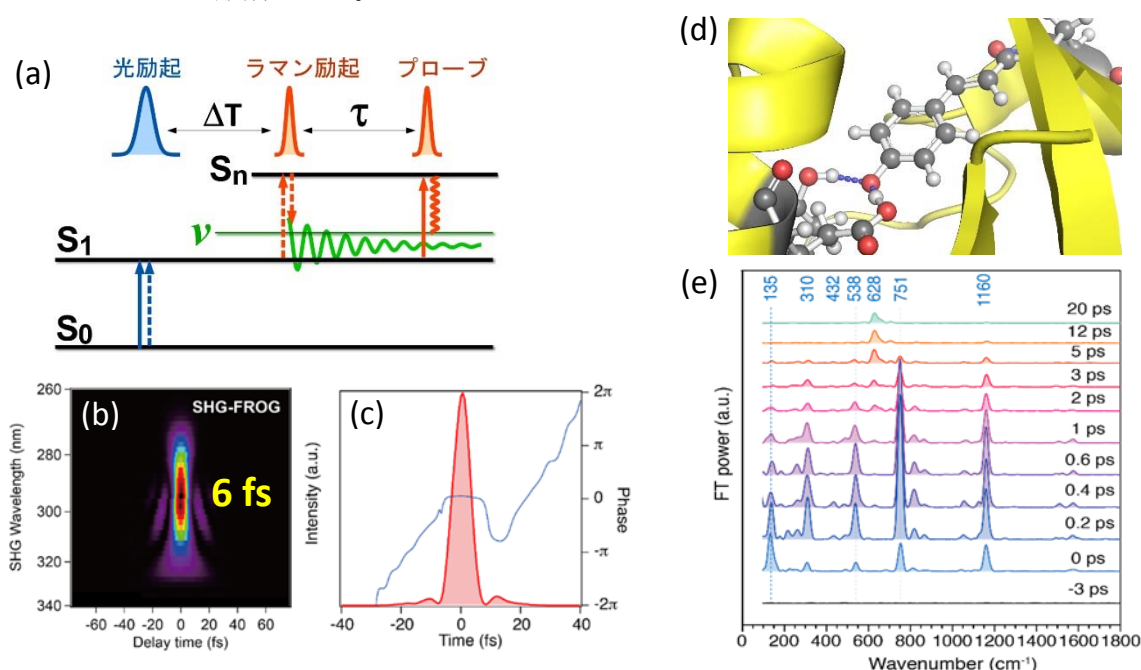


## 反応分子の超高速構造ダイナミクス追跡

(理化学研究所 田原分子分光研究室) 竹内 佐年

分子は化学結合を巧みに変化させてみずからの性質を変え、また他の分子へと変わる。こうした反応とそれによって引き起こされる物質変化こそが、物質科学、生命科学、環境科学など様々な分野での諸現象を微視的な観点から理解する際の基礎になっている。従って、化学結合の変化、開裂、生成は最も基本的な化学現象であり、その観測と解明は化学における最重要課題の一つといえる。このような考えのもと、我々は化学結合の変化を伴う分子の構造変化を実時間で追跡し、多原子分子の多次元的な反応座標の全貌解明をめざした構造ダイナミクス研究を進めている[1]。

これまでの時間分解自発ラマン分光を用いた分子構造の研究では時間分解能が原理的に数ピコ秒程度に限られるため、中間過渡種の静的構造の解明が中心であった。しかし、誘導ラマン散乱過程を利用してラマン遷移の起こるタイミングを明確に規定できることが認識されて以来、従来の時間分解能の壁を越え、フェムト秒領域での構造追跡が可能になっている。特に、我々が独自に開発を進めてきた時間分解インパルス誘導ラマン散乱 (TR-ISRS、図 a) 分光[2, 3]では、まず励起光により分子を光励起し、それから任意の時間 ( $\Delta T$ ) の後、極短ラマン励起光を用いたインパルスラマン過程によりコヒーレントな分子振動を“瞬時的”に引き起こす。この誘起された分子振動の自由誘導減衰をプローブ光を用いて遅延時間とともに振動する信号成分の形で検出することにより、時刻  $\Delta T$  での分子振動を振幅、位相の両面で特徴付けることができる。さらに、フーリエ変換限界の数サイクルパルス ( $\sim 6$  fs、図 b,c) の導入により  $0\sim 3000$   $\text{cm}^{-1}$  のほぼすべてのラマン活性な基音振動を時間領域で直接的に捉えることができる。これにより今や、TR-ISRS 分光は時間分解能、観測振動数領域、検出感度などにおいて究極の時間分解ラマン分光法となりつつある[4]。本講演では、基本分子の光異性化[3]や光応答性タンパク質の初期過程 (図 d, e) [5, 6]などに関する最近の研究例を紹介しながら、この時間領域ラマンによって迫れるようになった反応系の非定常的なフェムト秒構造ダイナミクスを議論したい。



図(a) TR-ISRS 分光の実験スキーム。(b,c) ラマン励起/プローブ光の FROG データとそれから求めたパルス強度と位相の時間波形。(d) Photoactive yellow protein の発色団周辺の構造 (e) TR-ISRS 測定から得られた PYP 励起状態の時間分解ラマンスペクトル。

[1] S. Takeuchi, T. Tahara, Chapter 3, 111-162, *Advances in Multi-Photon Processes and Spectroscopy*, Vol. 22 (2014), World Scientific. [2] S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* 107, 494 (2003). [3] S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science*, 322, 1073 (2008). [4] H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *Rev. Sci. Instrum.* 87, 043107 (2016). [5] T. Fujisawa, H. Kuramochi, H. Hosoi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3942 (2016). [6] H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, submitted.