

## 倉持 光 (准教授) (2020年4月1日着任)

米田 勇祐 (助教)

伊藤 敦子 (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) 先端的超高速分光による機能性複雑分子の構造・ダイナミクスの解明
- b) 極短パルス光を用いた時間領域表面増強ラマン分光法の開発
- c) 反応性ポテンシャルエネルギー曲面上における波束の伝搬過程の可視化

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 先端的な超高速分光法を駆使する事で機能性複雑分子の構造・ダイナミクスを明らかにし、その機能発現を担う精緻な分子機構の解明に取り組んでいる。本年度はまず、光照射によって分極スイッチング（極性-非極性変換）を示す原子価異性錯体結晶の超高速ダイナミクスについて報告した。近年報告された [CrCo] 二核錯体は、可視光照射により結晶レベルで分極スイッチングを起こすことから分子性デバイス材料として注目を集めている。しかし、その機構の詳細は明らかではなく、より高速かつ効率の高い分極スイッチング材料の創製のために励起状態ダイナミクスに関する情報が望まれていた。そこで我々は 10 fs 時間分解能でのポンプ-プローブ分光測定を行い、[CrCo] 二核錯体結晶の励起状態ダイナミクスを調べた。その結果、光誘起分極スイッチングがわずか 280 fs で完了する超高速過程であり、準安定状態を利用した分極スイッチングとしては世界最速であることを明らかにした。さらに、結晶の格子振動がこの過程において重要な役割を果たしている可能性を見いだした。この他にも、近年注目を集める励起状態芳香族性に基づく新規分子材料系の励起状態構造ダイナミクスなどについても報告した。
- b) 表面増強ラマン分光 (SERS) は元来微弱なラマン散乱を高い感度で検出することを可能にするため、物質科学や生命科学など、広範な分野において活用されてきた。この SERS をさらに超短パルスを用いた非線形ラマン分光法と組み合わせることができれば、単一分子レベルでの構造ダイナミクス観測やプラズモン誘起化学反応の実時間追跡が可能であり、その発展が期待されている。しかし、超短パルスを用いた SERS 測定は技術的な困難によりこれまでほとんど未開拓であった。今回我々はサブ 8 fs パルスを用いた時間領域ラマン分光による金ナノ粒子上の吸着分子の SERS 測定に取り組み、適切な試料・共鳴条件、入射光強度を選択することで、 $10^5$ - $10^6$  程の信号増強を得る事に成功した。この時間領域 SERS 測定はフェムト秒反応開始光を先に照射する事によって容易に時間分解測定へと発展可能である。すなわち、本研究によりフェムト秒時間分解 SERS への基盤が確立された。
- c) 化学反応において分子が多くの自由度からなる多次元ポテンシャルエネルギー曲面上をどのように伝播し、どのようにして反応生成物が生まれるのかは自明ではない。このようなポテンシャルエネルギー曲面上での分子の振る舞い、すなわち波束の伝播過程を明らかにすることは化学反応を理解する本質であるが、既存の時間分解分光法から得られる情報は限られている。本研究課題ではこうした反応性ポテンシャルエネルギー曲面上における核波束の伝播過程を可視化するべく、電子励起状態に対して 2 次元電子分光を行う、“過渡 2 次元電子分光法”の開発とその応用に取り組んでいる。サブ 8 fs パルスを用いた過渡 2 次元電子分光装置を開発し、モデル光化学反応系などから有意なデータが得られつつある。

B-1) 学術論文

**R. KIMURA, H. KURAMOCHI, P. LIU, T. YAMAKADO, A. OSUKA, T. TAHARA and S. SAITO**, “Flapping Peryleneimide as a Fluorogenic Dye with High Photostability and Strong Visible-Light Absorption,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 16430–16435 (2020). doi: 10.1002/anie.202006198

**H. KURAMOCHI, G. AOYAMA, H. OKAJIMA, A. SAKAMOTO, S. KANEGAWA, O. SATO, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, “Femtosecond Polarization Switching in the Crystal of a [CrCo] Dinuclear Complex,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 15865–15869 (2020). (Selected as a HOT paper) doi: 10.1002/ange.202004583

**R. KOTANI, L. LIU, P. KUMAR, H. KURAMOCHI, T. TAHARA, P. LIU, A. OSUKA, P. B. KARADAKOV and S. SAITO**, “Controlling the  $S_1$  Energy Profile by Tuning Excited-State Aromaticity,” *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 14985–14992 (2020). doi: 10.1021/jacs.0c05611

**K. KOJIMA, R. KURIHARA, M. SAKAMOTO, T. TAKANASHI, H. KURAMOCHI, X. M. ZHANG, H. BITO, T. TAHARA and Y. SUDO**, “Comparative Studies of the Fluorescence Properties of Microbial Rhodopsins: Spontaneous Emission Versus Photointermediate Fluorescence,” *J. Phys. Chem. B* **124**, 7361–7367 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06560

**P. KUMAR, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, “Time-Domain Observation of Surface-Enhanced Coherent Raman Scattering with  $10^5$ – $10^6$  Enhancement,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 6305–6311 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c01411

**M. IWAMURA, A. FUKUI, K. NOZAKI, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI and T. TAHARA**, “Coherent Vibration and Femtosecond Dynamics of the Platinum Complex Oligomers upon Intermolecular Bond Formation in the Excited State,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 23154–23161 (2020). doi: 10.1002/anie.202011813

B-4) 招待講演

倉持 光, 「超高速ラマン分光で観る光受容タンパク質におけるプロトン移動ダイナミクス」, TIA 連携プログラム探索事業「かけはし」量子反応シンポジウム, 東京理科大学, 野田, 2020年3月.

倉持 光, 「極短パルスを用いた反応分子の実時間構造追跡」, 第5回“光”機到来! Q コロキウム, オンライン開催, 2020年6月.

**H. KURAMOCHI**, “Mapping Ultrafast Chemical Reaction Dynamics with Femtosecond Time-Resolved Time-Domain Raman Spectroscopy,” Department Seminar, Fritz Haber Institute, online, 2020年9月.

倉持 光, 「極短パルス光で迫る複雑分子系の反応ダイナミクス」, 日本分光学会年次講演会「分光夢シンポジウム」, オンライン開催, 2020年10月.

**H. KURAMOCHI**, “Fifth-Order Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy for Visualizing Vibrational Coupling in Reactive Excited States,” The 7<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2019), online, 2020年12月.

B-6) 受賞, 表彰

倉持 光, 第13回井上リサーチアワード (2021).

倉持 光, 第13回分子科学会奨励賞 (2020).

倉持 光, 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2020).

倉持 光, 分子科学研究奨励森野基金 (2020).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

第8回アジア分光学会国際会議 (8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference, ASC2021) 運営委員 (2020–2021).

B-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科, 「構造物性科学」, 2020年12月1日–4日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究, 「極限的電子分光法の開発による反応研究の革新」, 倉持 光 (2017年–2021年).

C) 研究活動の課題と展望

これまでに凝縮相分子の反応ダイナミクスは様々な時間分解分光法を用いて詳細に研究されてきたが, これらの研究は全て大多数の分子からなるアンサンブルの“平均像”を観てきた。一方, タンパク質などにおいて顕著であるように, 凝縮相において分子の置かれている環境やその構造は常に揺らいでおり, それは個々の分子の性質・反応性に多大な影響を与える。そのため, こうした揺動する分子の“個性”を反映した一つの分子本来の反応性を明らかにし, その多様性の起源を解明することは複雑分子系の化学反応の機構を最も基礎的なレベルで理解するために必須である。そこで, 今後は分子一つ一つの個性を反映した反応ダイナミクスとその変遷(揺らぎ)を直接観測することができる新しい超高速分光法の開発とその応用に取り組む。特に, タンパク質のような巨大生体分子を対象とし, これらの系に特有な大きな構造揺らぎの元で内包分子の反応性がどのように制御されるのか, 実験的に解明する。