

田原分子分光研究室
Molecular Spectroscopy Laboratory

主任研究員 田原 太平 (理博)
TAHARA, Tahei (D. Sc.)



キーセンテンス：

1. 超高速分子現象を解明し制御する
2. 新しい非線形分光計測を開発して界面を研究する
3. 複雑な分子のフェムト秒からミリ秒での振舞いを調べる

キーワード：

超高速分光、非線形分光、極限分光計測、反応ダイナミクス、界面、複雑分子系、生体高分子

研究概要

分光計測は 21 世紀の科学の“目”であり、物理～化学～生物学にわたるきわめて広い分野の基盤となっている。我々は新しい極限的な分子分光計測を開発し、それらを駆使して凝縮相複雑系に対する分子科学研究を推進している。凝縮相における多種多様なダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態や振動状態、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や散逸を分子レベルで総合的に理解しなければならない。これを念頭におき、最も先端的な線形・非線形分光計測法を用い、個々の問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究を進めている。具体的には、短パルスレーザー技術をもとに、

1. 極限的時間分解分光による超高速分子現象の解明と制御
2. 新しい非線形分光を用いたソフト界面の研究
3. 複雑分子系のフェムト秒～ミリ秒ダイナミクスの観測

を行っている。1 では溶液中の基本分子のダイナミクス、2 では気液界面、液液界面、固液界面、脂質膜等の生物学的界面にある分子の振舞い、3 では生体高分子の揺らぎと機能を対象として研究を行っている。

A. 極限的時間分解分光計測による超高速現象の解明と制御

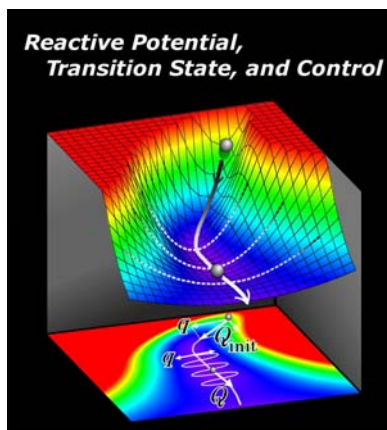


図. 超高速分光による化学反応の研究

1. 銅(I)錯体の超高速光誘起構造変化におけるコヒーレント核運動の研究

(岩村、渡邊、石井、竹内、田原)

典型的な銅錯体である $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ の光誘起構造変化を超高速分光により研究した。この銅(I)錯体を金属-配位子電荷移動性の最低励起(S_1)状態に直接光励起し、フェムト秒過渡吸収スペクトル測定を行ったところ、 $D_{2a} \rightarrow D_2$ 構造変化と $S_1 \rightarrow T_1$ 項間交差過程に対応するスペクトル変化が観測された。これらの過程はそれぞれ約 0.8 ps と 10 ps の時定数をもつ変化として観測され、時間的に明確に分離されていた。さらに、

研究年報

光励起直後のフェムト秒領域の信号には励起過程で誘起されたコヒーレント核運動によるビート成分も観測された。このことは、励起直後の直交した構造をもつ S_1 状態が明確な振動構造をもち、0.8 ps の寿命の間、コヒーレントな核の動きを持続していることを意味する。時間依存密度汎関数法による計算を行ったところ、 S_1 状態のポテンシャル曲面が直交構造においてわずかに窪んだ形状をもつことが分かり、このことは実験によるコヒーレント振動の観測を裏付けた。計算結果との比較によりコヒーレント振動モードの帰属を行い、銅-配位子間の伸縮を伴う複数の a_1 振動モードと配位子の振じれを伴う 1 つの b_1 振動モードが誘起されていることが分かった。このように超高速分光と量子化学計算を組み合わせることにより、金属錯体の超高速光誘起構造ダイナミクスの全貌を明らかにすることができた。

2. 超高速ポンプ・ダンプ・プローブ分光によるシアニン分子の核波束運動の追跡

(Wei、中村、竹内、田原)

超高速反応を理解する上で鍵となる構造ダイナミクスを解明するため、ポンプ・ダンプ・プローブ分光による核波束運動の研究をおこなった。この方法では、誘導放出遷移を用いて励起分子（の一部）を基底状態に変化させ、それを基底状態の褪色信号の回復として検出することにより、励起状態での核波束運動を追跡することができる。超高速光異性化を起こすシアニン分子に対して実験を行った結果、ダンプ効率はポンプ-ダンプ間の時間に対して有限の立ち上がり時間を示した。さらに、ダンプ波長を 690 nm \rightarrow 950 nm \rightarrow 1200 nm と長くしていくにつれて立ち上がり時間は 97 fs \rightarrow 330 fs \rightarrow 390 fs と長くなった。この結果は、励起状態ポテンシャル曲面上のフランクコンドン状態から極小点に向けて核波束が連続的に移動していることを表している。またダンプ効率の減衰が遅いことから、ポテンシャル曲面上で核波束が拡がっていくこと、つまり反応分子の構造分布が拡がっていくことも分かった。こうした核波束のすばやい動きと拡がりとは反応分子の連続的な構造ダイナミクスを表しており、ポンプ・ダンプ・プローブ分光により超高速反応の分子ダイナミクスの本質を可視化することができたといえる。

3. フェムト秒蛍光分光によるシス-スチルベンの反応経路と反応性 S_1 状態の性質の研究

(中村、竹内、武次、田原)

代表的な超高速反応分子であるシス-スチルベンの光異性化と光環化反応をフェムト秒時間分解分光により研究した。270nm 光で励起した場合の蛍光を紫外～可視領域で時間分解測定したところ、蛍光強度の時間変化は単一指数関数的ではなく、0.23 ps と 1.2 ps の時定数の 2 つの指数関数により良く再現することができた。定量的な解析の結果、これら 2 つの成分は良く似たスペクトル形状を示し、それぞれ 0.32 および 0.21 の蛍光振動子強度をもつことが分かった。これにより、0.23 ps 成分は光励起直後の平面的な分子からの蛍光であり、一方、1.2 ps 成分は S_1 ポテンシャル曲面の極小点に対応した C=C 結合まわりにねじれた状態からの蛍光であると結論した。この実験により、シス-スチルベンの異性化は一光子許容の S_1 状態で起こることが明らかとなり、 S_1 状態に関する量子化学計算結果をめぐる論争が解決された。さらに、異性化と環化との分岐は、光励起直後の分子がまだ平面構造を保っている状態から起こることが示唆された。

B. 新しい非線形分光を用いたソフト界面の研究

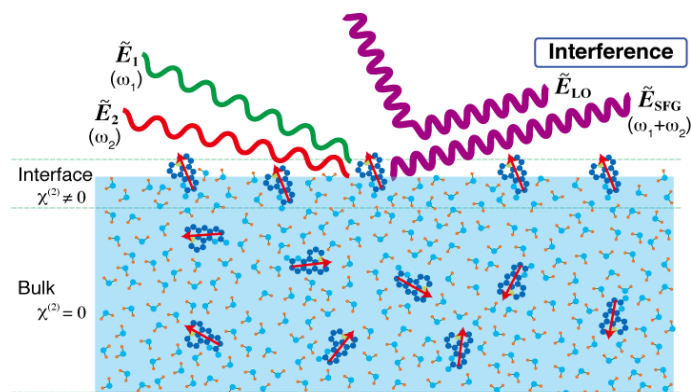


図. 界面選択的な二次の非線形分光：ヘテロダインと周波分光

1. 空気/液体界面の和周波発生の非共鳴バックグラウンドへの電気四極子遷移の寄与

(山口、白鳥和矢、森田明弘、田原)

ヘテロダイン検出電子和周波発生分光法によって空気/液体界面の和周波発生の非共鳴バックグラウンドを測定した。8種類の液体について、非共鳴バックグラウンドの $\chi^{(2)}$ は負でほぼ同じ値であることが分かった。この測定結果は、電気四極子遷移の寄与を取り入れた $\chi^{(2)}$ の理論表式によって理解することが出来た。すなわち、空気/液体界面の和周波発生の非共鳴バックグラウンドは、電気四極子遷移の寄与を有する界面に局在した非線形分極に主に由来することが分かった。また、空気/液体界面の非共鳴バックグラウンドの $\chi^{(2)}$ の符号は、界面分子の“上下”の向きとは無関係であることが分かった。

2. ヘテロダイン検出電子和周波発生分光と分子動力学シミュレーションによる空気/水界面の溶質分子の“上下”の向きと水和構造

(山口、渡邊秀和、Sudip Kumar Mondal、Kundu、田原)

空気/水界面の溶質分子の“上下”の向きをヘテロダイン検出電子和周波発生分光によって初めて明確に決定した。この実験結果は、分子動力学(MD)シミュレーションによる理論計算結果とも整合した。さらにMDシミュレーションによって界面分子の水和構造を計算した。分子の両末端の官能基の親水性の差によって、界面での配向と水和構造が決まっていることが分かった。

3. ヘテロダイン検出振動和周波発生と理論計算による空気/水界面の水素結合構造の研究

(二本柳、石山達也、李 徳冠、山口、Mischa Bonn、森田明弘、田原)

空気/水界面における水分子の水素結合構造を、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法と分子動力学(MD)シミュレーションにより研究した。水の分子内・分子間カップリングによるOH伸縮領域の振動スペクトルの複雑化を回避するために、軽水に重水を混合してOH伸縮領域に共鳴を与える主要な分子種がHODとなるようにした。MDシミュレーションから得られた空気/HOD界面のHD-VSFGスペクトルは実験から得られたものとよく一致し、MDシミュレーションが正しく行われたことが確認された。そのMDシミュレーションから得られる界面の水分子構造は基本的には通常の液体のようにダイナミックで乱雑な構造をしており、界面近傍において四面体型水素結合の増加は認められなかった。このことは、従来考えられていた"ice-like"と呼べるような構造は気水界面に存在しないということを意味している。一方、界面一層目には特別強固な水素結合で結ばれた水のペアが存在することが分かった。こうしたペア構造をとることにより気水界面の不安定性が緩和されていると理解できる。

C. 複雑分子系のフェムト～ミリ秒ダイナミクスの研究

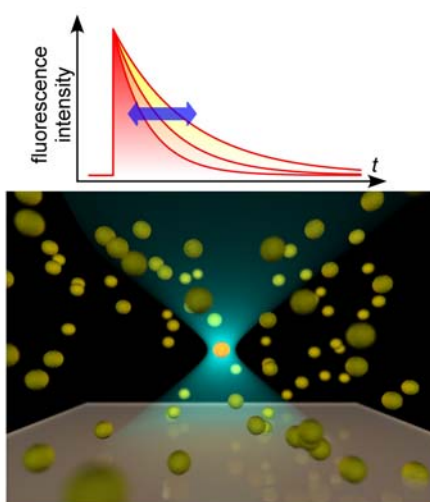


図. 新しい蛍光相関分光による複雑分子のダイナミクスの観測

1. 蛍光相関分光法を用いた蛍光減衰曲線のバックグラウンド除去法の開発
(石井、田原)

蛍光相関分光法により得られるデータから時間相関光子計数法を用いて無相関バックグラウンドを除去し、相関蛍光光子の減衰曲線のみを抽出する方法を開発した。本手法では、各光子の絶対到着時間とパルス励起からの発光遅延時間の同時測定データを用い、ある時間間隔 ΔT 離れた光子対の発光遅延時間の2次元相関マップを作成し、これを用いて相関成分と無相関成分を分離する。色素ラベルしたDNAを例として取り上げ、注目する ΔT での2次元相関マップから十分長い ΔT における2次元相関マップを単に差し引くことで、実際に相関蛍光光子 (DNA に結合した色素のみに由来) を無相関信号 (DNA に結合していない色素からの寄与を含む) から分離して、その蛍光減衰曲線を取得できることを示した。

Key Sentence :

1. Elucidating and controlling ultrafast phenomena in the condensed-phase
2. Studying soft interfaces by new nonlinear spectroscopy
3. Examining the femtosecond-millisecond dynamics of complex molecular systems

Key Word :

ultrafast spectroscopy, nonlinear spectroscopy, advanced spectroscopy, reaction dynamics, interface, complex molecular systems, biological macromolecules

Outline

Spectroscopy is “eyes” of modern science, and hence it plays essential roles in a variety of research fields covering physics, chemistry, and biology. We develop and utilize the most advanced spectroscopy for molecular science of complex systems in the condensed-phase. To elucidate a variety of complex phenomena occurring in the condensed phase, we need to clarify the electronic and vibrational states of molecules, the response of surroundings, and the fluctuation and dissipation of energy behind. Based on this view, we carry out fundamental research using the most advanced linear/nonlinear spectroscopic methods with most suitable time- and space-resolution for the problems to be studied. Currently, we are carrying out the following projects:

1. Elucidation and control of ultrafast phenomena using advanced time-resolved spectroscopy,
2. Study of soft interfaces using new nonlinear spectroscopy,
3. Study of the dynamics of complex systems in the femtosecond – millisecond time region.

Targets of the projects 1, 2, 3 are (1) fundamental molecules in solution, (2) molecules at the air/liquid, liquid/liquid, liquid/solid and biological interfaces, and (3) biological macromolecules, respectively.

A. Elucidation and control of ultrafast phenomena in the condensed-phase

1. Coherent Nuclear Dynamics in Ultrafast Photoinduced Structural Change of Bis-diimine Copper(I) Complex

(Iwamura, Watanabe, Ishii, Takeuchi, Tahara)

The photoinduced structural change of a prototype metal complex, $[\text{Cu}(\text{dmphen})_2]^+$ (dmphen = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline), was studied by ultrafast spectroscopy with time-resolution as high as 30 fs. Time-resolved absorption measured with direct S_1 excitation clearly showed spectral changes attributable to the $D_{2d}(\text{perpendicular}) \rightarrow D_2(\text{flattened})$ structural change occurring in the metal-to-ligand charge transfer singlet excited state ($^1\text{MLCT}$) and the subsequent $S_1 \rightarrow T_1$ intersystem crossing. It was confirmed that the two processes occur with the time constants of ~ 0.8 ps (structural change) and ~ 10 ps (intersystem crossing), and their time scales are clearly well-separated. A distinct oscillation of the transient absorption signal was observed in the femtosecond region, which arises from the coherent nuclear motion of the perpendicular S_1 state that was directly generated by photoexcitation. This demonstrated that the perpendicular S_1 state has a well-defined vibrational structure and can vibrate within its sub-picosecond lifetime. In other words, the S_1 state stays undistorted in a short period, and the coherent nuclear motion is maintained in this state. TDDFT calculations gave consistent results, indicating a very flat feature and even a local minimum at the perpendicular structure on the S_1 potential energy

surface. The vibrational assignments of the S_1 nuclear wavepacket motion were made based on the TDDFT calculation. It was concluded that photoexcitation induces a_1 vibrations containing the Cu-ligand bond length change and a b_1 vibration attributed to the ligand-twisting motion that has the same symmetry as the flattening distortion. Ultrafast spectroscopy and complementary quantum chemical calculation provided an overall picture and new understanding of the photoinduced structural change of the prototypical metal complex.

2. Tracking of the Nuclear Wavepacket Motion in Cyanine Photoisomerization by Ultrafast Pump-Dump-Probe Spectroscopy

(Wei, Nakamura, Takeuchi, Tahara)

Understanding ultrafast reactions, which proceed on a time scale of nuclear motions, requires a quantitative characterization of the structural dynamics. To track such structural changes with time, we studied a nuclear wavepacket motion in photoisomerization of a prototype cyanine dye, 1, 1'-diethyl-4, 4'-cyanine, by ultrafast pump-dump-probe measurements in solution. The temporal evolution of wavepacket motion was examined by monitoring the efficiency of stimulated emission dumping which was obtained from the recovery of a ground-state bleaching signal. The dump efficiency versus pump-dump delay exhibited a finite rise time, and it became longer (97 fs \rightarrow 330 fs \rightarrow 390 fs), as the dump pulse was tuned to longer wavelengths (690 nm \rightarrow 950 nm \rightarrow 1200 nm). This result demonstrates a continuous migration of the leading edge of the wavepacket on the excited-state potential from the Franck-Condon region toward the potential minimum. A slowly-decaying feature of the dump efficiency indicated a considerable broadening of the wavepacket over a wide range of the potential, which results in the spread of a population distribution on the flat S_1 PES. The rapid migration as well as broadening of the wavepacket manifests a continuous nature of the structural dynamics, and provides an intuitive visualization of this ultrafast reaction.

3. Femtosecond Fluorescence Study of the Reaction Pathways and Nature of the Reactive S_1 State of Cis-Stilbene

(Nakamura, Takeuchi, Taketsugu, Tahara)

Olefinic photoisomerization and photocyclization of cis-stilbene were studied by femtosecond time-resolved fluorescence spectroscopy. The time-resolved fluorescence signals were measured in a nonpolar solvent over a wide ultraviolet-visible region with excitation at 270 nm. The time-resolved fluorescence traces exhibit non-single exponential decays which are well fit with bi-exponential functions with time constants of $\tau_A = 0.23$ ps and $\tau_B = 1.2$ ps, and they are associated with the fluorescence emitted from different regions of the S_1 potential energy surface (PES) in the course of the structural change. Quantitative analysis revealed that the two fluorescent components exhibit similar intrinsic time-resolved spectra extending from 320 nm to 700 nm with the (fluorescence) oscillator strength of $f_A = 0.32$ and $f_B = 0.21$, respectively. It was concluded that the first component is assignable to the fluorescence from the untwisted S_1 PES region where the molecule reaches immediately after the initial elongation of the central C=C bond, while the second component is the fluorescence from the substantially twisted region around a shallow S_1 potential minimum. The quantitative analysis of the femtosecond fluorescence data clearly showed that the whole isomerization process proceeds in the one-photon allowed S_1 state, thereby resolving a recent controversy in quantum chemical calculations about the reactive S_1 state. In addition, the evaluated oscillator strengths suggest that the population branching into the isomerization/cyclization pathways occurs in a very early stage when the S_1 molecule still retains a planar Ph-C=C-Ph skeletal structure.

B. Study of soft Interfaces by new nonlinear spectroscopy

1. Electric quadrupole contribution to the nonresonant background of sum frequency generation at air/liquid interfaces

(Yamaguchi, Kazuya Shiratori, Akihiro Morita, and Tahara)

We study an electric quadrupole contribution to sum frequency generation (SFG) at air/liquid interfaces in an electronically and vibrationally nonresonant condition. Heterodyne-detected electronic

sum frequency generation spectroscopy of air/liquid interfaces reveals that nonresonant $\chi^{(2)}$ (second-order nonlinear susceptibility) has a negative sign and nearly the same value for all eight liquids studied. This result is rationalized on the basis of the theoretical expressions of $\chi^{(2)}$ with an electric quadrupole contribution taken into account. It is concluded that the nonresonant background of SFG is predominantly due to interfacial nonlinear polarization having a quadrupole contribution. Although this nonlinear polarization is localized at the interface, it depends on quadrupolar $\chi^{(2)}$ in the bulk as well as that at the interface. It means that the sign of nonresonant $\chi^{(2)}$ bears no relation to the "up" versus "down" alignment of interfacial molecules, because nonresonant $\chi^{(2)}$ has a quadrupolar origin.

2. "Up" versus "down" alignment and hydration structures of solutes at the air/water interface revealed by heterodyne-detected electronic sum frequency generation with classical molecular dynamics simulation

(Yamaguchi, Hidekazu Watanabe, Sudip Kumar Mondal, Kundu, and Tahara)

We unambiguously demonstrate the "up" versus "down" alignment of a pair of prototypical solute molecules adsorbed at the air/water interface for the first time using heterodyne-detected electronic sum frequency generation spectroscopy. This molecular alignment is also reproduced by classical molecular dynamics (MD) simulation theoretically. Furthermore, the MD simulation indicates distinctly different interface-specific hydration structures around the two solute molecules, which dictate the molecular alignment at the interface. It is concluded that the hydrophilicity difference between the terminal functional groups of the solute governs the molecular orientation and surrounding hydration structures at the interface.

3. Unified Molecular View of Air/Water Interface Based on Experimental and Theoretical $\chi^{(2)}$ Spectra of Isotopically Diluted Water Surface

(Satoshi Nihonyanagi, Tatsuya Ishiyama, Touk-kwan Lee, Shoichi Yamaguchi, Mischa Bonn, Akihiro Morita, and Tahei Tahara)

The hydrogen-bonded structure of water molecules at the air/water interface was investigated by the combination of advanced, surface-specific nonlinear spectroscopy and theoretical simulation. The complex $\chi^{(2)}$ spectra of isotopically diluted water surfaces obtained by heterodyne-detected sum frequency generation spectroscopy and molecular dynamics simulation show excellent agreement, assuring the validity of the microscopic picture given in the simulation. The present study indicates that there is no ice-like structure at the surface, in other words, there is no increase of tetrahedrally-coordinated structure compared to the bulk, but that there are water pairs interacting with a strong hydrogen bond at the outermost surface. Intuitively, this can be considered a consequence of the lack of a hydrogen bond toward the upper gas phase, enhancing the lateral interaction at the boundary. This study also confirms that the major source of the isotope effect on the water $\chi^{(2)}$ spectra is the intramolecular anharmonic coupling, i.e., Fermi resonance.

C. Study on the femtosecond – millisecond dynamics of complex molecular systems

1. Extracting decay curves of the correlated fluorescence photons measured in fluorescence correlation spectroscopy

(Ishii, Tahara)

We have developed a new method to extract the decay curves of the correlated fluorescence photons from the data of fluorescence correlation spectroscopy using time-correlated single photon counting. In this method, a two-dimensional correlation map of photon pairs is generated at an absolute delay time with reference to the excitation-emission delay of each photon. Using a dye-labeled DNA as an example, we have demonstrated that the decay curve of the correlated fluorescence photons is separated from the uncorrelated background signals simply by subtracting a two-dimensional correlation map at sufficiently long delay time without additional prior information.

Principal Investigator

田原 太平 Tahei Tahara

Research Staff

竹内 佐年 Satoshi Takeuchi

山口 祥一 Shoichi Yamaguchi

石井 邦彦 Kunihiko Ishii

二本柳 聡史 Satoshi Nihonyanagi

乙須 拓洋 Takuhiro Otsu

服部 達哉 Tatsuya Hattori

Zhengrong Wei

Subhadip Ghosh

Jahur Alam Mondal

Prashant Singh

Linqiang Hua

Matthew Sartin

Aniruddha Adhikari

Anton Myalitsin

Students

倉持 光 Hikaru Kuramochi

松崎 維信 Korenobu Matsuzaki

Achintya Kundu

Lubbeck Jennifer

Dibyendu Kumar Sasmal

Dibyendu Kumar Das

Ashish Jindal

Assistant and Part-timer

大里 砂里 Sari Osato

原 薫 Kaoru Hara

Visiting Members

藤野 竜也 Tatsuya Fujino

細井 晴子 Haruko Hosoi

岩村 宗高 Munetaka Iwamura