きく、強い束縛はないと考えられる(Fig.3)。また、Arakakiらは自由エネルギーの α 依存性の計算において、FNRに共通な傾きが、局所的に安定な自由エネルギーに由来すると報告していたが、TYR周辺の残基を考慮した計算を行った結果、比較的広い α の領域で安定なエネルギーを取ると推察される(Fig4)。また、安定なエネルギーを取る α の範囲とMD計算の揺らぎの値は比較的良い一致を見せる。以上のことより、 α の値が酵素活性に与える影響は小さく、揺らぎの平均構造として、同一の値が観察されているだけであると考えられる。

FNRのWild Type及びMutantにおける、基質NADP⁺の有無に対するMD計算の結果と電子状態計算の詳細な結果は当日ポスターにて報告する。

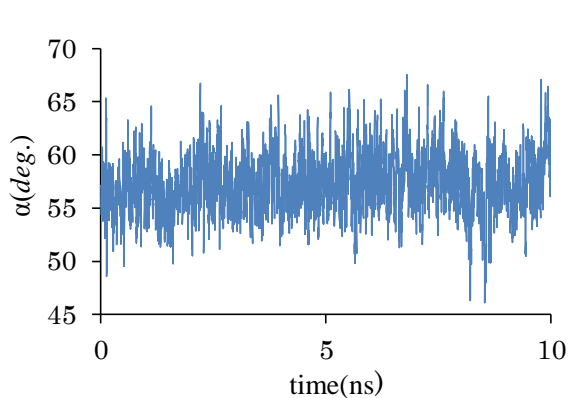


Fig.3 MD計算における α の揺らぎ
Wild Typeに関するMD計算における α の10ps当たりの移動平均。

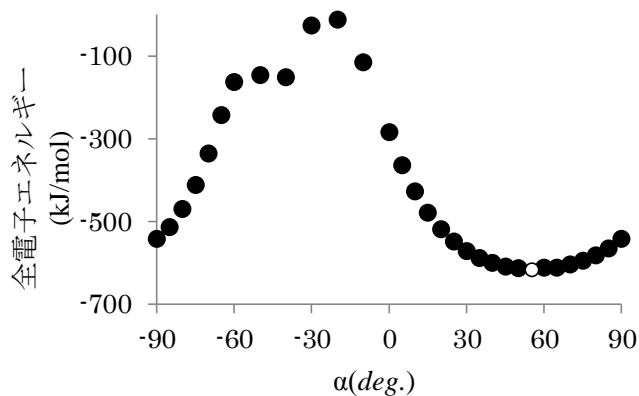


Fig.4 α の変化における全電子エネルギー変化
図中○はMD計算における平均構造の α の値を示す。

【参考文献】

- [1] Arakaki, A.K., Ceccarelli, E.A., and Carrillo, N.(1997) *FADEB J.* 11, 133-140
- [2] Arakaki, A.K., Orellano, E.G., Calcaterra, N.B., (2001) *J. Biol. Chem* 276, 44419-44426
- [3] Nora, B.C., Guillermo, A.P., Elena, G.O., Eduardo, A.C.,(1995) *Biochemistry* 34, 12842-12848