

分子分光研究室

Molecular Spectroscopy Laboratory

主任研究員 田 原 太 平

TAHARA, Tahei

当研究室では極限的分子分光実験を行い、凝縮相複雑系ダイナミクスを研究する。凝縮相のダイナミクスを解明するためには、分子の電子状態・振動状態、周辺場の応答、あるいはそれらの背景にあるエネルギーの揺動と散逸を総合的に理解しなければならない。これを念頭におき、様々な線形・非線形分光手法を駆使し、また独自の分光方法論を開発し、問題に本質的な時間・空間スケールを選択して研究をすすめる。具体的には、超高速分光法をベースとして、(1) 極短フェムト秒パルスを用いた分光実験による分子の核運動の実時間観測とそのコヒーレンス制御、(2) 分子の電子状態および振動状態に対するフェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑系のダイナミクスの解明、(3) 時間分解線形/非線形分光による不均一複雑系の極微ダイナミクスの研究を行う。

1. 極短光パルスを用いた凝縮相分子の核波束運動の実時間観測と制御

(1) 反応する励起状態分子のコヒーレント核運動の実時間観測 (竹内, 田原)

極短パルスを用いた時間分解吸収分光測定を行い、反応する励起状態分子の核波束運動 (振動コヒーレンス) を過渡吸収のビート信号という形で観測し研究した。超高速分子内プロトン移動反応を起こす 10-ヒドロキシベンゾキノリンについて 27 フェムト秒の時間分解能で測定を行った結果、反応時間よりはるかに長い約 4 ピコ秒まで、複数のモードの寄与を含むビート信号が明瞭に観測された。このことは、光励起で作られた振動コヒーレンスが反応生成状態にも残っており、またこの分子が反応途中および反応後もコヒーレントな核運動を行っていることを意味する。フーリエ解析の結果、このビート信号には振動数 $200 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の 4 つのモードが大きく寄与していることが分かった。基底状態に対して行った基準振動計算の結果を参考にすると、これら 4 つのモードはいずれも面内骨格振動であり、 $\text{-O-H}\cdots\text{N-}$ の水素結合距離を大きく変化させる、反応座標との関連性が強い振動であることが分かった。

(2) 時間領域ラマン分光法による $1,1'$ -ピナフチル励起状態の構造緩和 (藤芳^{*1}, 竹内, 田原)

$1,1'$ -ピナフチルは 2 つのナフタレン環が炭素-炭素単結合した分子である。これまでの研究で、この分子を光励起すると励起状態で 2 つの環の配置がより平面に近づくことが示唆されている。しかし、その分子構造に関して直接的な情報を与える実験結果は無い。そこで、我々が最近開発した「時間分解インパルス誘導ラマン散乱分光法」を用いて $1,1'$ -ピナフチル励起状態の分子振動の時間領域観測を行い、低波数 (テラヘルツ) 領域のラマンスペクトルを得た。得られた励起状態分子の振動の振動数は、基底状態の振動数と明らかに異なることが分かった。また、構造が確定している固体相の $1,1'$ -ピナフチルのラマンスペクトルを観測し、ナフタレン環の配置と分子内低波数振動の振動数との関係を確認した。これらの結果は、励起状態において 2 つのナフタレン環の配置が、基底状態の配置に比べてより平

面的になることを示唆する。これは、 $1,1'$ -ピナフチル励起状態の構造緩和を振動分光学的に支持する初めての結果である。

2. フェムト～ミリ秒時間分解分光による凝縮相複雑系ダイナミクスの解明

(1) 全トランスレチナールの 2 光子吸収スペクトル (山口, 田原)

室温無極性溶媒中の全トランスレチナールの 2 光子吸収スペクトルを初めて測定した。レチナールは、物理化学および生化学的に最も重要なポリエンの 1 つであり、1 光子遷移禁制・2 光子遷移許容な A_g 一重項励起状態のエネルギーを決定することが望まれていた。今回我々は、フェムト秒白色光とマルチチャンネル検出器を用いて非常に精度良く 2 光子吸収スペクトルを測定できる装置を開発し、レチナールに応用した。ヘキサンの全トランスレチナールの 2 光子吸収スペクトルは、波長 376 nm にピークを有し、1 光子吸収スペクトルよりも 7 nm 長波長シフトしていることが分かった。このことは、 A_g 状態が B_u 状態よりも 500 cm^{-1} 低いエネルギーに位置することを意味している。今回の 2 光子吸収の結果と、以前の蛍光アップコンバージョンの結果から、 A_g 状態の 0-0 遷移エネルギーを $2.47 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ と決定することができた。

(2) ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光による水和電子周辺構造の観測 (水野, 田原)

水和電子の電子遷移に共鳴する条件下で水のピコ秒時間分解共鳴ラマンスペクトルの測定を行うと、水の変角振動領域に過渡共鳴ラマンバンドが水和電子生成に伴って観測されることをこれまでに見いだしている。我々はさらに、伸縮振動領域においても同様の実験条件下で共鳴過渡ラマンバンドを観測した。これらのラマンバンドは、電子に直接溶媒和した水分子の振動に起因しており、水和電子の電子状態と周辺水分子の振動状態が非常に強く相互作用した結果、大きな共鳴効果を示すと考えた。電子周辺の水分子の共鳴ラマンバンドはバルクの水に比べて低エネルギー側に現れるが、それは電子周囲の水分子の構造が電子との相互

作用により変化していることを示唆している。共鳴ラマンバンド強度の励起波長依存性の実験から、電子周辺の溶媒和構造の共鳴ラマン効果には、水和電子の $s \rightarrow p$ 遷移の寄与が働き、 $s \rightarrow$ conduction band 遷移の寄与は重要ではないことが分かった。また、偏光ラマン測定により、理論計算により予想されていた水和電子の p 型励起状態の 3 つの副準位の非縮重性に関して、実験的にこれを初めて支持する結果を得た。これらの結果にもとづいて、溶媒和電子の振電状態を議論するには、電子と水分子を 1 つの集合として扱うべきであると提唱した。

(3) 孤立ナノ空間における分子の光化学ダイナミクス(細井, 田原)

ナノサイズ空孔を持つ自己集合性分子は、その空孔内部にゲスト分子を特異的に包接することがある。包接されたゲスト分子のダイナミクスは、その孤立空間の性質を反映することが期待される。実際、色素をゲスト分子としたホスト-ゲスト複合体を合成し、その蛍光特性を調べたところ、溶液中における挙動と大きく異なることを見いだした。孤立ナノ空間における分子の光化学ダイナミクスから、高度に組織化された分子特有のふるまいを明らかにすることができると考えられる。

3. 線形・非線形時間分解分光による不均一複雑系極微ダイナミクスの研究

(1) フェムト秒時間分解蛍光顕微鏡の開発(藤野^{*2}, 田原)

アップコンバージョン法を利用したフェムト秒時間分解蛍光分光法とマイクロメータ以下の微小領域が観測可能な光学顕微鏡を組み合わせることにより、微小領域構造における励起状態ダイナミクスをフェムト秒の時間分解能で観測する手法を開発した。従来の蛍光顕微鏡では、時間相関単一光子計測法(TAC, ~ 50 ps), またはストリークカメラ法(~ 5 ps)により時間分解測定を行っているが、これらは微小領域における高速な物理現象をモニターするには時間分解能が不十分であった。我々が開発した蛍光アップコンバージョン顕微鏡によって、 ~ 600 fs 程度の時間分解能での蛍光顕微分光が可能となった。この開発した顕微鏡を用いてレーザートラップ中の蛍光ラテックスビーズと色素溶液の微小液滴からの蛍光をフェムト秒の時間分解能で測定した。

(2) ペリレン微結晶におけるエキシトン発光のフェムト秒時間分解観測(藤野^{*2}, 田原)

開発したフェムト秒時間分解蛍光顕微鏡を用いて、有機分子結晶の 1 つであるペリレンの微結晶(マイクロクリスタル)からのエキシトン発光を時間分解測定した。ペリレン結晶を光励起すると、free exciton(~ 480 nm)がまず生成し、Y-state(~ 520 nm)を経て E-state(~ 600 nm)へと緩和が進行する。我々はこの各状態からのエキシトン発光を時間分解測定し、特にこれまで明らかにならなかった free exciton からの発光の時間分解測定に成功した。また、高い空間分解能を利用して、微結晶内でのエキシトン緩和ダイナミクスの位置依存性を調べ、free exciton と Y-state からの発光の時間変化が微結晶中の欠陥(ディフェクト)の大小を反映して大きく変化することを見いだした。

We study the dynamics of 'complicated systems' using advanced molecular spectroscopy. Especially, we are now performing time-resolved spectroscopy for condensed-phase molecules. Current research projects are followings: (1) Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses, (2) femto-millisecond spectroscopic study of the photochemical dynamics of the complicated systems, and (3) linear/nonlinear time-resolved spectroscopic study of micro-space dynamics in heterogeneous systems. In the course of these researches, we develop new methods in molecular spectroscopy.

1. Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses

(1) Observation of coherent nuclear motions in reacting excited state molecules

Coherent nuclear motions of reacting excited state molecules were studied by time-resolved absorption spectroscopy using extremely short optical pulses. We carried out the experiment with a 27-fs time resolution for 10-hydroxybenzoquinoline that shows ultrafast intramolecular excited-state proton transfer. We observed a clear oscillatory signal in the first ~ 4 picoseconds that are much longer than the reaction time (~ 0.1 picosecond). This means that the molecule exhibits the coherent nuclear motion during, and even after, the reaction. A Fourier-transform analysis indicated that four vibrational modes in the $200\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ region contribute significantly to the observed oscillatory signal. We also examined the vibrational structure of this molecule by density functional calculations. It was concluded that all the four vibrations are in-plane skeletal deformation modes that modulate the $\text{--O--H}\cdots\text{N--}$ hydrogen-bond length.

(2) Time-domain Raman study of conformational relaxation of 1,1'-binaphthyl in the excited state

1,1'-Binaphthyl consists of two naphthyl rings connected by a C-C single bond. Earlier works using electronic spectroscopy suggested that the photoexcitation of 1,1'-binaphthyl in solution induces a twisting motion around the dihedral angle between the two naphthyl rings in the excited state. However, there have been no data that directly support this argument from the viewpoint of molecular structure. Low-frequency (terahertz) vibrational spectra are expected to give essential information about the structural change in the excited state. We studied the low-frequency vibration of the excited-state 1,1'-binaphthyl in solution by using time-resolved impulsive stimulated Raman scattering (TR-ISRS) spectroscopy. The observed low-frequency vibration of the excited state of 1,1'-binaphthyl is significantly different from that of ground state. We concluded that this frequency difference reflect the conformational relaxation of 1,1'-binaphthyl in the excited-state.

2. Femto-milli-second spectroscopic study of photochemical dynamics of the complicated systems

(1) Two-photon absorption spectrum of all-*trans* retinal

The nondegenerate two-photon absorption spectrum of all-*trans* retinal in a nonpolar solvent at room temperature has been measured for the first time. The multichannel detection utilizing the technique of femtosecond time-resolved pump-probe absorption spectroscopy has enabled us to obtain a precise two-photon absorption spectrum.

^{*1} 研究生, ^{*2} 基礎科学特別研究員

We have found that the two-photon absorption maximum of all-*trans* retinal is located at 376 nm, which is 7 nm longer than the one-photon absorption peak. This peak wavelength difference indicates the 500-cm⁻¹ energy gap between the S₃B_u state and the S₂A_g state. Combining the obtained two-photon absorption data with the available fluorescence data, we have determined the 0-0 position of the S₂A_g state to be 2.47×10^4 cm⁻¹.

(2) Observation of the local solvation structure around the solvated electron in water by picosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy

We measured picosecond time-resolved resonance Raman spectra of water under the resonance condition with the electronic transition of the solvated electron. It was found that a transient resonance Raman band appears in accordance with the generation of the solvated electron in the bend mode region of water, as well as in the stretch mode region. These Raman bands are attributable to the vibration of the water molecules which directly solvate the electron. We considered that the strong interaction between the electron and surrounding water molecules gives rise to the large resonance enhancement in the observed Raman spectra. The Raman frequencies of the solvating water molecules are downshifted compared with that of the bulk water. These downshifts indicate that the structural change is induced by the interaction between the electron and water molecules. The excitation profiles of the observed resonance Raman bands suggested that the intensity enhancement is observed under the resonance condition with the *s* → *p* transition but not with the *s* → conduction band transition. The polarized Raman measurement was also measured in order to discuss the nondegeneracy of the three sublevels in the *p* state which was predicted by the theoretical calculation.

(3) Photochemical dynamics of molecules in isolated nanospace

A self-assembled coordination cage molecule enclathrates guest molecules at a fixed position of the cavity. Dynamics of enclathrated molecules are expected to exhibit properties that are characteristic of the isolated environment. We measured time-resolved fluorescence of dye molecules enclathrated in the cage, and observed ultrafast dynamics which is different from that in ordinary solution. Photochemical dynamics of molecules in isolated nanospace is important for understanding characteristic behavior of highly-organized molecular systems.

3. Linear/Nonlinear time-resolved spectroscopic study of micro-space dynamics in heterogeneous systems

(1) Development of femtosecond fluorescence up-conversion microscope

The femtosecond time-resolved fluorescence microscope has been developed, by combining the fluorescence up-conversion technique and a confocal microscope. Femtosecond time-resolution and nanometer space-resolution, which are simultaneously realized in this microscope, were demonstrated by measuring time-resolved fluorescence from micrometer-sized particles (latex beads and dye droplets) that were trapped by laser irradiation. A time resolution as high as ~600 fs has been achieved.

(2) Observation of the exciton dynamics in perylene microcrystals

We measured the exciton dynamics in an organic microcrystal, perylene, by using newly developed femtosecond fluorescence up-conversion microscope. Taking advantage of femtosecond time- and nanometer space-resolutions, the

fluorescence from microcrystals was clearly time-resolved and the ultrafast relaxation dynamics of the free exciton and Y-state was clarified at room temperature. We found that the exciton dynamics significantly depends on the position in the microcrystal, reflecting the spatial distribution of the defect.

Research Subjects and Members of Molecular Spectroscopy Laboratory

1. Observation and control of the wavepacket motion (vibrational coherence) of the condensed-phase molecules using ultrashort optical pulses
2. Femto-milli-second spectroscopic study of photochemical dynamics of complicated systems
3. Linear/Nonlinear time-resolved spectroscopic study of micro-space dynamics in heterogeneous systems

Head

Dr. Tahei TAHARA

Members

Dr. Satoshi TAKEUCHI

Dr. Shoichi YAMAGUCHI

Dr. Tatsuya FUJINO*

Dr. Haruko HOSOI

Ms. Misao MIZUNO

* Special Postdoctoral Researcher

Visiting Members

Prof. Maged EL-KEMARY (Tanta Univ., Egypt)

Dr. Debabrata MANDAL (Univ. Tokyo)

Trainees

Mr. Satoru FUJIYOSHI (Dept. Struct. Mol. Sci., Grad. Univ. Adv. Stud.)

誌 上 発 表 Publications

[雑誌]

(原著論文) *印は査読制度がある論文

Fujino T., Arzhantsev S. Y., and Tahara T.: "Femtosecond/picosecond time-resolved spectroscopy of *trans*-azobenzene: Isomerization mechanism following S₂($\pi\pi^*$) ← S₀ photoexcitation", Bull. Chem. Soc. Jpn. **75**, 1031–1040 (2002). *

Mandal D., Tahara T., Webber N. M., and Meech S. R.: "Ultrafast fluorescence of the chromophore of the green fluorescent protein in alcohol solutions", Chem. Phys. Lett. **358**, 495–501 (2002). *

Mandal D., Sen S., Bhattacharaya K., and Tahara T.: "Femtosecond study of solvation dynamics of DCM in micelles", Chem. Phys. Lett. **359**, 77–82 (2002). *

Mizuno M., Hamaguchi H., and Tahara T.: "Observation

of resonance hyper-Raman scattering of *all-trans* retinal”, J. Phys. Chem. A **106**, 3599–3604 (2002). *

Fujiyoshi S., Takeuchi S., and Tahara T.: “Time-resolved impulsive stimulated Raman scattering from excited-state polyatomic molecules in solution”, J. Phys. Chem. A **107**, 494–500 (2003). *

(その他)

Tahara T., Takeuchi S., Fujiyoshi S., and Matsuo S.: “Coherence, relaxation and reaction of solution-phase molecules studied by femtosecond nonlinear spectroscopy: Vibrational coherence observed in the third order optical process”, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **4752**, 82–88 (2002).

Takeuchi S., Fujiyoshi S., and Tahara T.: “Excited-state vibrational coherence of solution-phase molecules observed in the third-order optical process using extremely short pulses”, RIKEN Rev., No. 49, pp. 28–32 (2002).

口頭発表 Oral Presentations

(国際会議等)

Tahara T.: “Picosecond time-resolved resonance Raman scattering from solvated electrons”, Gordon Conf. on Radiation Chemistry, Waterville, USA, June (2002).

Someda M. A., Arzhantsev S. Y., Kaizu Y., and Tahara T.: “A femtosecond fluorescence study of S₂ state dynamics in Zinc(II) porphyrins”, 2nd Int. Conf. on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-2), Kyoto, June–July (2002).

Fujiyoshi S., Takeuchi S., and Tahara T.: “Low-frequency vibration of excited-state polyatomic molecules in solution studied by impulsive stimulated Raman scattering(ISRS)”, Gordon Research Conf. on Vibrational Spectroscopy, Newport, USA, July–Aug. (2002).

Fujino T. and Tahara T.: “Photoisomerization and electronic relaxation process of azobenzene probed by picosecond/femtosecond time-resolved spectroscopy”, Gordon Research Conf. on Vibrational Spectroscopy, Newport, USA, July–Aug. (2002).

Tahara T.: “Time-resolved resonance Raman scattering from solvated electrons in water”, Joint German-Japanese Seminar on Dynamics of Elementary Excitations in Condensed Molecular Systems and at Interfaces, Hayama, Sept. (2002).

Takeuchi S. and Tahara T.: “Coherent nuclear motions of reacting excited-state molecules in solution observed by time-resolved absorption with tunable 10-fs pulses”, JST Int. Symp. on Control of Molecules in Intense Laser Fields, Tokyo, Sept. (2002).

Tahara T.: “Spectroscopy of transients, photochemistry and coherence in the femto/picosecond time region”, India-Japan Symp. on Structure and Dynamics of Com-

plex Molecular Systems: From a Molecule to a Living Cell, (Department of Science and Technology (DST), India and JSPS), Tokyo, Jan. (2003).

Tahara T.: “Time- and frequency-domain approaches of time-resolved vibrational spectroscopy: Transients, photochemistry, and coherence in the femtosecond-picosecond region”, Pittsburgh Conf. (PITTCO 2003), Orlando, USA, Mar. (2003).

(国内会議)

田原太平: “凝縮相分子の超高速反応と振動コヒーレンス”, 理研シンポジウム「第4回コヒーレント科学: 凝縮系のコヒーレンス」, 和光, 4月(2002).

Mandal D., Webber N. M., Meech S. R., 田原太平: “Ultrafast relaxation of biological chromophores studied by femtosecond fluorescence upconversion”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

細井晴子, 古谷明子, 鷹野景子, 益田祐一: “ab initio 分子軌道計算法によるクラスII混合原子価化合物1,3-ジニトロベンゼンラジカルアニオンの構造”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

藤野竜也, 田原太平: “フェムト秒時間分解蛍光顕微鏡の開発”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

藤芳暁, 竹内佐年, 田原太平: “過渡インパルス誘導ラマン散乱法を用いた1,1'-ビナフチルS₁状態の低波数振動の観測”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

田原太平: “時間分解分光と凝縮相ダイナミクス”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

水野操, 田原太平: “水和電子周辺溶媒和構造のピコ秒時間分解共鳴ラマン分光: OH伸縮振動, 励起プロファイル, 偏光解消度”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

竹内佐年, 田原太平: “反応する電子励起状態分子のコヒーレント核運動の観測: 10-ヒドロキシベンゾキノリン分子内プロトン移動の極限高速吸収分光”, 分子構造総合討論会 2002, 神戸, 10月(2002).

竹内佐年: “反応する電子励起状態分子の極限高速吸収分光: 10fsパルスをもちいたコヒーレント核運動の実時間観測”, 東京大学物性研究所先端分光部門セミナー, 柏, 11月(2002).

田原太平: “極性溶媒中の分子ダイナミクス: 時間分解分光による研究”, 文科省科研費補助金基盤研究(C)企画調査「イオン液体の化学」研究会, 東京, 11月(2002).

田原太平: “フェムト秒蛍光分光による超高速分子ダイナミクスの観測とその微小空間への展開”, 理研シンポジウム「モレキュラー・アンサンブル2002」, 和光, 12月(2002).

田原太平: “ピコ秒・フェムト秒領域の凝縮相分子ダイナミクス”, 日本分光学会顕微分光部会シンポジウム「非線形顕微分光法の生物学への応用」, 東京, 12月(2002).

水野操, 山口祥一, 田原太平: “水中電子の溶媒和過程: フェムト秒時間分解共鳴ラマン分光による観測”, 日本化学会第83春季年会, 東京, 3月(2003).