

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須である。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) 2019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、理研で開発した時間領域ラマン分光である時間分解インパルス誘導ラマン (TR-ISRS) 分光を用いて、論争になっているジシアノ金錯体の3量体における金-金結合の形成過程を明らかにした。ジシアノ金錯体は溶液中で弱い相互作用によって会合体を形成しているが、電子励起状態に光励起すると金原子間に化学結合が生成する。そのため、通常は直接観測が極めて困難な化学結合の生成に伴う分子ダイナミクスを超高速分光で研究することができる。実験の結果、紫外光の照射からわずか200フェムト秒で金原子間の結合が縮まり、その後3ピコ秒かけて徐々に3量体の形状が折れ曲がった状態から直線形状へと変化していくことが分かった。また、このTR-ISRS分光を発展させた5次の時間領域ラマン分光で、複雑分子のポテンシャル曲面の非調和性を検出できることを実験的に示した。さらにフェムト秒ダイナミクスを追跡できる振動数領域ラマン分光であるフェムト秒誘導ラマン分光 (FSRS) を深紫外波長領域へ拡張し、光照射によってプロトン輸送を行う最も代表的な光受容タンパク質であるバクテリオロドプシンの光反応初期過程でのタンパク質側の構造変化を調べた。得られた深紫外FSRSスペクトルは、光励起後レチナル発色団が光異性化する以前にタンパク質部分に変化することを示した。バクテリオロドプシンの光サイクルでは、レチナル発色団の光異性化が一番最初の過程とこれまで考えられており、今回の発見はこの常識を覆す新しい知見である。今後は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うと共に、タンパク質など複雑分子系の超高速ダイナミクスと機能発現の機構の研究をさらに進める。

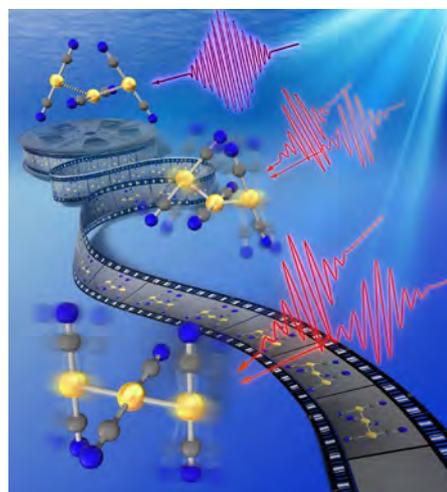


図1. TR-ISRSによる金錯体会合体の金-金結合生成ダイナミクスの解明

界面選択的非線形分光による研究では、理研で開発した信号光の位相を決定できる界面選択的非線形分光法であるヘテロダイン検出振動和周波発生（HD-VSFG）分光を用いた電極溶液界面の研究を実現した。この為に埋もれた界面である電極界面に適用できる新しい信号光の位相校正法を開発し、それを用いて、電位に依存した溶媒分子の配向など電極溶液界面の構造を明らか

かにすることに成功した。これによってHD-VSFG分光が電気化学研究においても強力な研究手段となることを示した。また、界面選択的非線形分光の解釈において極めて本質的な、四重極子とフレネル係数の寄与に関する新しい知見を得、さらに現在最も注目されている太陽電池材料の一つである有機ハロゲン化鉛ペロブスカイトと種々の物質との界面を研究し、ペロブスカイトと正孔輸送層との界面でのみペロブスカイトの有機カチオンが特定の配向を有していることを見出した。時間分解HD-VSFG測定の実用化である2次元HD-VSFG分光を用いては、帯電した疎水性界面を研究し、負に帯電する界面において新奇な水素結合構造を発見した。今後は、2次元HD-VSFG分光の時間分解能と励起波数分解能を極限まで高め、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、紫外励起時間分解HD-VSFG分光によって液体界面の光化学反応のダイナミクスを明らかにする。加えて、高分子薄膜/溶液や電極/溶液界面など応用面でも重要な埋もれた現実界面における基礎的分子過程の研究を行う。

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2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その構造ダイナミクスの研究を推進している。今年度は、まず、新しい多焦点蛍光相関分光装置を開発した。本装置では、ビームスプリッターアレイを用いて励起ビームを空間的に分離し、各ビームが形成する焦点からの蛍光をファイババンドルを介して単一光子アバランシェフォトダイオード（SPAD）で個別に検出する。ビームスプリッターと複数のSPADを組み合わせて使用することで、既存の多焦点計測システムよりも焦点間のばらつきが抑えられ、品質の高い蛍光相関データが得られることが分かった。また、2D-FLCSをもとに新しい計測法である動的消光二次元蛍光寿命相関分光法（DQ-2D-FLCS）を開発した。この手法の特長は、通常の

2D-FLCSで用いるFRET色素ペアの標識に代えて、単一の蛍光色素標識のみで生体高分子のマイクロ秒構造ダイナミクスを計測できる点である。生体高分子に標識した色素の蛍光寿命は、消光剤の存在下では、その色素の溶媒露出度の違いにより変化する。DQ-2D-FLCSではこの性質を利用して、生体高分子の構造の違いを蛍光寿命を通して検出する。開発したDQ-2D-FLCSをDNAヘアピンに適用した結果、開構造と閉構造が異なる蛍光寿命を持つことが確認され、それらの間の構造変化ダイナミクスをマイクロ秒の時間領域で検出することができた。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。

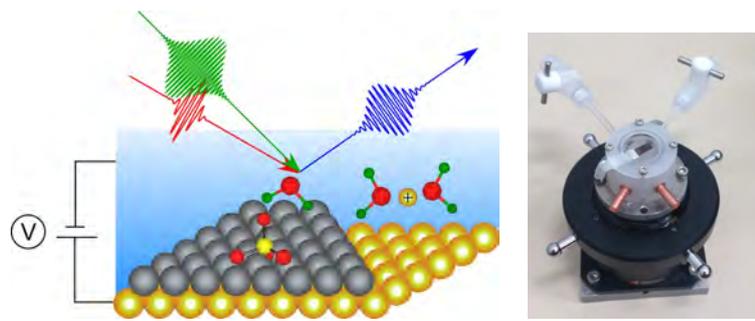


図2. 電極界面のHD-VSFG測定と電気化学セル

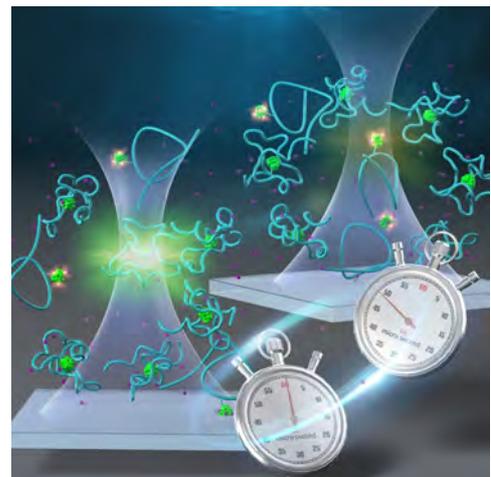


図3. DQ-2D-FLCSによる生体高分子の構造ダイナミクス計測

(3) 研究室メンバー

(2019年度)

(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)

倉持 光

(基礎科学特別研究員)

松崎 維信

(訪問研究員)

高梨 司、Wooseok Heo

(協力研究員)

Feng Wei

(特別研究員)

Bidyut Sarkar、Woongmo Sung

Li Liu、Ahmed Mohammed

Pardeep Kumar

(大学院生リサーチ・アソシエイト)

佐山 篤

(研修生)

Chun-Fu Chang

(アシスタント)

加藤 智子

(4) 発表論文等

1. "Tracking photoinduced Au-Au bond formation through transient terahertz vibrations observed by femtosecond time-domain Raman spectroscopy", H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara, **J. Am. Chem. Soc.** 141, 19296-19303 (2019).
2. "Protein dynamics preceding photoisomerization of the retinal chromophore in bacteriorhodopsin revealed by deep-UV femtosecond stimulated Raman spectroscopy", S. Tahara, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, **J. Phys. Chem. Lett.** 10, 5422-5427 (2019).
3. "In situ observation of the potential-dependent structure of an electrolyte/electrode interface by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation", A. Sayama, S. Nihonyanagi, Y. Ohshima, T. Tahara, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 22, 2580-2589 (2020).
4. "Hidden isolated OH at the charged hydrophobic interface revealed by two-dimensional heterodyne-detected VSG spectroscopy", M. Ahmed, K. Inoue, S. Nihonyanagi T. Tahara, **Angew. Chem. Int. Ed.** 59, 9498-9505 (2020).
5. "Microsecond conformational dynamics of biopolymers revealed by dynamic-quenching two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy with single dye-labeling", B. Sarkar, K. Ishii, T. Tahara, **J. Phys. Chem. Lett.** 10, 5536-5541 (2019).

Supplementary



Laboratory Homepage

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

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