

田原分子分光研究室 Molecular Spectroscopy Laboratory

主任研究員 田原 太平
TAHARA, Tahei

当研究室では極限的な分子分光実験を行い、凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態・振動状態、周辺場の応答、あるいはそれらの背景にあるエネルギーの揺動と散逸を総合的に理解しなければならない。このことを念頭におき、様々な線形・非線形分光手法を駆使し、また独自の実験方法論を開発し、問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究をすすめる。具体的には、超高速分光法をベースとして、(1)極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御、(2)分子の電子状態および振動状態に対するフェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑分子系ダイナミクスの解明、(3)時間分解線形/非線形分光による不均一複雑系ダイナミクスの研究、を行う。

1. 極短光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動の実時間観測と制御

(1) 極短パルスを用いた反応する励起状態分子のリアルタイム構造追跡 (竹内, 田原)

多原子分子の反応は特定の結合の生成・解裂だけではなく、分子全体の变形を伴うため、その“反応座標”は複雑である。こうした反応のダイナミクスやメカニズムを理解するためには、反応に伴う分子の構造変化を時々刻々と追跡することが重要である。これまで過渡状態の分子構造の研究は主にピコ秒レーザーを用いた時間分解ラマン分光により行われてきたが、この手法を超高速反応へ適用することは困難であった。今回われわれは、極短パルスを用いた時間分解インパルス・ラマン分光によりシスチルベン励起状態の振動を時間領域で観測し、超高速異性化反応に伴う構造変化をリアルタイムで追跡することに成功した。

時間領域振動分光の実験は3つの光パルスを用いて行った。第1の紫外光(267 nm)で分子を光励起し S_1 状態を生成した。それから遅延時間 ΔT の後に S_n S_1 吸収に共鳴する極短パルス(620 nm, 11 fs)を照射して S_1 状態に核波束を生成した。第3のパルス(620 nm, 11 fs)により、この核波束運動を S_n S_1 吸収変化に含まれるビート成分として観測した。ヘキサデカン溶液で観測されたビート成分のフーリエ解析により、 S_1 状態の生成後 0.3, 1.2, 2 ps での振動スペクトルを得た。このデータで最も注目すべき点は、 S_1 状態に特徴的なバンド(240 cm^{-1} モード)の重心振動数が 239 cm^{-1} (0.3 ps) 224 cm^{-1} (1.2 ps) 215 cm^{-1} (2 ps) のように、24 cm^{-1} もの低波数シフトを示すことである。この実験結果は、ピコ秒時間スケールで進む構造変化との非調和結合により、240 cm^{-1} モードの力の定数が時間とともに小さくなることを示している。言い換えれば、このモード方向の S_1 ポテンシャルの曲率が分子の構造変化とともに小さくなることを意味する。さらに異性化速度の異なる溶媒中で実験を行った結果、振動数シフトの速度と異性化速度が強い相関を示した。このことは、観測された振動数シフトが異性化に伴う分子の構造変化に直接対応するものであることを強く示唆する。これらの実験結果は、シスチルベン光異性化の初期構造ダイナミクスを明らかにするとともに、そのメカニズムの理解のためには反応性 S_1 状態ポテンシャルの多次元性と非調和性が重要であることを示している。

(2) 中赤外極短パルスを用いた分子内非調和振動結合の研究 (石井, 竹内, 田原)

振動モード間の非調和結合の強さは、多原子分子における振動エネルギーの流れや核のダイナミクスを理解する上で本質的に重要な量である。非調和結合の効果は、振動スペクトル上で結合音バンドとして現れる。しかし水素結合性 OH 伸縮バンドのように不均一性によるブロードニングが著しい場合には、振動スペクトルから非調和結合に関する情報を得ることは難しい。そこで新たに時間領域の振動分光法によるアプローチとして中赤外領域のパルスを用いた超高速赤外ポンプ 可視プローブ測定システムを製作し、振動モード間非調和結合について調べることを試みた。この手法を用いて分子内水素結合をもつキニザリンの時間分解吸収変化を測定した結果、OH 伸縮振動の励起に伴い低波数の骨格振動による可視吸収のビートが現れることを確認できた。密度汎関数法を用いた振動解析の結果から、このモードは水素結合長を変化させる振動に帰属できた。さらに振動解析の結果を基に有限差分法によってポテンシャルおよび遷移強度の非調和項を評価したところ、実際にこの水素結合長を変化させるモードと OH 伸縮振動の間に強い非調和結合が存在することがわかった。このような水素結合長を変化させるモードと OH 伸縮振動モードの間の非調和結合は、振動分光学で一般的に知られている現象、すなわち水素結合形成に伴う OH 伸縮振動赤外吸収バンドの低波数シフトおよび強度増大に対応させて定性的に理解することができる。

(3) ハロドプシンの初期反応過程の超高速ポンプ プローブ分光：ハロゲンイオン依存性と異性化ダイナミクス (中村¹, 竹内, 田原)

古細菌のレチナル蛋白であるハロドプシン(HR)は発色団のレチナル部位に Cl⁻ をバインドした構造を持つ。光励起によるレチナル分子の all-*trans* 型から 13-*cis* 型への異性化がトリガーとなり、Cl⁻ がポンプされる。今回我々は、ポンプされるハロゲンイオンを Cl⁻, Br⁻, I⁻ と変えた3種類のHRに対し極短パルスを用いた時間分解能約 30 fs のポンプ-プローブ分光を行い、異性化初期過程について新たな知見を得た。励起状態の吸収、13-*cis* の吸収、誘導放出、基底状態の褪色に対応する波長で測定を行った結果、いずれの信号も3成分(50 fs, 2 ps, 5 ps)からなる時間変化を示した。このうち 50 fs の成分は励起状態の吸収帯の短波長シフト及び誘導放出の長波長シフトに対応することから、Franck-Condon 状態から反応性の S_1 状態(S_{1r}) と非反応性の S_1 状態(S_{1nr})への緩和過程に対応すると考えられる。この過程は数百 fs で起こるとされてきたが、今回の結果からさらに速い 50 fs で起こることが明らかとなった。また、過去の報告から、~2 ps の成分は S_{1r} 状態からの異性化過程、~5 ps の成分は S_{1nr} 状態が内部転換により基底状態に戻る過程に帰属できる。異性化の定数 k_{Cl} , k_{Br} , k_{I} の順に大きくなったことと過去の報告とから、異性化反応は all-*trans* 状態でのハロゲンイオンとシッフ塩基との相互作用の強さに影響を受けていることが示唆された。これは all-*trans* からの構造変化

過程が異性化反応の律速段階であることを示唆しており、異性化速度はハロゲンイオン シッフ塩基間の相互作用の強さに影響を受けるポテンシャル障壁の高さによって決まると考えられる。HRの異性化反応過程はポテンシャル障壁の無いモデルが過去に提案されていたが、今回の結果からポテンシャル障壁の存在するモデルの方が適切であると考えた。

2. フェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑系ダイナミクスの解明

(1) 細胞マーカータンパク質 enhanced green fluorescent protein (eGFP) の電子励起状態とダイナミクス：一光子励起と二光子励起 (細井¹, 山口, 田原)

蛍光タンパク質 (Green Fluorescent Protein, GFP) による細胞のイメージングは 21 世紀の生物分野における最先端技術の一つである。最初に発見されたオワンクラゲ GFP を初めとするさまざまな蛍光タンパク質は、生きたままの細胞や組織の観測を可能にするため生体のイメージングに広く用いられている。しかしながら、その最も基礎的な知見である発光機構については、オワンクラゲ GFP を除いてほとんど研究されていない。

本研究では、近年広く用いられている二光子励起イメージングの基礎となる GFP の二光子吸収 - 蛍光過程に着目した。蛍光タンパク質の二光子励起蛍光の発光メカニズムは、適切な測定手法がないため全く調べられていない。そこで、最も基本的な情報である二光子励起過程に関与する電子状態を明らかにするために、共通の発色団を持つ 3 種類の典型的な GFP (オワンクラゲ GFP, Sapphire, eGFP) について、われわれが以前開発したマルチブレックス二光子吸収分光法により二光子吸収スペクトルを初めて測定した。これらの GFP の発色団が対称心を持たないことから一光子吸収と二光子吸収のスペクトルは同じになるという予想に反して、eGFP では吸収ピーク波長に顕著な違いが現れた。eGFP はイメージングに最も利用される蛍光タンパク質であり、その二光子励起蛍光が一光子励起蛍光と異なるメカニズムで現れている可能性が示唆された。

(2) 金属錯体の超高速励起状態ダイナミクス (岩村¹, 石井, 渡邊¹, 竹内, 田原)

励起状態にある遷移金属錯体は、項間交差や構造変化など、d 電子の関わる複雑かつ高速な変化を示す。このような金属錯体の励起状態を理解するためには、超高速時間分解分光学の方法論が必要不可欠である。ビス 2,9 ジメチル 1,10 フェナントロリン銅(II)錯体は、可視部に金属・配位子電荷移動 (MLCT) 吸収体を持ち、励起状態で銅(II)錯体になり、このとき誘起されるヤーン・テラー効果により構造変化する。この様子を、時間分解能 25 fs の過渡吸収分光によって観測した。過渡吸収のビート信号から、構造変化をする直前の励起 1 重項状態における構造変化前の核波束運動の振動数を得た。理論計算との比較から、この振動と構造変化の関わりを示唆する結果が得られた。

3. 線形・非線形時間分解分光による不均一複雑系ダイナミクスの研究

(1) ヘテロダイン検出の四次非線形ラマン ($\chi^{(4)}$ Raman) 分光の開発 (山口, 田原)

表面・界面の振動スペクトル測定法として、ヘテロダイン検出の四次非線形ラマン ($\chi^{(4)}$ Raman) 分光法を開発した。この方法の特長は、従来法の赤外・可視和周波発生を適用することの出来ないいわゆる埋もれた界面にも問題なく適用出来ることと、昨年度開発したホモダイン検出の $\chi^{(4)}$ Raman 分光よりも信号雑音比に優れていることである。今回は、空気/水界面および石英ガラス/水界面のローダミン 800 (R800) 色素の $\chi^{(4)}$ Raman スペクトルを測定した。100 - 2800 cm^{-1} の広い波数範囲にわたって質の高い振動スペクトルを得ることが出来た。 $\chi^{(4)}$ Raman スペクトルを様々な環境下のバルクのラマンスペクトルと比較した結果、界面の R800 のニトリル基は 1 ないし 2 個の水分子に囲まれ、バルクでは見られないパイ型水素結合を形成していることが分かった。

(2) フェムト秒マルチブレックス和周波分光法 (TR-ESFG 法) を用いた TiO_2 界面のキャリアダイナミクスの観測 (関口², 山口, 田原)

フェムト秒マルチブレックス和周波分光法を用いてルチル $\text{TiO}_2(110)$ の表面における光生成キャリアのダイナミクスを調べた。266 nm のパルスでバンドギャップ励起したあと 325 - 380 nm に現れる和周波を観測した。0 - 5 ps の領域で和周波信号に速い時間変化が見られ、その時定数が励起光の強度を増すと短くなることを見出した。同じ条件のもとでフェムト秒過渡反射測定も行ったが、和周波で得られた時定数に対応する成分は観測されなかった。この現象を更に追求するために電解質溶液に浸した TiO_2 界面における測定も実現し、考察を進めている。

(3) 電子和周波発生によるタンパクの表面変性の研究 (P. Sen³, 山口, 田原)

空気/水界面および石英ガラス/水界面に吸着したヘムタンパク質シトクロム c の電子スペクトルを、電子和周波発生 (ESFG) 分光法によって初めて測定した。ガラス/水界面のシトクロム c の Soret バンドは、バルクの水中の未変性状態のシトクロム c の Soret バンドとほぼ同一であった。このことは、シトクロム c はガラス/水界面では変性しないことを意味している。一方、空気/水界面のシトクロム c の Soret バンドは、バルクの水中の変性状態と未変性状態の Soret バンドの間に位置し、かつ非常に広いバンド幅を有することが分かった。この結果は、空気/水界面に変性状態のシトクロム c が存在することを意味しており、タンパクの表面変性という良く知られた現象に対応している。

(4) 蛍光寿命イメージングによる単一ベシクル中の不均一なダイナミクスの観測 (S. Sen³, 石井, 田原)

脂質二重膜で構成されるベシクルは生体膜の良いモデルである。我々は単一ベシクル内における微視的環境の不均一性を調べるため顕微光学系と時間相関光子計数法を組み合わせた蛍光寿命イメージング装置を製作し、脂質二重膜内に可溶化したプローブ色素分子の励起状態ダイナミクスを位置選択的に観測する実験を行った。二種類以上の脂質を混合して作成したベシクルでは、室温においてゲル相・液晶相の二相が単一ベシクル内に共存するケースがある。このような混合脂質系を用いて直径数十 μm の多層膜ベシクルを調製し、クマリン色素を蛍光プローブ分子として測定波長を変えながら蛍光寿命測定を行った。プローブ分子の溶媒和過程を反映するピコ秒領域での蛍光スペクトルの変化速度はベシクル内の各位置で異なり、プローブ周囲の環境が不均一であることが示された。また、クマリン色素をドナー、ローダミン色素をアクセプター分子として用いた蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 速度の位置依存性の測定を行ったところ、ピコ秒領域のアクセプター蛍光の出現速度の差として単一ベシクル内の不均一性を検知することができた。このようなベシクル内の位置に依存するダイナミクスや不均一性の情報はバルクの測定からは得難いものである。

(4) 界面および凝縮相における分子ダイナミクスの理論的研究 (渡邊¹, 田原)

励起状態の核波束運動や気液界面における分子運動についての実験結果を解析するため、分子軌道法や分子動力学を用いた理論的研究を行なっている。

ビス 2,9 ジメチルフェナントロリン銅(I)錯イオン($\text{Cu}^+(\text{dmphen})_2$)は、基底状態では 2 つの配位子が直交するが、励起状態では金属-配位子間遷移(MLCT)により銅の酸化状態が 2 価に近くなるため、2 つの配位子は平行に近付こうとする。さらに実験によると、励起状態のポテンシャルは 90 度付近で浅い極小をもつと考えられている。そこでこれらを調べるために、*ab initio* 分子軌道法により励起状態のポテンシャルを計算した。その結果、配位子どうしの角度が約 75 度で極小となり、また 89 度から 90 度にかけてわずかな深さの極小があり、実験で示唆された様相と定性的に一致している。しかし定量的にはまだ不十分なので、現在より高精度の計算を行なっている。

また、水-空気界面における色素分子のダイナミクスについての解析を進めている。色素分子の界面での分子動力学計算を行ない、分子が浮上する様子や界面での配向をシミュレートする。

¹ 協力研究員, ² 基礎科学特別研究員, ³ 訪問研究員 (日本学術振興会外国人特別研究員)

We study the dynamics of 'complicated systems' using advanced molecular spectroscopy. Especially, we are now focusing on time-resolved spectroscopy for condensed-phase molecules. Current research projects are followings: (1) Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses, (2) femto-millisecond spectroscopic study of the photochemical dynamics of the complicated systems, and (3) linear/nonlinear time-resolved spectroscopic study of heterogeneous systems. In the course of these researches, we develop new methods in molecular spectroscopy.

1. Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses

(1) Real-time structural tracing of reacting excited-state molecules by ultrafast time-domain vibrational spectroscopy
Chemical reactions of polyatomic molecules involve not only the formation / breakage of a particular bond but also skeletal deformations of the whole molecule. To understand the complicated nature of the "reaction coordinate" of polyatomic molecules, it is important to trace the structural change during the reaction. So far, time-resolved Raman spectroscopy has been mainly exploited to get structural information of the transients. This frequency-domain method, however, requires narrow-band picosecond or longer pulses to achieve sufficient frequency resolution, making it inapplicable to ultrafast reactive systems. To overcome this limitation, we tried a real-time observation of the structural change in ultrafast photoisomerization of *cis*-stilbene by using time-resolved impulsive Raman spectroscopy.

In this measurement, we first generated S_1 *cis*-stilbene by uv irradiation, and then introduced an ultrashort visible pulse to generate a S_1 nuclear wavepacket at various delay times (ΔT) by the impulsive Raman process. The wavepacket motion was monitored by a probe pulse as beating features in the $S_n - S_1$ absorption change. We measured time-domain vibrational data for three different delay times, $\Delta T = 0.3, 1.2,$ and 2 ps, and each trace clearly showed beating features mainly due to a predominant mode ("240- cm^{-1} mode"). Remarkably, Fourier transform analysis indicated that the (center-of-mass) frequency of this mode exhibits a significant downshift as large as 24 cm^{-1} in a few picoseconds. This indicates that the force constant of the "240 cm^{-1} mode" decreases through anharmonic coupling with a slow structural change of the molecule. Further experiments for solvent dependence strongly suggested that the frequency downshift directly corresponds to the structural change along the isomerization coordinate. These data demonstrate highly anharmonic nature of the multidimensional S_1 potential of *cis*-stilbene, and reveal a structural change occurring with isomerization in the picosecond time scale.

(2) Anharmonic coupling between intramolecular vibrations studied by excitation with an ultrashort mid-infrared pulse
Anharmonic coupling between vibrational modes plays important roles in energy flow and nuclear dynamics in polyatomic molecules. The effect of anharmonic couplings can be observed in vibrational spectra as combination bands, while they become ambiguous in case of inhomogeneously broadened band, such like H-bonded OH stretching band. We developed a new spectroscopic method to study anharmonic couplings based on a time-domain approach, that is, mid-IR-pump and visible-probe ultrafast absorption spectroscopy. It was applied to an intramolecularly H-bonded molecule, quinizarin. A low-frequency oscillation was observed in the time-resolved absorption signal upon excitation of the OH stretching mode. Based on a DFT calculation, this low-frequency oscillation was assigned to a vibrational mode modulating the hydrogen-bond length. By employing the finite difference method to calculate relevant terms to the mechanical and electrical anharmonicities, we confirmed the strong anharmonic coupling between this low-frequency mode and the OH stretching mode. This anharmonic coupling can be interpreted in terms of well-known phenomena in vibrational spectroscopy, that is, red-shift and intensity enhancement of OH-stretching IR absorption band upon H-bond formation.

(3) Ultrafast pump-probe study of primary reaction dynamics of halorhodopsin: Halide-ion dependence and isomerization dynamics

Halorhodopsin is a retinal protein in *Haloarchaeal* cell membrane. The light-induced all-*trans* to 13-*cis* isomerization of the retinal chromophore triggers unidirectional chloride-ion pump. We investigated the primary ultrafast dynamics of *Natronobacterium pharaonis* halorhodopsin that contains Cl-, Br- or I- by using pump-probe spectroscopy with 30-fs time resolution. The temporal behaviors of the S_1 absorption, absorption due to the 13-*cis* form, ground-state bleaching, and stimulated emission consisted of three components, and their time constants showed halide-ion dependency. The ~50-fs component corresponds to the spectral shift of the S_1 absorption and stimulated emission bands, which is due to the wavepacket motion from the Franck-Condon region, forming the reactive (S_1^r) and nonreactive (S_1^{nr}) S_1 states. Our result indicates that this initial process takes place in much shorter time scale than the previous reports. Referring to previous reports, the ~2-ps component is assignable to the isomerization process from the S_1^r state to the ground-state 13-*cis* form,

while the ~5-ps component to the internal conversion of the S_1^{nr} state. The time constant of the isomerization increased in order of Cl-, Br- and I-, which is influenced by the strength of the interaction between the Schiff base and halide ion in all-*trans*. This finding indicates that the rate-determining process is in the initial structure change from all-*trans* and the rate is determined by an activation barrier which is mainly influenced by the interaction between the Schiff base and halide ion. We concluded that the activation-barrier existing model is more suitable to the initial isomerization in HR than the barrierless model proposed in previous report.

2. Femto-milli-second spectroscopic study of photochemical dynamics of the complicated systems

(1) Electronic excited states and dynamics of Enhanced GFP: one-photon and two-photon excitation

Fluorescent proteins such as *Aequorea* GFP are essential as fluorescent markers in living cells in the field of cell and molecular biology. Various mutants showing colorful fluorescence have been developed and applied to the imaging. However, almost all studies of fluorescence mechanism and dynamics of fluorescent protein are limited to only *Aequorea* GFP.

In this study, we focus on the two-photon excitation fluorescence imaging. Recently, fluorescence imaging by two-photon excitation have attracted much attention as a new imaging technique. However, fluorescence mechanism and dynamics of two-photon excited fluorescent protein are completely unknown. We measured two-photon absorption spectra of fluorescent proteins by a multiplex two-photon absorption spectroscopy to clarify the fluorescence mechanism. A two-photon absorption peak of Enhanced GFP (eGFP), which is the most important marker, shows a 20nm wavelength blue shift compared to a one-photon absorption peak. This result suggests the existence of a new excited state beside a strongly fluorescent state.

(2) Ultrafast excited state dynamics of metal complexes

Excited state dynamics of transition metal complexes shows complicated and fast relaxation process involving d-electron transitions, like structure change. It is essential to apply ultrafast spectroscopy to understand the complicated excited-state dynamics of metal complexes. Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) is a very important metal complex from the viewpoint of not only the fundamental chemistry but also the photochemical application for devices. It shows strong absorption in the visible region assigned to the metal to ligand charge transfer, by which the metal center is formally oxidized to Cu(II) and the excited state induces the Jahn-Teller structure change. We examined ultrafast transient absorption of this complex with 25 fs time resolution. Beat signals due to the wavepacket motion was observed. It revealed the vibrational frequencies in the excited state just before the structural change. By comparison of the experimental results and theoretical calculation, a correlation between the wavepacket motion and photoinduced structural change was suggested.

3. Linear/Nonlinear time-resolved spectroscopic study of micro-space dynamics in heterogeneous systems

(1) Interface-selective fourth-order nonlinear ($\chi^{(4)}$) Raman spectroscopy in the frequency domain was newly developed to study solute-solvent interaction at liquid interfaces. Vibrational spectra of organic solute molecules adsorbed at aqueous interfaces were obtained in the whole fingerprint region by the $\chi^{(4)}$ Raman spectroscopy for the first time. The $\chi^{(4)}$ Raman spectra of a probe nitrile molecule at the air/water and "buried" fused silica/water interfaces clearly indicated the existence of π -type hydrogen bonds that are not found in bulk liquid phases.

(2) Time-resolved electronic sum-frequency generation (TR-ESFG) spectra of TiO₂ at air/solid and liquid/solid interfaces

We investigated photo-generated carrier dynamics of rutile TiO₂ (110) surface with the multiplex sum-frequency generation spectroscopy. After 266 nm pulse irradiation, TR-ESFG signals of TiO₂ at the air/solid interface were observed. We found that there was a fast signal change at 0-5 ps and the time constant depended on the excitation pulse energy. With the same experimental conditions, femtosecond transient reflectivity measurement was done and no corresponding component was observed. The TR-ESFG measurement at electrolyte/TiO₂ interfaces was also performed.

(3) Electronic sum frequency generation study of the surface denaturation of a protein

We measured the electronic $|\chi^{(2)}|^2$ spectrum of protein cytochrome c at the air/water and fused silica/water interface for the first time using the multiplex electronic sum frequency generation (ESFG) technique. The Soret band in the ESFG spectrum of cytochrome c at the silica/water interface is nearly identical with that of native cytochrome c in bulk water, which means that the protein is still native at the silica/water interface. On the other hand, the Soret band at the air/water interface is located in between that of native and denatured cytochrome c in bulk water, and its bandwidth is much broader than that in the bulk. This observation indicates the presence of denatured cytochrome c at the air/water interface, which corresponds to a well-known phenomenon called surface denaturation.

(4) Fluorescence lifetime imaging: site-specific dynamics in single lipid vesicle

Lipid vesicles are the closest mimics of biological cells. Fluorescence lifetime imaging has been applied to unravel the site-specific dynamics and environmental heterogeneity in single lipid vesicle at microscopic level. At room temperature, single multi-lamellar vesicle containing mixed lipids show the co-existence of lipid-phases. These mixed lipid-vesicles stained with coumarin-dye display varied picosecond solvation dynamics, which has been monitored by the differences of lifetime decays at blue-edge and rise-times at red-edge of the coumarin spectrum. Similarly, site-specific picosecond fluorescence resonance energy transfer (FRET) from donor, coumain to acceptor, rhodamine has been observed in single vesicle. The heterogeneous FRET in single vesicle has been realized by monitoring the differences in rise-times of the acceptor fluorescence. Such site-specific dynamics and heterogeneity in a single vesicle are difficult to observe using simple bulk measurements.

(5) Theoretical studies of molecular dynamics at interface and in condensed phase

Theoretical studies using the ab initio molecular orbital (MO) method and molecular dynamics (MD) simulation are carried out in order to analyze the nuclear wavepacket motion in excited states and the molecular dynamics at the air-water interface.

In bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline)copper(I) complex, $\text{Cu}^+(\text{dmphen})_2$, the angle between two ligands is orthogonal at the ground state, whereas it becomes narrower at the excited state because the Cu ion becomes almost doubly charged due to the metal-to-ligand charge transfer (MLCT). Moreover, a very small local minimum was experimentally suggested at 90 degree in the excited state. In this work, the potential energies of the excited states were calculated with the ab initio MO method, and a slight local minimum was found at about 89-90 degrees in the first excited state. The present theoretical results can explain the experimental result qualitatively. However, the agreement is quantitatively insufficient, so that calculations with higher precision are now proceeding.

In addition, the analysis of dynamics is also carried out for several dye molecules at the air-water interface. The MD simulation is now carried out for a dye molecule at the interface, and the floating behavior and the orientation of the dye molecule will be investigated.

Staff

Head

Dr. Tahei TAHARA

Members

Dr. Satoshi TAKEUCHI

Dr. Shoichi YAMAGUCHI

Dr. Kunihiko ISHII

Dr. Kentaro SEKIGUCHI¹

Dr. Haruko HOSOI²

Dr. Munetaka IWAMURA²

Dr. Hidekazu WATANABE²

Dr. Takumi NAKAMURA²

Dr. Sobhan SEN³

Dr. Pratik SEN³

¹ Special Postdoctoral Researcher ² Contract Researcher ³ JSPS Postdoctoral Fellow

Visiting Members

Prof. Tatsuya FUJINO (Graduate School of Science and Technology, Tokyo Metropolitan Univ.)