

田原分子分光研究室

主任研究員 田原 太平 (D.Sci.)



(0) 研究分野

分科会：化学

キーワード：超高速分光、非線形分光、一分子分光

(1) 研究背景と研究目標

分光計測は21世紀の科学の「目」であり、物理～化学～工学～生物学にわたるきわめて広い科学・技術の基盤となっている。我々は分光計測の新しい可能性を拓くために、極限的な分子分光計測法を開発、駆使して複雑分子系に対する分子科学の基礎研究を推進している。複雑系における多種多様なダイナミクスを解明するためには、そ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することが必要である。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、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、超短パルスレーザー技術を基に、(1)超高速分光による反応ダイナミクスの研究、(2)界面選択的非線形分光による柔らかな界面の研究、(3)一分子分光による生体高分子の構造ダイナミクスの研究、を行っている。

(2) 2020年度成果と今後の研究計画(中長期計画2025年度まで)

超高速分光による研究では、可視領域での超高速ポンププローブ分光により、[CrCo]二核錯体結晶の超高速光誘起分極スイッチング動作を実証した。得られたデータは、この分子の光誘起分極スイッチングが時定数280 fsで進む超高速過程であることを明示的に示し、この結晶が準安定状態を利用した世界最速の分極スイッチング材料であることが判明した。さらに時間分解データは、 22 cm^{-1} という低い振動数の格子振動に帰属できるコヒーレント核波束運動を反映したビート信号を示した。また、貴金属の間に働く相互作用によって形成する[Pt(CN)₄]²⁻会合体の電子励起状態ダイナミクスをフェムト秒時間分解吸収分光で研究し、溶液中に共存する三量体と四量体の項間交差を含む複雑なダイナミクスを解明した。過渡吸収信号の明確なビート信号が光励起直後の数ピコ秒の間観測されたが、周波数-検出波長の二次元解析によって、観測された 135 cm^{-1} および 65 cm^{-1} の振動は三量体と四量体の最低励起一重項状態のPt-Pt伸縮運動振動にそれぞれ帰属された。さらに、サブ8 fsパルスを使用したインパルス誘導ラマン分光を用いて、金ナノ粒子集合体(GNA)に吸着したトランス-1,2-ビス(4-ピリジル)エチレン(BPE)分子の時間領域ラマン分光測定を行った。表面プラズモン共鳴によりGNA上のBPEのコヒーレント核波束運動が 10^5 - 10^6 という大きい強度増大をもって観測された。この表面増強インパルス誘導ラマン分光(SE-ISRS)の実証実験は、吸着分子種の超高速ダイナミクスを追跡するフェムト秒時間分解SE-ISRS測定の基礎となる。今後は、時間分解SE-ISRS測定に挑戦するとともに励起状態のポテンシャル曲面の情報を得ることのできる新しい超高速分光の開発を行い、タンパク質を始めとする複雑分子系の超高速ダイナミクスとその機能発現の機構の研究を進める。

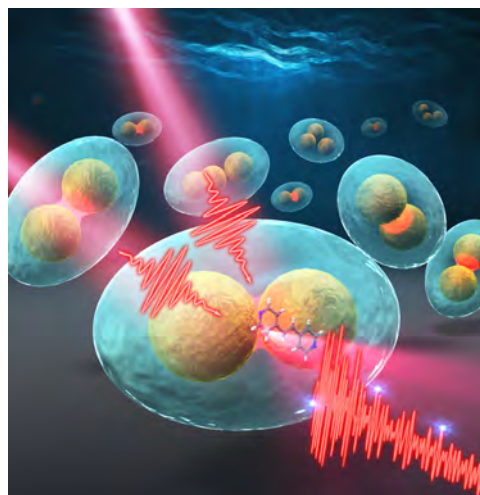


図1. ISRSによる表面増強ラマン信号の時間領域測定

界面選択的非線形分光による研究では、理研で開発された界面選択的非線形分光法である時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光による液体界面のダイナミクス研究において複数の画期的な成果を上げた。まず、赤外励起時間分解HD-VSFG分光法を用い、空気/水界面に特徴的な空気側に突き出した水素結合していないOH(フリーOH)の振動緩和時間が、同位体希釈しても全く変化しないことを明らかにした。この結果からフリーOHの振動緩和が、従来説に反して、主にOH基自体の回転によって進行することが示唆された。次いで紫外励起時間分解HD-VSFG分光法によって空気/水界面のフェノール分子の光酸解離反応を時間分解観測することに成功し、水溶液中に比べてこの光反応が1万倍以

上速く進むことを見出した。この実験によって、液体界面の化学反応が水溶液中と大きく異なることが初めて明示的に示された。さらにHD-VSFG分光法を埋もれた界面の研究に展開し、高分子薄膜／水界面のHD-VSFG測定法を確立するとともにアクリル系高分子膜／水の界面の構造を明らかにした。他方、界面選択的非線形分光の解釈において極めて本質的な、四重極子の寄与に関する新しい知見を得た。今後は、これまで開発してきた2次元HD-VSFG分光を用いて最も基本的な液体界面である空気／水界面の超高速振動ダイナミクスの全貌を明らかにするとともに、酸化物／水界面、高分子薄膜／溶液界面、電極／電解質界面など、応用上でも重要な埋もれた界面における基礎的分子過程の研究を行う。

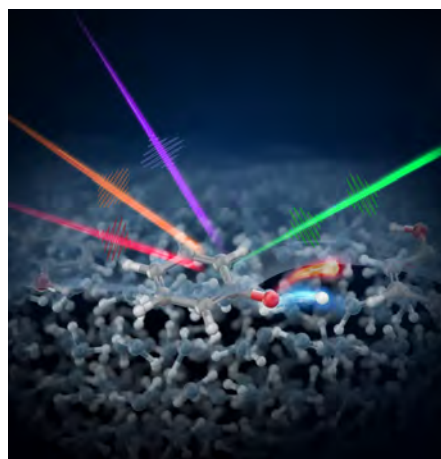


図2. 溶液界面における基礎的分子の光化学反応ダイナミクスの追跡

一分子分光による研究では、理研で開発した新しい一分子蛍光計測である二次元蛍光寿命相関分光 (2D-FLCS) をベースに生体高分子の構造不均一性およびダイナミクスの解明を目指した研究を推進した。特に今年度は、二色2D-FLCSの開発と応用を行った。従来の2D-FLCSにおいては、生体高分子に標識したFRET色素対のうちドナー色素の蛍光寿命のみを解析して構造情報を得ていた。これに対し二色2D-FLCSでは、従来除去されていたアクセプター色素の蛍光をドナー蛍光と同時に計測し、その強度をドナー蛍光寿命と関連させて解析することで、特にドナー蛍光が弱くアクセプター蛍光が強い高FRET状態の検出精度を大きく向上させることに成功した。開発した手法を用いて、ヘアピン構造を取るRNAとDNAの測定を行った結果、どちらの場合もヘアピン構造とランダムコイル構造に相当する独立蛍光成分が観測された。ダイナミクスの時定数を求めるためにfiltered FCS法による解析を適用した結果、ヘアピン構造形成速度はRNAとDNAで同程度である一方、解離速度はRNAの方が一桁遅いことが分かった。これはRNAとDNAの二本鎖構造の違いに起因すると考えられる。今後は、さらに新しい高感度一分子蛍光計測手法の開発を継続するとともに、開発した手法を応用して、生体分子ダイナミクスの不均一性・階層性・協同性などのその機能発現に本質的な構造ダイナミクスの問題の解明に取り組んでいく。

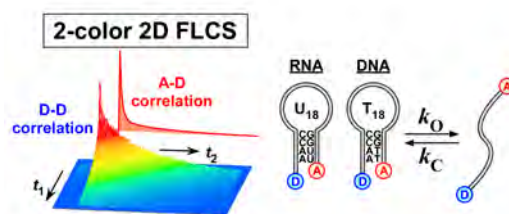


図3. 二色2D-FLCSによる生体高分子の構造ダイナミクス計測。発表論文5.より許可を得て転載。Copyright 2020 American Chemical Society.

(3) 研究室メンバー

(主任研究員)

田原太平

(専任研究員)

石井邦彦、二本柳聡史

(研究員)

Ahmed Mohammed

(基礎科学特別研究員)

松崎維信

(訪問研究員)

高梨司、Wooseok Heo

(2020年度)

(協力研究員)

Feng Wei

(特別研究員)

Bidyut Sarkar, Woongmo Sung

Pardeep Kumar, Chun-Fu Chang

Li Liu、

(大学院生リサーチ・アソシエイト)

佐山篤

(アシスタント)

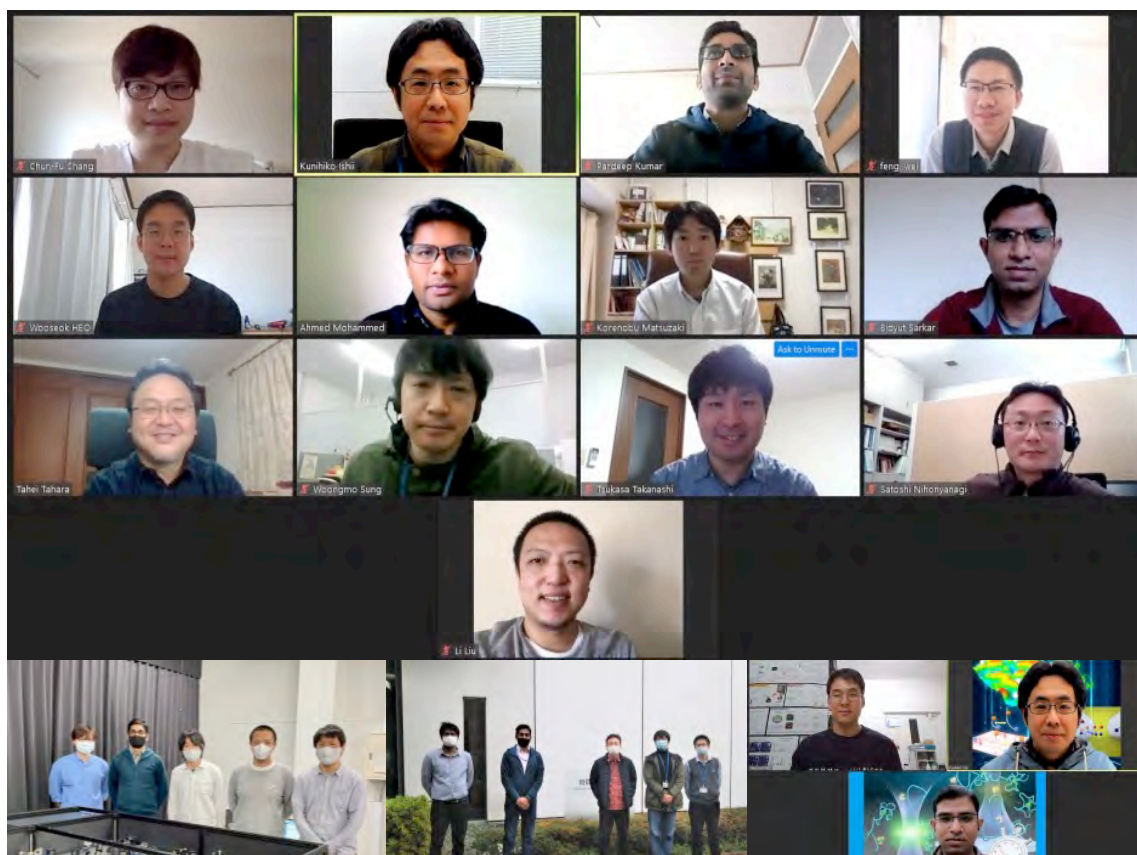
加藤智子

(4) 発表論文等

1. "Femtosecond polarization switching in the crystal of a [CrCo] dinuclear complex", H. Kuramochi, G. Aoyama, H. Okajima, A. Sakamoto, S. Kanegawa, O. Sato, S. Takeuchi, T. Tahara, **Angew. Chem. Int. Ed.** 59, 15865-15869 (2020).

2. “Coherent vibration and femtosecond dynamics of the platinum complex oligomers upon intermolecular bond formation in the excited state”, M. Iwamura, A. Fukui, K. Nozaki, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, **Angew. Chem. Int. Ed.** 59, 23154-23161 (2020).
3. “Reorientation-induced relaxation of free OH at the air/water interface revealed by ultrafast heterodyne-detected nonlinear spectroscopy”, K. Inoue, M. Ahmed, S. Nihonyanagi, T. Tahara, **Nat. Commun.** 11, 5344/1-7 (2020).
4. “The photochemical reaction of phenol becomes ultrafast at the air–water interface”, R. Kusaka, S. Nihonyanagi, T. Tahara, **Nat. Chem.** 13, 306-311 (2021).
5. “Microsecond equilibrium dynamics of hairpin-forming oligonucleotides quantified by two-color two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy”, C. Cheng, K. Ishii, T. Tahara, **J. Phys. Chem. B** 124, 10673-10681 (2020).

Supplementary



Laboratory Homepage

https://www.riken.jp/research/labs/chief/mol_spectro/index.html

<https://spectroscopy.riken.jp/>