

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) 超高速ラマン分光による機能性複雑分子の構造・ダイナミクスの研究
- b) 極限時間分解分光計測のための先端光源開発
- c) 電子状態間遷移を生き残る振動コヒーレンスの起源の解明

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こと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。今年度は蛍光タンパク質の発光特性を決定づけるフェムト秒構造ダイナミクスについて報告した。LSSmOrange はオレンジ色の蛍光を発する，マルチカラーバイオイメージングに広く用いられる蛍光タンパク質である。LSSmOrange の蛍光は発色団が励起状態で起こす超高速プロトン移動反応に由来するが，そのダイナミクスは複数の時定数を含むなど極めて複雑であり，より高い機能を有する蛍光タンパク質創製のためにその機構の解明が望まれていた。我々は時間分解インパルス誘導ラマン分光法を用いフェムト秒スケールで起こる構造変化を追跡し，この複数の時定数が *trans* と *cis*，2つの異なる発色団の異性体に由来することを突き止め，この構造異性によってプロトン移動の速度が一桁も異なることを明らかにした。得られた知見はより明るい蛍光タンパク質のデザインに重要な指針を与えると期待される。
- b) 化学反応の本質的な理解には，反応に伴う分子の電子状態や構造の変化を可能な限り高い時間分解能をもって時々刻々観測することが必要とされる。我々は独自の極短パルス光源を開発し，これに基づく先端的な超高速分光・非線形分光法を駆使することで，従来の方法論では得られない化学反応の描像に迫ろうとしている。本年度は，極限的な時間分解能による超高速分光・非線形分光計測を実現するための，広帯域波長可変極短パルス光源の開発に取り組んだ。Yb レーザー再生増幅器をベースとし，自己位相変調，光パラメトリック増幅など，様々な非線形光学過程を用いる事で紫外～近赤外領域（300–1400 nm）において波長可変なサブ 10 fs パルス光の発生に成功した。また，最短パルスとして近紫外–近赤外領域に渡るサブ 2 サイクル（~4.5 fs）パルスを得た。今回開発した広帯域波長可変極短パルス光源を用いることで，今後多様な分子系の超高速ダイナミクスやコヒーレント現象の観測と解明が可能になると期待される。
- c) 近年，視覚の初期過程をはじめとする様々な超高速光化学過程が，その前後で特定の分子振動の位相が保たれるコヒーレントな過程であることが提案されている。これら電子状態間遷移を生き残る振動コヒーレンスは，円錐公差を形成する振動モードなどに関する重要な知見を与えうることから大きな注目を集めるが，その真偽は明らかではない。我々は，振動コヒーレントな過程であると提案されている一重項励起子分裂過程に着目し，その実験的な検証に取り組んだ。TIPS-pentacene 薄膜の 10 fs 時間分解ポンプ–プローブ測定を行ったところ，80 fs で起こる一重項励起子分裂，さらに一重項励起子分裂により生じる三重項状態に由来すると思われる振動コヒーレンスが観測され，一重

項励起子分裂過程が振動コヒーレントな過程であることが示唆された。この観測をより詳細に検証すべく、三重項状態生成過程を選択的に追跡するフェムト秒時間分解振動分光測定を進めている。

B-1) 学術論文

P. KUMAR, E. FRON, H. HOSOI, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, H. MIZUNO and T. TAHARA, “Excited-State Proton Transfer Dynamics in LSSmOrange Studied by Time-Resolved Impulsive Stimulated Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.* **12**(31), 7466–7473 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c01653

W. KIM, S. TAHARA, H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, T. KIM, T. TAHARA and D. KIM, “Mode-Specific Vibrational Analysis of Exciton Delocalization and Structural Dynamics in Conjugated Oligomers,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **60**(31), 16999–17008 (2021). DOI: 10.1002/anie.202102168

H. KURAMOCHI, S. TAKEUCHI, H. KAMIKUBO, M. KATAOKA and T. TAHARA, “Skeletal Structure of the Chromophore of Photoactive Yellow Protein in the Excited State Investigated by Ultraviolet Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. B* **125**(23), 6154–6161 (2021). DOI: 10.1021/acs.jpcb.1c02828

C.-F. CHANG, H. KURAMOCHI, M. SINGH, R. ABE-YOSHIZUMI, T. TSUKUDA, H. KANDORI and T. TAHARA, “A Unified View on Varied Ultrafast Dynamics of the Primary Process in Microbial Rhodopsins,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **61**(2), e202111930 (9 pages) (2022). DOI: 10.1002/anie.202111930

B-3) 総説、著書

H. KURAMOCHI and T. TAHARA, “Tracking Ultrafast Structural Dynamics by Time-Domain Raman Spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.* **143**(26), 9699–9717 (2021). DOI: 10.1021/jacs.1c02545

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた極限分光計測による複雑分子系のフェムト秒構造化学研究」, *Mol. Sci.* **15**, A0117 (12 pages) (2021).

倉持 光, 竹内佐年, 岩村宗高, 田原太平, 「フェムト秒時間分解インパルス誘導ラマン分光による光誘起結合生成ダイナミクスの実時間構造追跡」, *光学*, **51**(1), 8–14 (2022).

B-4) 招待講演

倉持 光, 「数サイクルパルスで観る機能性複雑分子の超高速電子・構造ダイナミクス」, 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス (M&BE) 分科会新分野開拓研究会 2021 「有機材料・デバイス中のダイナミクスを探る計測技術の最前線」, オンライン開催, 2021 年 9 月.

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた極限分光計測による複雑分子系のフェムト秒構造化学研究」, 第 15 回分子科学討論会, オンライン開催, 2021 年 9 月.

倉持 光, 「Mapping Structural Dynamics in Photochemistry with Ultrafast Nonlinear Spectroscopy」, 日本化学会第 102 春季年会 (2022) Asian International Symposium—Photochemistry—, オンライン開催, 2022 年 3 月.

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 (8th Asian Spectroscopy Conference, ASC2022) 運営委員 (2020–2022).

B-8) 大学での講義, 客員

城西大学化学科,「化学科コロキウム」, 2021年 7月 28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).

科学技術振興機構創発的研究支援事業,「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–2028年).

科研費基盤研究(B),「先端的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–2024年).

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–2024年).

科研費研究活動スタート支援,「過渡2次元赤外分光による光合成励起・電子移動経路マッピング」, 米田勇祐 (2021年–2023年).

C) 研究活動の課題と展望

凝縮相において分子の置かれる環境やその構造は熱的に揺らいでおり, それは個々の分子の性質・反応性に多大な影響を与えている。こうした揺動する分子の一つ一つの個性を反映した, 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。これに対し, 我々は単一分子検出感度を有する新しい超高速分光法と, それを実現するための新規極短パルス光源の開発に取り組んでおり, 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を目指している。特に, タンパク質などの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。