

先端分光計測法の開発と応用による複雑分子系の研究

(理研) ○田原 太平

Study of Complex Molecular Systems by Development and Application of Advance Molecular Spectroscopy (RIKEN) ○Tahei Tahara

Spectroscopy is the "eye" of modern science, and it plays essential roles in a variety of research fields covering physics, chemistry, biology, and engineering. We have been developing and utilizing advanced spectroscopic methods to elucidate the properties and dynamics of molecular systems in the condensed phase. In particular, we have developed new types of ultrafast spectroscopy, interface-selective nonlinear spectroscopy, and single-molecule spectroscopy for observing fundamental phenomena of complex molecular systems such as protein/DNA/RNA and molecular assemblies, and liquid interfaces. In this presentation, I will overview the highlights of our research using new spectroscopies that we developed and discuss future directions.

Keywords : Ultrafast Spectroscopy; Nonlinear Spectroscopy; Single Molecule Spectroscopy; Structural Dynamics; Interface

分光計測は現代の科学の“目”であり、物理、化学、生物学、工学にわたる広範な分野で重要な役割を果たしている。我々は新しい分光法を開発することでこれまでできなかった観測を実現し、凝縮相における複雑分子系の本質的な性質を明らかにするために研究を行ってきた。特に、超高速分光、界面非線形分光、一分子分光の新しい計測法を開発し、それらを駆使して以下に述べる研究を行ってきた。

1. フェムト秒時間分解ラマン分光の開発と拡張による超高速反応の研究

伝統的なラマン分光では物質に光を照射してその非弾性散乱（ラマン散乱）を観測して振動スペクトルを得る。一方、分子の振動周期より短いフェムト秒パルスで光励起に用いると、インパルス誘導ラマン過程によってコヒーレントな核運動を分子に誘起し、分子振動を分光信号の時間的变化として観測できる。我々はこの時間領域ラマン分光を利用するとフェムト秒で反応する分子の超高速変化を追跡できることを示し、時間領域ラマン分光によるフェムト秒構造ダイナミクス研究を可能にした。さらに、この時間分解インパルス誘導ラマン分光法（TR-ISRS）に 10 フェムト秒以下の極短パルスを用いて、0～3000 cm^{-1} の全振動領域でのフェムト秒時間分解ラマン分光測定を実現し、光受容蛋白質や分子集合体など複雑分子系の超高速過程を明らかにしたり。また、時間領域ラマン分光と相補的な、振動数領域の誘導ラマン過程を利用するフェムト秒誘導ラマン分光（FSRS）を紫外領域へ拡張し、シストランス異性化反応の途中に現れるねじれ形の電子励起状態（ファントム状態）のラマンスペクトルの観測に成功して、その構造を同定した²⁾。

2. 光位相を検出する界面選択的非線形分光の開発による液体界面の研究

界面は自然界や工業的に重要な多くの分子現象が起きる場であるが、界面、特に液体界面の分子レベルの理解は遅れている。我々は、超短パルスレーザー技術を界面研

究に導入し、一群の新しい界面選択的非線形分光法を開発した。特に、フェムト秒光の干渉を利用して界面で発生する和周波信号光の位相と振幅を決定することで、紫外可視および赤外／ラマンスペクトルと直接比較できる界面選択的電子／振動スペクトルの測定ができ、かつ信号光の位相から界面分子の上向き/下向きを決定できるヘテロダイン検出和周波発生 (HD-SFG) 分光を開発した^{3,4)}。さらにこれをフェムト秒時間分解測定へと発展させ、溶液分子の研究と同等な水準で液体界面の超高速ダイナミクスを研究できるようにした⁵⁾。特に最近、赤外フェムト秒パルスによる振動励起と組み合わせて界面水分子の振動エネルギー緩和の全貌を明らかにするとともに⁶⁾、紫外フェムト秒パルスによる電子励起と組み合わせて水界面での反応観測に成功し、水表面ではフェノール分子の光反応が水溶液中より 1 万倍以上速く進むことを発見して液体界面の反応が溶液中の反応と著しく異なることを明示的に示した⁷⁾。

3. サブマイクロ秒一分子分光法の開発による生体高分子の構造変化の研究

タンパク質／DNA／RNA などの生体高分子は熱励起によって常温下で絶えず構造を変えているが、この生体高分子の構造ゆらぎは生命活動を実現する上で本質的な役割を果たしている。しかし一般に、このような構造変化を光励起で一度に変化をスタートさせる通常の時間分解分光で研究することはできない。この「同期のとれないダイナミクス」を研究するために、サブマイクロ秒の時間分解能を持つ一分子分光である二次元蛍光寿命相関分光 (2D FLCS) を開発した⁸⁾。この原理的に新しい一分子分光法では、複数の分子から発せられる蛍光光子の相関を解析することで一分子のみからの信号を抽出する。さらに高繰り返し超短パルスレーザー光を蛍光励起に用いることで一分子からの蛍光の寿命を計測し、その変化を追跡する。蛍光寿命の変化は二次元の蛍光寿命相関図の変化として可視化されるが、ラベルした蛍光色素ペアのドナー色素からの蛍光の寿命は色素ペア間の距離を反映するため、その時間変化を追うことで生体高分子の構造変化を追跡できる。我々はこの 2D FLCS を用いてタンパク質／DNA／RNA の折り畳みダイナミクスをサブマイクロ秒の時間分解能で検出することを可能にした。特に、細菌の転写制御に関わる mRNA のリボスイッチという部分のマイクロ秒の構造変化の観測に成功し、その転写制御機構の分子モデルを提出した⁹⁾。

講演ではこれら研究のハイライトについて説明するとともに、それを基に現在新たに進めている研究について議論する。

- 1) H. Kuramochi, T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. **2021**, 143, 9699.
- 2) H. Kuramochi, T. Tsutsumi, K. Saita, Z. Wei, M. Osawa, P. Kumar, L. Liu, T. Takeuchi, T. Taketsugu, T. Tahara, Nat. Chem. **2024**, 16, 22.
- 3) S. Yamaguchi, T. Tahara, J. Phys. Chem. C **2015**, 119, 14815.
- 4) S. Nihonyanagi, J. Mondal, S. Yamaguchi, T. Tahara, Annu. Rev. Phys. Chem., **2013**, 64, 579.
- 5) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, Chem. Rev. **2017**, 117, 10665.
- 6) W. Sung, K. Inoue, S. Nihonyanagi, T. Tahara, Nat. Commun. **2024**, 15, 1258.
- 7) R. Kusaka, S. Nihonyanagi, T. Tahara, Nat. Chem. **2021**, 13, 306.
- 8) K. Ishii and T. Tahara, J. Phys. Chem. B **2013**, 117, 11414.
- 9) B. Sarkar, K. Ishii, T. Tahara, J. Am. Chem. Soc. **2021**, 143, 7968.