

## 倉持 光 (准教授) (2020年4月1日～2025年3月31日)\*)

米田 勇祐 (助教)  
古賀 雅史 (特任助教)  
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電子・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) 室温・溶液中にあるタンパク質などの巨大分子における遅い構造揺らぎに伴う励起エネルギー揺らぎの観測を目的として、新たに蛍光励起相関分光法 (Fluorescence excitation correlation spectroscopy: FECS) を開発した。この手法では、広帯域の極短パルスを対にして励起光とし、二つのパルス間の遅延時間を掃引しながら、単一分子レベルで蛍光を検出し、蛍光相関分光を行う。パルス間の遅延時間の関数として得られる規格化されていない蛍光自己相関関数をフーリエ解析することで、励起エネルギー分解された自己相関関数が得られることを、典型色素溶液を対象として実証した。このデータからは、マイクロ秒～ミリ秒スケールで励起周波数が自発的にどのように変化するか、すなわち光反応などではない熱反応や平衡過程などの非同期過程によってどのように変化するかを明らかにすることが可能であり、タンパク質などの自発的な構造揺らぎに伴う励起エネルギー揺らぎの観測と解明に応用できる可能性を示している。
- b) 我々が最近開発した蛍光励起相関分光法 (FECS) は励起エネルギーの自発的な揺らぎを観測することができる強力な手法であるが、得られる情報は自己相関関数に限られている。複雑系で平衡状態にあるサブアンサンブル間のスペクトル交換を観測・解明するには、相互相関の取得が重要となる。そこで、我々は FECS をさらに発展させることで、マイクロ～ミリ秒スケールにおける異なるスペクトル間の相互相関を明らかにする 2 次元蛍光励起相関分光法 (2D-FECS) の開発を進めた。この方法は、速い励起エネルギー揺らぎやスペクトル拡散・交換を観測するために用いられるコヒーレント 2 次元電子分光法 (2D-ES) とコンセプトを共有しつつも、2D-ES では観測が困難な、電子励起状態の寿命を超える時間スケールでのダイナミクスの観測が可能な強力な手法である。典型色素溶液や量子ドットを用いた原理検証実験に成功しており、今後光応答性タンパク質などへと応用展開するべく、更なる感度向上に取り組んでいる。
- c) 電子基底状態において芳香族性を持たない分子が電子励起状態において芳香族性を発現する「励起状態芳香族性」が近年、基礎・応用の両面で注目を集めている。特に、励起状態芳香族性の発現に伴う分子構造の変化を駆動力とする光機能性分子材料の開発が盛んに行われているが、この構造変形過程が実時間観測された例はない。我々は、所外研究者と共同し、励起状態芳香族性を示す典型分子 FLAP に対しフェムト秒時間分解ラマン分光を行い、フェムト～ピコ秒の時間スケールで起こる構造ダイナミクスの観測を行った。その結果、芳香族性の発現によって、数ピ

コ秒で分子が曲がった V 字形から平面形状へと変化する構造ダイナミクスを実時間で捉えることに成功した。また、その過程において、振動モード間の共鳴 (Fermi resonance) が過渡的に起こるという興味深い現象も明らかにした。これらの結果は、励起状態芳香族性に基づく新規機能性分子材料の設計において、新たな構造学的指針を与えるものである。

#### B-1) 学術論文

**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<sup>+</sup>C<sup>-</sup>N Complex in Solution,” *J. Phys. Chem. Lett.* **16(1)**, 406–414 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c03170

**K. SUGA, K. OCHIAI, Y. YONEDA, H. KURAMOCHI and S. SAITO**, “An Energy-Tunable Dual Emission Mechanism of the Hybridized Local and Charge Transfer (HLCT) and the Excited State Conjugation Enhancement (ESCE),” *Chem. –Eur. J.* **31(18)**, e202404376 (2024). DOI: 10.1002/chem.202404376

**D. H. KANG, M. KOGA, N. HALDAR and D. M. NEUMARK**, “Dynamics of Photoexcited 5-bromouracil and 5-Bromo-2'-deoxyuridine Studied by Extreme Ultraviolet Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy in Liquid Flat Jets,” *Chem. Sci.* **15(41)**, 17245–17255 (2024). DOI: 10.1039/D4SC03920C

**Y. YONEDA and H. KURAMOCHI**, “Room-Temperature Solution Fluorescence Excitation Correlation Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. Lett.* **15(33)**, 8533–8539 (2024). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.4c01798

**M. KOGA, D. H. KANG, Z. N. HEIM, P. MEYER, B. A. ERICKSON, N. HALDAR, N. BARADARAN, M. HAVENITH and D. M. NEUMARK**, “Extreme Ultraviolet Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Adenine, Adenosine and Adenosine Monophosphate in a Liquid Flat Jet,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26(17)**, 13106–13117 (2024). DOI: 10.1039/D4CP00856A

#### 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超高速コヒーレント振動分光」, レーザー学会学術講演会第 45 回年次大会, 広島, 2025 年 1 月.

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた複雑系の超高速コヒーレント振動分光」, 京都大学理学部化学教室セミナー, 京都, 2024 年 12 月.

倉持 光, 「数サイクルパルスで観る複雑分子系の超高速化学反応ダイナミクス」, 計算・分光・情報・合成が拓く分子設計の最前線, 筑波, 2024 年 11 月.

倉持 光, 「Unraveling ultrafast chemical reaction dynamics through vibrational coherence」, 令和 6 年度化学系学協会東北大会, 秋田, 2024 年 9 月.

倉持 光, 「数サイクルパルスを用いた超高速非線形分光で観る光化学反応のダイナミクス」, 2024 年光化学討論会, 福岡, 2024 年 9 月.

倉持 光, 「有機化学者のための超高速分光・非線形分光の基礎と最先端」, 第 55 回構造有機化学若手の会夏の学校, 大阪府池田市, 2024 年 7 月.

**H. KURAMOCHI**, “Unraveling chemical reaction dynamics with ultrafast time-domain vibrational spectroscopy using few-cycle pulses,” Department Seminar at Yonsei University, Seoul (Korea), February 2025.

**H. KURAMOCHI**, “Unraveling Ultrafast Chemical Reaction Dynamics of Condensed-Phase Complex Molecular Systems through Vibrational Coherence,” G-LAMP symposium, Cheongju (Korea), February 2025.

**Y. YONEDA**, “Chemical dynamics in condensed phases observed by ultrafast time-domain vibrational spectroscopy,” Asian Conference on Ultrafast Phenomena 2025, Taipei (Taiwan), January 2025.

**Y. YONEDA**, “Exploration of excited state dynamics using time-domain vibrational spectroscopy,” Oktoberfest of Chemical Physics, Okazaki, October 2024.

**H. KURAMOCHI**, “Tracking non-equilibrium excited-state dynamics with ultrafast time-domain vibrational spectroscopy,” 39<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Shizuoka, June 2024.

#### B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

分子科学会運営委員 (2024–2026).

学会の組織委員等

第 22 回時間分解振動分光学国際会議 運営委員 (2022–2025).

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

講師「第 44 回数理解の翼夏季セミナー」NPO 法人数理解の翼 (2024).

#### 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–2027 年 3 月.

京都大学大学院理学研究科, 非常勤講師, 「超高速分光・非線形分光の基礎から最先端まで」, 2024 年 10 月–2025 年 3 月.

#### B-10) 競争的資金

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–2027 年度).

科研費基盤研究 (A), 「単一分子超高速分光による動的な生体光エネルギー変換機構の探究」 (代表者: 倉持 光), 米田勇祐 (研究分担者) (2024 年度–2026 年度).

科研費基盤研究 (B), 「新規多次元振動分光による反応ポテンシャル特異点の探究」, 米田勇祐 (2024 年度–2026 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駆使し, 凝縮相複雑分子系の機能・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と, 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, 凝縮相複雑分子系の反応ダイナミクスの研究に新たな途を拓くことを目指している。最近, 我々は励起エネルギーの自発的揺らぎを観測する蛍光励起相関分光を開発したが, 今後は本手法をさらに発展させた 2 次元蛍光励起相関分光法の開発とその応用を推進する。これにより, 光合成系をはじめとする光応答性タンパク質におけるマイクロ~ミリ秒スケールでのサブアンサンブル間のスペクトル交換を可視化し,

これらタンパク質の光反応を駆動する発色団分子の電子状態が、遅い自発的構造揺らぎによってどのように制御されているのか観測・解明する。さらに、この手法をポンプ・プローブ法と融合させることで、反応ダイナミクスの揺らぎの計測へと展開する。バルクな系に対する先端的な超高速分光においても、新奇光機能性分子や光合成タンパク質など、多様な系から有意な成果が得られつつあり、今後もその応用をさらに強力に推進していく。

\*) 2025年4月1日大阪大学大学院基礎工学研究科教授