

## 1D06

### 2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法を用いた単分子膜/水界面における水の揺らぎの超高速ダイナミクス：官能基との水素結合の効果

(<sup>1</sup>理研・田原分子分光、<sup>2</sup>理研・光量子工学領域)

○井上賢一<sup>1</sup>、二本柳聡史<sup>1,2</sup>、田原太平<sup>1,2</sup>

### Ultrafast fluctuation dynamics of water at monolayer/water interfaces revealed by 2D HD-VSFG: the effect of hydrogen-bonds with the functional group

(<sup>1</sup>Mol. Spec. Lab., RIKEN, <sup>2</sup>RAP, RIKEN)

○Ken-ichi Inoue<sup>1</sup>, Satoshi Nihonyanagi<sup>1,2</sup>, and Tahei Tahara<sup>1,2</sup>

【序】官能基が水分子の構造やダイナミクスに及ぼす寄与を明らかにすることは、その官能基をもつ生体膜やタンパク質などの性質を理解する上で重要である。我々のグループは、界面選択的な超高速振動分光法である2次元ヘテロダイン検出振動和周波発生分光法 (Two-dimensional heterodyne-detected vibrational sum frequency generation, 2D HD-VSFG) を開発し、様々な水界面のフェムト秒時間領域のダイナミクスの研究を行ってきた。特に、モデル生体膜界面である脂質/水界面では、脂質ヘッドグループの化学構造によって水分子間の水素結合ネットワークの揺らぎのダイナミクスが全く異なることを報告した[1]。図1(a) (赤) に示す正に帯電した脂質 (DPTAP) の界面では、水素結合の揺らぎは大きく、バルクの水とよく似た超高速ダイナミクスを示す。一方で、図1(a) (黒) に示す負に帯電した脂質 (DPPG) の界面では、水素結合の揺らぎは抑制されていることが明らかとなった。これらの違いは、脂質の官能基と水分子間の水素結合の有無に起因すると結論した。本研究では、官能基と水素結合の揺らぎの関係をより一般的に理解するため、カルボニル基とともにタンパク質の電荷を決定する重要な官能基であるアミノ基界面の水分子を対象とした。図1(a) (青) に示す octadecylamine (ODA) で形成した単分子膜/水界面に2D HD-VSFGを適用してアミノ基界面の水分子の超高速振動ダイナミクスの測定を行った。

【実験】試料は、ODAが空気/水界面に自発的に形成する単分子膜を用いた。アミノ基を完全に解離させるために塩酸水溶液 10mM (pH2) を用い、表面圧は  $30 \pm 5$  mN/m に保って実験を行った。また、分子間・分子内結合の寄与を除くために同位体希釈した水 ( $\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 1 : 4$ ) を用いた。2D HD-VSFG測定は既報のスキームを用いて行った[2]。可視光 (中心波長 795 nm、バンド幅  $24 \text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.5 ps、s-偏光) と赤外光 (中心波数  $3350 \text{ cm}^{-1}$ 、バンド幅  $300 \text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.1 ps、p-偏光) を y-cut quartz と試料に集光し和周波 (s-偏光) を発生させた。y-cut quartz からの和周波を局所発振 (Local Oscillator, LO) 光として用いてヘテロダイン検出を行った。さらに、励起赤外光 (中心波数  $3100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3600 \text{ cm}^{-1}$ 、バンド幅  $130 \text{ cm}^{-1}$ 、パルス幅 0.2 ps、p-偏光) により OH 伸縮振動バンドを励起し、遅延時間を変えながら時間分解測定を行った。それぞれの励起波数で得た時間分解スペクトルを補完することで2D HD-VSFGスペクトルを得た。

【結果と考察】まず、図 1(b)に pH2 における ODA/HOD 界面の定常  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトルを示す。負の符号を持つ OH 伸縮振動バンドは、水分子が正に帯電した界面を反映して水素原子をバルクの方に向けて配向していることを示している。次に、図 1(c)に遅延時間 0.0 ピコ秒の 2D HD-VSFG スペクトルを示す。中央の正のバンドは OH 伸縮振動の  $\nu = 0 \rightarrow 1$  遷移のブリーチ、低波数側の負のバンドはホットバンド ( $\nu = 1 \rightarrow 2$  遷移) に帰属される。水素結合ネットワークの揺らぎや組み替えにより起こるスペクトル拡散はブリーチの極値を結んだ直線によって評価することができる。水分子の OH 伸縮振動バンドのような不均一なバンドの場合、その直線の傾きは 1 (図中点線) から 0 (横軸に垂直) へと遅延時間とともに減少する。そのような傾きの時間変化の中で、100 フェムト秒以内に起こる超高速ダイナミクスは水素結合の揺らぎに帰属されている[3]。この水素結合の揺らぎに帰属される超高速ダイナミクスは本研究の時間分解能 (200 フェムト秒) 内に進行するため、遅延時間 0.0 ピコ秒のブリーチの傾きが水素結合の揺らぎの大きさを反映している。図 1(d)に示す ODA/HOD 界面におけるブリーチの傾きは  $0.60 \pm 0.04$  で、DPTAP/HOD 界面 ( $0.29 \pm 0.04$ ) よりも大きく、DPPG/HOD 界面 ( $0.80 \pm 0.03$ ) よりも小さいという結果が得られた。界面の正の電荷により水分子がどちらも下向きに配向している ODA/HOD 界面と DPTAP/HOD 界面を比較すると、ODA/HOD 界面ではバルクと似たダイナミクスを示す DPTAP/HOD 界面よりも水素結合の揺らぎが抑制されていることを示している。ODA/HOD 界面と DPTAP/HOD 界面の明確な違いは、アミノ基 (ODA) は水分子と水素結合できるがコリン基 (DPTAP) は水分子と水素結合できない点である。そのため、水素結合の揺らぎには官能基と水分子の間の水素結合が寄与していることを強く支持している。

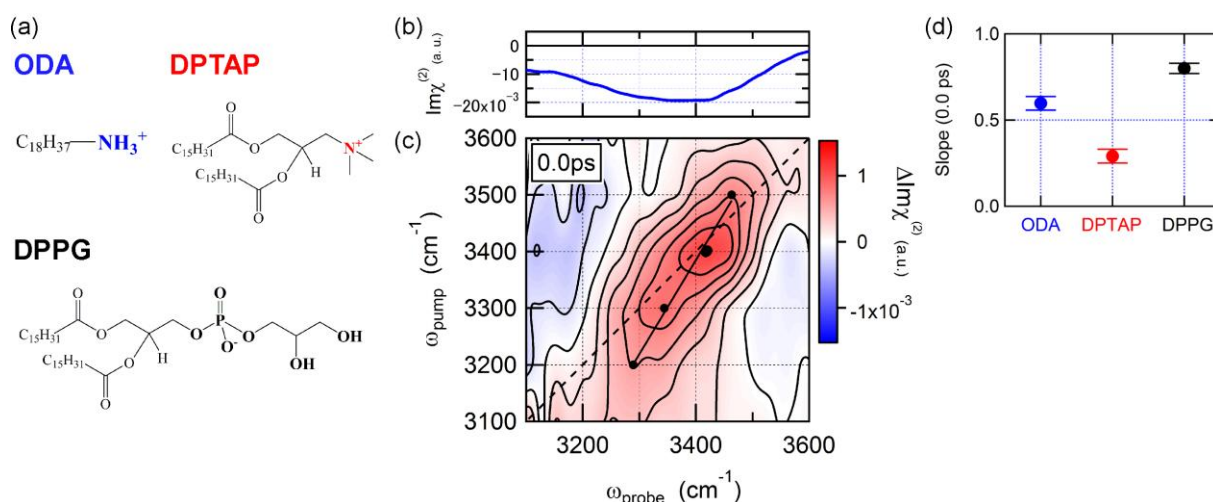


図 1: (a) (青) ODA (赤) DPTAP (黒) DPPG の化学構造式 (b) ODA/HOD 界面の定常  $\text{Im}\chi^{(2)}$  スペクトル (pH2) (c) ODA/HOD 界面の遅延時間 0.0 ピコ秒における 2D HD-VSFG スペクトル (d) 2D HD-VSFG スペクトル (0.0 ピコ秒) で観測されたブリーチの傾き (青: ODA/HOD 界面、黒: DPPG/HOD 界面、赤: DPTAP/HOD 界面)

【参考文献】 [1] P. C. Singh, K. Inoue, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *Angew. Chem. Int. Ed.* in press (2016). [2] K. Inoue, S. Nihonyanagi, P. C. Singh, S. Yamaguchi, and T. Tahara, *J. Chem. Phys.* **142**, 212431 (2015). [3] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).