

田 原 太 平 (助教授) *)

A-1) 専門領域：分子分光、光化学

A-2) 研究課題：

- a) ピコ秒時間分解振動分光による光化学短寿命種の研究
- b) フェムト秒時間分解蛍光・吸収分光による光化学ダイナミクスの研究
- c) 極短フェムト秒光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動の実時間観測
- d) 時間分解分光法における実験手法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水和電子の電子吸収に共鳴させてラマンスペクトルを測定すると電子周りの局所水和構造の振動スペクトルが測定できることをわれわれは初めて見だし報告した。さらに、観測された溶媒和水分子のOH伸縮振動とOH変角振動のラマン強度の励起波長依存性を調べ、この共鳴効果が溶媒和電子の $s \rightarrow p$ 遷移にもとづく共鳴であることを明らかにした。また、偏光測定を行い、溶媒和した水分子のラマン線の偏光解消度がゼロでないことを見いだした。これは共鳴する溶媒和電子の p 状態の3つの副準位(p_x, p_y, p_z)がラマン光学過程の時間スケール(2~3 fs)では等価でなく、縮重していないことを意味している。長く理論的に予想されながらも実験的には確認されていなかった、 p 状態の非縮重性を示す初めてのデータを得た。
- b) 蛍光顕微鏡による細胞構造の研究において最も重要なプローブタンパクである、緑蛍光タンパク (Green Fluorescent Protein, GFP) の発色団分子の超高速緩和ダイナミクスを研究した。この発色団分子は、タンパク中では高い収率で蛍光を発するが、溶液中では蛍光収率がきわめて低く、高速の無輻射緩和過程が存在することが示唆されている。中性型、アニオン型の両方について蛍光ダイナミクスをフェムト秒時間分解測定したところ、いずれにおいても、数ピコ秒以内で非単一指数関数的減衰する蛍光時間挙動が観測された。またこの減衰の速度は溶媒粘度に対して極めてわずかな依存性しか示さないことがわかった。これらを、hula-twist型の異性化と分子内振動再分配による緩和モデルによって議論した。
- c1) 非同軸光パラメトリック増幅(NOPA)を用いた超高時間分解2色波長可変ポンププローブ分光によって、超高速反応する電子励起状態分子の振動コヒーレンス(核波束運動)の観測を行った。分子内プロトン移動する10-ヒドロキシベンゾキノリン分子では、反応後の互変異性体からの誘導放出信号に振動コヒーレンスが観測され、この超高速プロトン移動反応はコヒーレンスを保ったまま進行することが明らかになった。さらに汎関数法による理論計算の結果をもとに、観測された振動コヒーレンスの振動の帰属をおこなった。
- c2) われわれが開発した時間領域時間分解ラマン分光法(TR-ISRS分光)を用いて、1,1'-ビナフチルの電子励起状態における構造緩和の研究を行った。光励起後200 psにラマン測定を時間領域で行い、電子励起一重項状態の低波数(テラヘルツ)領域のラマンスペクトルを得た。結晶の低波数ラマンスペクトルとの比較から、光励起直後に起こる過渡吸収の大きな変化は、 S_1 状態の2つのナフチル環の二面角変化に起因するものであると結論した。
- d) 共焦点顕微鏡とフェムト秒時間分解蛍光分光法を組み合わせ、サブミクロンの空間分解能とフェムト秒の時間分解能を有するフェムト秒時間分解蛍光顕微鏡を初めて実現した。

B-1) 学術論文

M. MIZUNO and T. TAHARA, “Observation of Resonance Hyper-Raman Scattering from *all-trans* Retinal,” *J. Phys. Chem. A* **106**, 3599–3604 (2002).

T. FUJINO, S. Yu ARZHANTSEV and T. TAHARA, “Femtosecond/picosecond Time-Resolved Spectroscopy of *trans*-Azobenzene: Isomerization Mechanism following $S_2(\pi\pi^*) \leftarrow S_0$ Photoexcitation,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 1031–1040 (2002).

D. MANDAL, T. TAHARA, N. W. WEBBER and S. R. MEECH, “Ultrafast Fluorescence of the Chromophore of the Green Fluorescent Protein in Alcohol Solutions,” *Chem. Phys. Lett.* **358**, 495–501 (2002).

D. MANDAL, S. SOHBAN, T. TAHARA and K. BHATTACHARYA, “Femtosecond Study of Solvation Dynamics of DCM in Micelles,” *Chem. Phys. Lett.* **359**, 77–82 (2002).

S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and T. TAHARA, “Excited-State Vibrational Coherence of Solution-Phase Molecules Observed in the Third-Order Optical Process using Extremely Short Pulses,” *RIKEN REVIEW* **49**, 28–32 (2002).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. TAHARA, S. TAKEUCHI, S. FUJIYOSHI and S. MATSUO, “Coherence, Relaxation and Reaction of Solution-Phase Molecules Studied by Femtosecond Nonlinear Spectroscopy: Vibrational Coherence Observed in the Third-Order Optical Process,” Proceedings of SPIE Vol. 4752 “ICONO 2001: Ultrafast Phenomena and Strong Laser Fields,” 4752-10 (2002).

B-4) 招待講演

T. TAHARA, “Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons,” Gordon Conference on “Radiation Chemistry,” Waterville, Maine (U. S. A.), June 2002.

T. TAHARA, “Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water,” NIST, Gaithersburg (U. S. A.), July 2002.

T. TAHARA, “Time-Resolved Resonance Raman Scattering from Solvated Electrons in Water,” Joint German-Japanese seminar “Dynamics of elementary excitations in condensed molecular systems and at interfaces,” Hayama (Japan), September 2002.

田原 太平, 「凝縮相分子のフェムト秒光化学ダイナミクスとコヒーレンス」, レーザー学会学術講演会第22回年次大会, 大阪, 2002年1月.

田原 太平, 「凝縮相励起状態分子の振動コヒーレンスの実時間観測」, 日本化学会春季年会特別企画「フェムト秒ダイナミクスと量子制御」, 東京, 2002年3月.

田原 太平, 「凝縮相分子の超高速反応と振動コヒーレンス」, 理研シンポジウム第4回コヒーレント科学「凝縮系のコヒーレンス」, 和光, 2002年4月.

田原 太平, 「時間分解分光と凝縮相ダイナミクス」, 2002年分子構造総合討論会, 神戸, 2002年10月.

田原 太平, 「極性溶媒中の分子ダイナミクス: 時間分解分光による研究」, 科学研究費補助金基盤研究(C)企画調査「イオン液体の化学」, 2002年11月.

田原 太平, 「フェムト秒蛍光分光による超高速分子ダイナミクスの観測とその微小空間への展開」, 理研シンポジウム第1回モレキュラーアンサンブル, 和光, 2002年12月.

田原 太平, 「ピコ秒・フェムト秒領域の凝縮相分子ダイナミクス」, 分光学会顕微分光部会「非線形顕微分光法の生物学への応用」, 東京, 2002年12月.

竹内佐年,「反応する電子励起状態分子の極限高速吸収分光～10 fsパルスをもちいたコヒーレント核運動の実時間観測～」, 東京大学物性研究所先端分光部門セミナー, 柏, 2002年11月.

B-5) 受賞、表彰

田原太平, 光科学技術研究振興財団研究表彰 (1995).

田原太平, 分子科学研究奨励森野基金 (2000).

田原太平, TRVS Outstanding Young Researcher Award (2001).

水野 操, TRVS Outstanding Poster Award (2001).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事 (1999-2001).

分子科学研究会幹事 (2002-).

分子総合討論会運営委員会委員 (2002-).

学会の組織委員

第9回放射光学会年会プログラム委員 (1995).

分子構造総合討論会プログラム委員 (1997).

分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」主催者 (2000).

分子研ミニシンポジウム「分子科学の未来展望: 時間分解振動分光(Future Aspect of Molecular Science: Mini-Symposium on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy)」オーガナイザー (2000).

分子研ミニシンポジウム「光プロトン移動反応—7-アザインドールを中心として」主催者 (2001).

The Tenth International Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Local Organize Committee (2001).

B-7) 他大学での講義、客員

理化学研究所主任研究員併任, 2001年4月1日-2002年3月31日.

C) 研究活動の課題と展望

極限的分子分光実験により, 凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには, 分子の電子状態・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と散逸を総合的に理解しなければならない。これを念頭におき, 様々な線形・非線形分光手法を駆使し, また独自の方法論を開発し, 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すすめる。超高速分光法をベースとして, 今後さらに①極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御, ②分子の電子状態および振動状態に対するフェムト～ミリ秒時間分解分光による生体系を含む凝縮相複雑系のダイナミクスの解明, ③時間分解線形／非線形分光による界面をはじめとする不均一複雑系の極微ダイナミクスの研究, の3つを中心に研究を展開する。

※)2002年4月1日理化学研究所分子分光研究室主任研究員