

フェムト秒レーザーを用いた複雑な分子系の研究

田原 太平

理化学研究所 田原分子分光研究室

短パルスレーザー技術の発展を背景に、現在、フェムト秒光パルスを用いた分光計測が広く行われるようになってきている。フェムト秒領域は分子の核運動の時間スケールであり、化学反応は分子の核の組み替えであるという観点に立てば、この時間領域のダイナミクス研究は化学において極めて重要かつ本質的であると言える。我々はこれまで、フェムト秒レーザーを用いた新しい分光計測法を開発して凝縮相の分子現象の研究を行ってきたが、この10年、研究対象を単純な基本分子系から複雑な分子系へと広げて研究を展開している。

溶液中の超高速反応研究においては、反応分子のコヒーレントな核運動を直接実時間で観測し、反応ダイナミクスや過渡状態の構造を明らかにしてきた。特に、時間分解インパルス誘導ラマン分光法では、第一のフェムト秒パルスで光反応を開始させ、第二パルスで任意の遅延時間で反応分子にコヒーレントな核運動を誘起、第三のパルスを用いてこの核運動を分光信号のビートとして観測する。我々はこの方法を世界で初めて電子励起状態へ応用し[1]、基本分子の反応研究に用いたが[2]、最近、安定なサブ7フェムト秒パルスを用いることで、光応答性タンパク質のフェムト秒ダイナミクス研究にも応用できるようにした[3,4]。

またフェムト秒パルスの高いピーク強度を利用すると様々な非線形分光実験を行うことができるが、このうち二次非線形分光は界面選択的な分光計測として強力である。その一つである振動和周波発生分光において、我々は光の干渉を利用して界面でのみ生じる非線形信号光の電場の位相と振幅を直接的にかつ一度に測定する方法を開発した[5,6]。これによって赤外スペクトルと直接比較可能な界面選択的な振動スペクトルが、界面分子の絶対配向の情報とともに得られるようになった[7]。さらに最近これをフェムト秒時間分解測定に発展させ、水界面のフェムト秒領域で進行する水素結合ダイナミクスの観測も可能になった[8]。

講演ではこのようなフェムト秒分光の最先端の例とともに、今後の課題を議論したい。

References

1. S. Fujiyoshi; S. Takeuchi; T. Tahara, "Time-resolved impulsive stimulated Raman scattering from excited-state polyatomic molecules in solution," *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 494 (2003).
2. S. Takeuchi; S. Ruhman; T. Tsuneda; M. Chiba; T. Taketsugu; T. Tahara, "Spectroscopic tracking of structural evolution in ultrafast stilbene photoisomerization," *Science* **2008**, 322, 5904, 1073.
3. T. Fujisawa; H. Kuramochi; H. Hosoi; S. Takeuchi; T. Tahara, "Role of coherent low frequency motion in excited state proton transfer of green fluorescent protein studied by time-resolved impulsive Raman spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3942.
4. H. Kuramochi; S. Takeuchi; K. Yonezawa; H. Kamikubo; M. Kataoka; T. Tahara, "Probing the early stages of photoreception in photoactive yellow protein with ultrafast time-domain Raman spectroscopy," *Nat. Chem.* **2017**, 9, 7, 660.
5. S. Yamaguchi; T. Tahara, "Heterodyne-detected electronic sum frequency generation: 'up' vs 'down' alignment of interfacial molecules," *J. Chem. Phys.* **2008**, 129, 101102.
6. S. Nihonyanagi; S. Yamaguchi; T. Tahara, "Direct evidence for orientational flip-flop of water molecules at charged interfaces: a heterodyne-detected vibrational sum frequency generation study," *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 204704.
7. S. Nihonyanagi; J. Mondal; S. Yamaguchi; T. Tahara "Structure and dynamics of interfacial water studied by heterodyne-detected vibrational sum-frequency generation," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2013**, 64, 579.
8. S. Nihonyanagi; S. Yamaguchi; T. Tahara, "Ultrafast dynamics at water interfaces studied by vibrational sum-frequency generation spectroscopy," *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10665.