

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、極限的な分光計測法を開発、それを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、さらに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) 2024年度成果と今後の研究計画

(A) 超高速分光による研究

フェムト秒時間分解分光法を用いて、化学的・生物学的に重要な超高速反応について研究を行っている。本年度は、白金錯体 $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{MeCN}]^+$ の二量体の光励起に伴うダイナミクスをフェムト秒時間分解過渡吸収分光法により調べた。この系では光励起によりPt-Pt間に新たに化学結合ができるため、化学結合の生成過程を実験的に調べることが可能である。得られた実験結果は500-700 nmの波長領域に励起状態吸収の信号を示しており、その信号強度が0.3 ps、1.4 ps、9.4 psという3つの時定数で増大する様子が観測された。時間分解蛍光分光測定および量子化学計算の結果と比較することにより、0.3 psは化学結合形成に伴うPt-Pt間の核間距離の減少、1.4 psは配位子間の立体障害に由来するPt-Pt結合の周りのねじれ角の変化、9.4 psは項間交差に帰属されることが分かった。金属錯体集合体の励起状態の構造緩和の機構として金属-金属結合の周りのねじれ角の変化が観測されたのは、本研究が初めてである。

今後の計画 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とともに、反応分子の励起状態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およびその応用を行う。

(B) 界面選択的非線形分光による研究

様々な界面選択的非線形分光法を開発し、これらを用いて液体界面の分子科学研究を推進している。2024年度には、まず時間分解ヘテロダイン検出振動和周波発生 (TR-HD-VSFG) 分光法を用いて空気/同位体希釈水界面における水のOH伸縮振動の振動緩和時間を決定した。界面の水分子は、バルク水とは異なる構造やダイナミクスを示すと考えられており、TR-HD-VSFG分光法はそのような界面水分子の振動ダイナミクスを選択的に観察するための有力な手法である。本研究では、空気/同位体希釈水 ($\text{H}_2\text{O} : \text{HOD} : \text{D}_2\text{O} = 1 : 8 : 16$) 界面にお



図1. (a) $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{MeCN}]^+$ の構造。(b) 本研究で明らかとなった、 $[\text{Pt}(\text{NCN})\text{MeCN}]^+$ 二量体の光励起後の緩和過程。(J. Phys. Chem. Lett. 16, 406 - 414 (2025)より許可を得て転載)

る水のOH伸縮振動の緩和時間 (T_1) を励起波数 $3200\text{cm}^{-1}\sim 3500\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定した。この結果、同位体希釈水のOH伸縮振動の T_1 は励起波数 $3200\text{--}3400\text{cm}^{-1}$ では $0.3\text{--}0.4\text{ps}$ であるのに対して、励起波数 3500cm^{-1} の場合は約 0.6ps であることが分かった。この結果は、HB OH伸縮振動の緩和が主にFermi共鳴を介して進行するモデルを支持するものである (図2参照)。次いで、時間分解ヘテロダイン検出電子和周波発生 (TR-HD-ESFG) 分光法を新たに開発した。これまで、界面分子のダイナミクス解析には、上述のTR-HD-VSFGおよび時間分解電子和周波発生 (TR-ESFG) 分光法が用いられてきた。このうちTR-ESFGは界面における溶質分子の光励起過程の追跡ができる強力な手法である。しかし、定量的かつ直接的な情報を得ることができるヘテロダイン検出の導入は未達成であった。本研究では、世界で初めてTR-HD-ESFG分光測定を実現し、空気/水界面における代表的な色素であるマラカイトグリーンを対象に、時間分解電子 $\Delta\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル (ポンプ光によって誘起された二次非線形感受率の虚部の変化) を測定した。その結果、基底状態のブリーチに加え、励起状態に由来するバンドも明瞭に観測され、TR-HD-ESFG分光法が界面における超高速反応ダイナミクスの解明に向けた新たな強力なツールとなる可能性を示した。

今後の計画 HD-VSFG分光法を用いて酸化物/水界面、高分子薄膜/溶液界面、電極/電解質界面など、「埋もれた界面」の研究を推進する。また、TR-HD-VSFGを用いた水界面の超高速振動ダイナミクスの研究を継続するとともに、液体界面のダイナミクス追跡に向けた新しい界面選択的な時間分解分光法の開発を進める。

(C)一分子分光による研究

理研で開発した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研究を推進している。本年度はまず、タンパク質誘起蛍光増強 (PIFE) 法を利用してタンパク質・DNA相互作用を検出する新手法、PIFE-2D-FLCSの開発を行った (図3)。Cy3色素を標識したDNAと制限酵素BamHIの結合を2D-FLCSを用いて調べたところ、3つの蛍光寿命成分が検出された。これらを非結合DNA、BamHI-DNA複合体、および結合によって蛍光寿命が変化しない成分に帰属した。非結合DNAと複合体の相対比から結合解離定数が求められ、さらに各成分の自己相関関数の解析から拡散係数を決定することができた。これにより、本手法が細胞内等の生体環境下でタンパク質・DNA相互作用を研究するための有用な手段となる可能性が示された。次に、2D-FLCSの細胞内ダイナミクス計測への応用を試みた。HeLa細胞の細胞質に波長 $530\text{--}540\text{nm}$ の励起光を照射して観測される自家蛍光を対象として2D-FLCS解析を行った結果、蛍光寿命が異なる3つの成分が検出された。これらの成分は発光波長および拡散時間が異なっており、細胞内に存在する複数の発光性分子種が分離計測されたと考えられる。細胞内での拡散ダイナミクスは細胞内環境のプロープとして有用であり、本研究で開発したin-cell 2D FLCSの応用展開が期待される。

今後の計画 生体分子ダイナミクスの不均一性・階層性・協同性の問題や、酵素反応を始めとする非平衡ダイナミクスの問題に対して、2D-FLCSを用いた研究をさらに推進する。また最近開発した新たな手法であるIFCAの応用も進める。これらの研究を通して、2D-FLCS/IFCA法を広い一般性をもつ強力な一分子分光法に発展、確立させる。

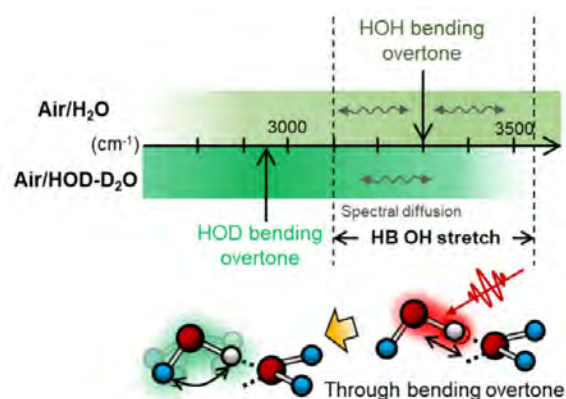


図2. 空気/水界面での水のOH伸縮振動の振動緩和過程の概念図。(J. Phys. Chem. Lett. 16, 1088-1094 (2025)より許可を得て転載)

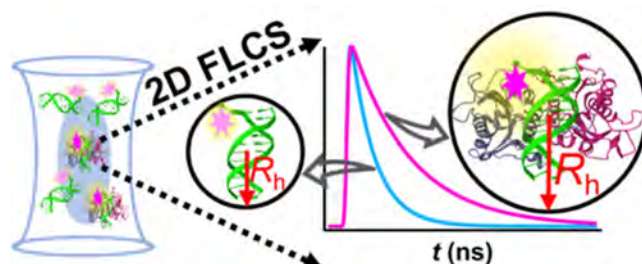


図3. PIFE-2D-FLCSの概念図。(J. Phys. Chem. B 129, 11729-11736 (2025)より許可を得て転載)

(3) 研究室メンバー

(2024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)

松崎 維信、Woongmo SUNG

(特別研究員)

Subhadip ROY、時田 司、

Garima BHUTANI、Jan-Hendrik

BORTER

(学振特別研究員)

矢木 智章

(国際プログラム・アソシエイト)

Sandeep YADAV

(研修生、理研ステュUDENTリサーチャー)

木下 絵里加

(客員主幹研究員)

山口 祥一、大澤 正久、竹内 佐年

Pratik SEN

(客員研究員)

細井 晴子、岩村 宗高、倉持 光、Anton

MYALITSIN、Ahmed MOHAMMED

(アシスタント)

加藤 智子

(4) 発表論文等

1. H. Watanabe, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Takanashi, H. Kuramochi, and T. Tahara, "Torsional structural relaxation caused by Pt-Pt bond formation in the photoexcited dimer of Pt(II) N⁺C⁻N complex in solution," **J. Phys. Chem. Lett.** 16, 406-414 (2025).
2. E. Kinoshita, W. Sung, S. Nihonyanagi, H. Okuyama, and T. Tahara, "Frequency-dependent vibrational relaxation time of OH stretch at the air/isotopically diluted water interface," **J. Phys. Chem. Lett.** 16, 1088-1094 (2025).
3. S. Yadav, K. Ishii, and T. Tahara, "Probing protein-DNA interactions with two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy utilizing protein-induced fluorescence enhancement," **J. Phys. Chem. B** 129, 11729-11736 (2025).
4. S. Roy, M. Ahmed, S. Nihonyanagi, and T. Tahara, "Time-resolved heterodyne-detected electronic sum frequency generation (TR-HD-ESFG) spectroscopy: A new approach to explore interfacial dynamics," **J. Chem. Phys.** 161, 174202/1-9 (2024).
5. B. Sarkar, K. Ishii, and T. Tahara, "Pulsed-interleaved-excitation two-dimensional fluorescence lifetime correlation spectroscopy," **J. Phys. Chem. B** 128, 4685-4695 (2024).

Supplementary



Photo of three research groups in Molecular Spectroscopy Laboratory (MSL)

Laboratory Homepage

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

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