

倉 持 光（准教授）（2020 年 4 月 1 日着任）

米田 勇祐（助教）

BADARAU, Adrian（インターンシップ）

落合 奎介（大学院生）

神谷 美穂（事務支援員）

A-1) 専門領域：物理化学，超高速分光，非線形分光，超短パルス発生

A-2) 研究課題：

- a) 新規超高速非線形分光法の開発と応用
- b) 単一分子レベルでの新規分光法の開発と応用
- c) 先端的超高速分光による凝縮相複雑分子の機能・構造・ダイナミクスの研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 凝縮相多原子分子の化学反応は多次元的に表現される複雑なポテンシャルエネルギー曲面（PES）上で進行する。近年我々が初めて報告した励起状態の共鳴 2 次元ラマン分光は、振動モード間のカップリングの観測を通じて励起状態 PES の性質に迫ることができる強力な手法である。しかし、その実験は困難を極め、応用は限定されていた。そこで我々は、遅延時間の高速掃引に基づく新しい励起状態選択的共鳴 2 次元インパルス誘導ラマン分光装置を構築することで、計測時間を劇的に短縮し、これまでに無い高い信号雑音比での 2 次元ラマンスペクトル測定を実現した。開発した装置を用いることで、一重項励起子分裂を示す典型分子である TIPS-pentacene の励起状態 2 次元ラマンスペクトルを取得し、電子励起状態における振動モード間のカップリングを明瞭に可視化することに成功した。
- b) 室温・溶液中にある分子の励起エネルギー揺らぎの観測を目的として、単一分子検出感度を有する励起発光分光装置の開発を行った。この手法では、広帯域極短パルス対を励起光として用い、パルス間の遅延時間を掃引しながら分子が発する蛍光を検出する。この信号をフーリエ解析することにより、蛍光励起スペクトルを得る。典型色素に対して得られた励起スペクトルは、バルク溶液に対して得られた蛍光励起スペクトルや吸収スペクトルと良い一致を示しており、広帯域極短パルスを用いた蛍光検出に基づくフーリエ分光によって励起スペクトルが得られることを実証した。また、得られた光子列の相関解析から単一分子検出感度が達成できていることが確認された。より高度な光子相関解析による励起スペクトルの時間揺らぎの可視化に向けた基盤技術確立した。
- c) 所内外の研究者と共同で、先端的な超高速分光法を用いた新規光機能性分子の励起状態ダイナミクスの研究を推進している。本年は、フェムト秒時間分解インパルス誘導ラマン分光法を用いることで、ペリレンビスイミドが表面に配位した半導体ナノ粒子において光励起直後に起こる超高速電荷移動を、構造学的知見を基に明らかにした。また、10 fs 時間分解吸収分光を用いることで、シクロオクタテトラエン（COT）で繋がれたペリレンビスイミドダイマーの励起状態において起こる超高速な symmetry-breaking charge separation（SBCS）を観測し、その機構を電荷分離状態のエネルギー準位の計算に基づき明らかにした。

B-1) 学術論文

H. KURAMOCHI, T. TSUTSUMI, K. SAITA, Z. WEI, M. OSAWA, P. KUMAR, L. LIU, S. TAKEUCHI, T. TAKETSUGU and T. TAHARA, “Ultrafast Raman Observation of the Perpendicular Intermediate Phantom State of Stilbene Photoisomerization,” *Nat. Chem.* **16**(1), 22–27 (2024). DOI: 10.1038/s41557-023-01397-6

R. KIMURA, Y. YONEDA, H. KURAMOCHI and S. SAITO, “Environment-Sensitive Fluorescence of COT-Fused Perylene Bisimide Based on Symmetry-Breaking Charge Separation,” *Photochem. Photobiol. Sci.* **22**, 2541–2552 (2023). DOI: 10.1007/s43630-023-00468-4

D. YOSHIOKA, Y. YONEDA, I. Y. CHANG, H. KURAMOCHI, K. HYEON-DEUK and Y. KOBAYASHI, “Quasi-Reversible Photoinduced Displacement of Aromatic Ligands from Semiconductor Nanocrystals,” *ACS Nano* **17**(12), 11309–11317 (2023). DOI: 10.1021/acsnano.2c12578

Y. YONEDA and H. KURAMOCHI, “Rapid-Scan Resonant Two-Dimensional Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy of Excited States,” *J. Phys. Chem. A* **127**(24), 5276–5286 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpca.3c02489

B-3) 総説, 著書

米田勇祐, 「先端的非線形分光によって明らかにする光化学系IIの複雑なダイナミクス」, *生物物理*, **63**(3), 171 (2023). DOI: 10.2142/biophys.63.171

B-4) 招待講演

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた複雑分子系の極限時間分解分光」, 自然科学研究機構先端光科学研究分野プロジェクト研究会「放射光の量子性・干渉性に基づく革新的計測手法の探索」, 岡崎, 2023年11月.

米田勇祐, 「先端的非線形分光を用いた電子-構造ダイナミクスの解明」, 第44回光化学若手の会, 淡路, 2023年6月.

H. KURAMOCHI, T. TSUTSUMI, K. SAITA, Z. WEI, M. OSAWA, P. KUMAR, L. LIU, S. TAKEUCHI, T. TAKETSUGU and T. TAHARA, “Catching the Phantom State of Photoisomerization,” Asian Spectroscopy Conference 2023, Niigata (Japan), September 2023.

Y. YONEDA, “Exploring complex reaction dynamics using multidimensional vibrational spectroscopy,” 38th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Fukuoka (Japan), June 2023.

B-6) 受賞, 表彰

米田勇祐, PCCP Prize (2024).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第22回時間分解振動分光学会国際会議 運営委員 (2022–2025).

第61回 (2023年) 日本生物物理学会年会実行委員 (2022–). (米田勇祐)

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省研究振興局学術調査官 (2023–2025).

理科教育活動

出前授業「超短パルスレーザー光で観る分子の世界」愛知県立岡崎北高等学校 (2023).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2022年5月–2024年4月.

B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(開拓), 「揺らぐ単一光応答性タンパク質の超高速分光」, 倉持 光 (2021年度–2023年度).

科研費基盤研究(B), 「先端のコヒーレント振動分光による反応性ポテンシャルエネルギー曲面形状の実験的探究」, 倉持 光 (2021年度–2023年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究), 「室温・溶液中における単一分子の極限時間分解分光」, 倉持 光 (2021年度–2023年度).

科研費若手研究, 「蛍光検出振動分光によるタンパク質発色団構造揺らぎダイナミクスの解明」, 米田勇祐 (2022年度–2023年度).

自然科学研究機構 OPEN MIX LAB (OML) 公募研究プログラム(若手支援型), 「先端の単一分子分光による光合成保護機能の進化戦略の解明」, 米田勇祐 (2023年度).

C) 研究活動の課題と展望

我々は先端的な超高速分光法を用いることで, 凝縮相分子の機能・構造・ダイナミクスの解明に取り組んでいる。特に, (アンサンブル平均を観る) バルク溶液・固体に対する先端的な超高速分光法と, 新たに開発を進めている室温・溶液中の単一分子レベルでの各種分光法を相補的に用いることで, 複雑分子系の反応ダイナミクス研究に新たな途を拓くことを目指している。最近, 我々は単一分子検出感度による励起発光分光を実現したが, 今後は本手法をさらに発展させることで, マイクロ～ミリ秒スケールで起こる励起スペクトル揺らぎの可視化を実現する。光合成系をはじめとする光応答性タンパク質に応用し, これらタンパク質の色素(発色団)分子の電子状態が, タンパク質特有の遅い自発的構造揺らぎといかに関連しているのか紐解く。さらに, 単一分子レベルでの振動分光法, ポンプ・プローブ分光法の開発に取り組み, 電子状態・局所構造・超高速反応ダイナミクスの観点から, 揺らぎが光応答性タンパク質の光–エネルギー変換に果たす役割の本質的理解を目指す。