

共同利用研究ハイライト

共同研究について

富永 圭介 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター教授、同大学院理学研究科化学専攻兼務

我々のグループは、分子研の斉藤研究室とは長年にわたり、溶液中における動的挙動や局所構造、分子間相互作用に関する共同研究を行ってきた。我々のグループが実験を、斉藤グループに理論および計算を、それぞれ、担当し、様々な形で議論を通じて共同研究を行っている。ここでは、最近の斉藤研究室との共同研究の成果について報告する。

最近、研究テーマを水と水溶液にテーマを絞り、水の特異性の発現の源である、局所構造の形成とその揺らぎについての実験、理論の研究を展開している。また、そのダイナミクスが溶質の電子状態や振動状態に及ぼす影響や、さらに、タンパク質等の生体高分子の揺らぎや機能発現における水と水の役割にも興味を持ち共同研究を行っている。水溶液中における溶質分子と水の相互作用に関する研究については、最近、赤外領域の短パルスを用いた非線形分光の実験的、理論的研究を実施している (*J. Chem. Phys.*, **133**, 014505 (2010).)。以下、この論文を紹介する。重水中のアジ化物イオンの N_3^- の反対称伸縮振動をプローブの振動モードとして、この振動モードの分布緩和や回転緩和をポンププローブ分光で、遷移振動数の揺らぎの時間相関関数を3-パルスフォトンエコーで調べている。

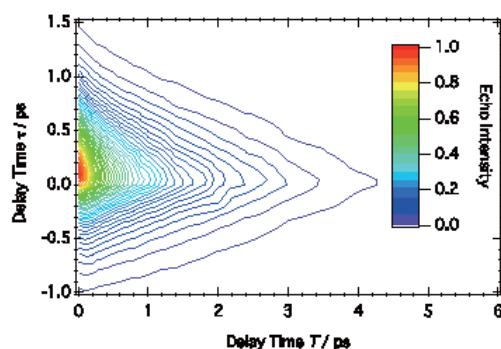
溶液中では、溶質の振動モードは周囲に存在する溶媒分子による影響を敏感に反映し、振動バンドの線形やピーク位置が変化する。すなわち、溶質分子の振動スペクトルの線形には系に存在する微視的な情報、例えば、溶

質-溶媒相互作用や溶媒分子の動的挙動、溶媒の局所構造等、が含まれている。本研究では、水溶液中における溶質分子(N_3^-)の振動数揺らぎに対する温度変化と同位体効果(H_2O と D_2O の違い)を調べ、揺らぎに対する機構の研究を行なった。その結果を電子状態の揺らぎの相関関数に相当する、蛍光の動的ストークスシフトの応答関数と比較した。電子状態の揺らぎは溶媒との誘電的な相互作用で記述することができる。振動状態の揺らぎの時間相関関数は、時定数が数十フェムト秒と1~2ピコ秒の二つの指数関数の和で表現することができることがわかり、このピコ秒成分は電子状態の揺らぎの相関関数と同程度である。一方、今回の実験から振動モードの振動数揺らぎは、軽水と重水を溶媒とした場合、それほど大きな変化はなく、電子状態の場合と異なる結果を示した。また、温度変化では、電子状態の場合、揺らぎの時定数は水のデバイ緩和時間で決まるため、大幅に変化するが、振動状態の場合はそれほど大きな変化は示さなかった。また、以前からの研究から遷移振動数の揺らぎの振幅は溶質、溶媒に依存するが、時定数は溶質を変化させても変わらないという結果を得ている。以上のことから、振動状態と電子状態の揺らぎでは、見かけの時定数は同程度だが、ダイナミクスを支配する分子運動が異なり、振動状態では誘電的な相互作用ではなく、溶質から近距離の相互作用が重要であ

ることを示し、振動数揺らぎに関する理論モデルを提唱し示した。現在、この研究は振動数揺らぎを分子動力学計算の立場から説明することを目指している。

また、以上の共同研究のほかに、無極性溶媒中における水素結合性錯体の分子間振動をテラヘルツ時間領域分光で観測し、多モードブラウン振動子モデルで解析した研究 (*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14742 (2011)) や、ポリペプチドのテラヘルツ領域のスペクトルの水和依存性、温度依存性を調べ、ポリペプチドの低振動モードの熱活性と水と水の役割、また二次構造による違いを議論した仕事 (*Soft. Matter*, in press)、アルコール中における溶質分子の振動緩和の溶媒-溶質間の水素結合が及ぼす影響を分子動力学および赤外ポンププローブ分光から調べた研究などを実施している。

最後に共同研究について一言。分子研が大学共同利用機関法人である以上、共同研究実施は分子研の大きな特徴であり、また使命の一つでもある。ただ、あまり多くの共同研究を抱え込めば、



重水中におけるアジ化物イオンの3-パルスフォトンエコー信号

本来その研究室が力をいれるべき研究の進展に支障がでるであろう。自分たちの研究のベクトルと方向性が、だいたいにおいて整合している、そういった共同研究の実施が理想的である。我々の共同研究では学生をできるだけ参加させるようにしている。大学院生が複数の研究グループで研究に従事できることは教育効果が高いと考えている。ただ、いきなり多くのことをやれば地に足が着かなくなってしまうので、ある程度、こちらの研究が軌道に乗った学生を参加させるようにしている。齊

藤先生やグループの方に、懇切丁寧に理論、計算の指導を受けた学生、若手研究者はたくさんおり、この場を借りてお礼を申し上げたい。分子研の共同研究では学生を参加させることができるため、教育的な効果もはなはだ大きいと感じている。ただ、こういったことは、外部評価などのときになかなか数字となっておもてに現れてこない。



とみなが・けいすけ

平成2年 京都大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了（理学博士）、平成元年 米国ミネソタ大学化学教室 Research Scholar、および博士研究員、平成4年 分子科学研究所助手、平成10年 神戸大学理学部化学科助教授、平成13年 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター教授（現在に至る）。平成20年4月から22年3月まで分子科学研究所客員教授。

共同利用研究ハイライト

宇宙におけるアミノ酸ホモキラリティの起源 ——円偏光放射光を用いた実験的研究——

小林 憲正 横浜国立大学大学院工学研究院 教授

1. はじめに

生命の起源は宇宙の起源などと並ぶ、人類に遺された最大の謎である。生命は、一般に40億年前頃の地球の海で、物質の進化（化学進化）の末に誕生したのではないかとされている。生命の誕生のためにはアミノ酸などの生体分子が無生物的に生成し、原始の海に供給されなければならない。1953年の「ミラーの実験」^[1]などの結果から、当初は原始大気中で、放電などのエネルギーによりアミノ酸が生成したのではないかと推定されてきた。

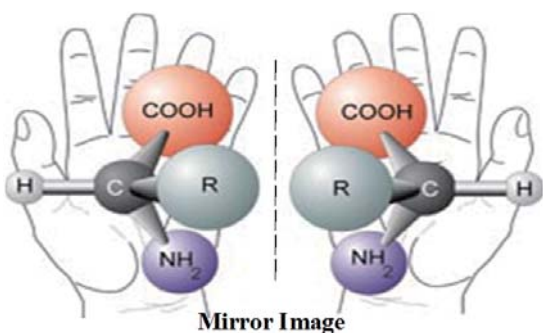


図1 L-アミノ酸（左）とD-アミノ酸（右）。

しかし、原始大気中でのアミノ酸の生成に関して、2つの問題が生じてきた。ひとつは、原始大気がミラーの実験で使われたような、CH₄やNH₃を多く含むようなものではなく、CO₂やN₂を主とするようなものとするモデルが主流になってきたことである。このような大気からは、アミノ酸などの生体分子の生成が格段に難しくなる。

第二は、アミノ酸を無生物的に合成しようとする、生じるアミノ酸はラセミ体になってしまうことである。グリシンなどの一部を除き、アミノ酸には、鏡像異性体—いわゆる左手型（L体）と右手型（D体）—が存在する（図1）。両者の化学的性質はほとんど同じであるが、地球生命は基本的にL体のアミノ

酸を好んで用いている。どのようにして、L-アミノ酸が選択されたかというのは、生命の起源研究の中でも大きな謎であった。

2. ホモキラリティ起源の諸説

いきなり、L-アミノ酸のみが生じたというのは考えにくい。そこで、ホモキラリティーが生じるには、まず、L-アミノ酸のD-アミノ酸に対する小さな偏り（過剰）が生じ、それが増幅されたという考え方が主流となる。この最初の偏りのでき方としては、偶然説から必然説まで様々なアイデアが提唱されてきた。完全な偶然説は、統計的なゆらぎに起因するものである。それに対し、偏りを生む、物理的な作用としては、まず、地球内説、地球外説に分類できる。地球内説は、非対称な鉱物表面への選択的な吸着によるとする説や、選択的結晶化説、地球の磁場に