

先端分光計測法の開発と応用による 複雑分子系の研究

Study of Complex Molecular Systems by Development and Application of Advanced
Molecular Spectroscopy



田原太平氏は、先端分光の主要な3つの分野である超高速分光、界面非線形分光、一分子分光の各々について新しい独創的な計測法を開発し、それ以前には不可能だった分子現象の観測を実現することで複雑分子系の研究に新しい分野を切り拓いた。以下に同氏の主な業績を紹介する。

1. フェムト秒時間分解ラマン分光の確立と拡張による超高速反応の研究

超高速分光において分子の振動周期より短い時間幅の光パルスを用いると、分子にコヒーレントな核波束運動を誘起して分子の振動をリアルタイムで観測することができる。田原氏はこの核波束運動観測の反応研究における重要性にいち早く気づき、2000年頃から超短パルスを用いた電子励起状態の核波束運動の研究を展開した。特に反応中の分子にインパルス誘導ラマン過程によって核波束運動を誘起し、それによって現れる過渡信号の振動成分をフーリエ変換することで、フェムト秒時間分解ラマンスペクトルを得る時間分解インパルス誘導ラマン分光 (TR-ISRS) を開発した。さらに安定なサブ7フェムト秒の光パルスを利用することで、TR-ISRSによって0~3000 cm⁻¹の全振動数領域でのフェムト秒時間分解ラマンスペクトル測定を可能にして、光応答性タンパク質や金属錯体化合物など複雑分子系のダイナミクスを次々と明らかにした。これによって時間領域ラマン分光を超高速構造ダイナミクス研究の強力な研究手段として確立させた。さらに振動数領域で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) を紫外波長領域に拡張し、光受容タンパク質のタンパク質部分の超高速変化を観測するとともに、シストランス光異性化反応の途中に現れると考えられていたCC二重結合が約90°にねじれた中間体 (ファントム状態) のラマンスペクトルの測定に成功してその構造を同定し、最も基本的な光化学反応の長年の疑問を解決した。

2. 光位相を検出する界面選択的非線形分光による液体界面ダイナミクスの研究

界面は多くの重要な分子現象が起きる場であるが、溶液に比べてその分子レベルの理解は遅れている。偶数次の非線形光学現象は界面など反転対称性がない領域でしか起こらないため、これに基づく偶数次非線形分光を利用することで界面分子のみを選択的に観測できる。田原氏は超短パルスレーザー技術を界面研究に導入して一群の新しい界面選択的偶数次非線形分光法を開発した。特に、フェムト秒パルス光の干渉を利用して界面で生じる和周波信号光の位相と振幅を決定することで、界面分子の上向き/下向き情報を符号として持ち、かつ赤外/ラマンスペクトルと直接比較可能な界面選択的振動スペクトルを測定できるヘテロダイン検出振動和周波発生 (HD-VSFG) 分光を開発して界面の分光測定レベルを一挙に引き上げた。さらにHD-VSFG分光

をフェムト秒光パルスによる光励起と組み合わせることでフェムト秒時間分解測定へと発展させ、溶液における研究と同水準の超高速分光を液体界面で実現した。まず、赤外フェムト秒パルスによる振動励起と組み合わせて赤外励起時間分解HD-VSFG分光を実現し、液体界面の振動ダイナミクス研究を推進した。特に、フェムト秒領域で進む界面の水分子の水素結合ダイナミクスや振動緩和過程を明らかにした。さらに紫外フェムト秒パルスによる光励起と組み合わせて紫外励起時間分解HD-VSFG分光を実現し、水表面の水和電子を観測してその状態を明らかにするとともに、水表面で進む反応の実時間追跡に成功し、フェノールの光化学反応が水中に比べて極めて速く進行することを見いだした。これらの成果は、液体界面の反応ダイナミクス研究という新しい分野を拓きうるものである。

3. サブマイクロ秒の分解能を持つ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

田原氏は、上記のように独自の分光法を開発して溶液/界面において新しいダイナミクス研究を可能にしたが、それらはいずれも光パルスを用いた「ポンプ-プローブ法」の原理に基づいている。一方、タンパク質/DNA/RNAなどは室温で絶えず構造が揺らぐとともに、ほかの分子と相互作用して構造変化を起こしている。このような生体分子の構造変化はその機能発現にとって本質的であるが、熱励起によって誘起されるため、これをポンプ-プローブ法に基づく通常の時間分解分光で研究することはできない。生体分子の「同期のとれない」構造ダイナミクスを研究するために、田原氏は二次元蛍光寿命相関分光法 (2D FLCS) と呼ばれる新しい方法を開発し、従来法の限界を大きく超える一分子分光計測を実現した。2D FLCSでは、高繰り返し短パルスレーザーによる光励起と蛍光相関解析を組み合わせることで、一分子から発する蛍光の寿命の変化をサブマイクロ秒の時間分解能と高い定量性をもって追跡できる。開発した2D FLCSを用いて、タンパク/DNA/RNAの折り畳みダイナミクスを研究し、それらのマイクロ秒領域の構造ダイナミクスを明らかにした。特に、細菌の転写制御に関わるmRNAのリボスイッチ (preQ₁ riboswitch) と呼ばれる部分の構造ダイナミクスが小分子との相互作用で大きく変化することを見いだし、これを通して転写が制御される分子モデルを提出した。

以上のように、田原氏は新しい実験方法論を開発し、重要な基本問題にこれらを用いることにより独自の先端的分光計測に基づいた分野横断的研究を行い画期的な業績をあげてきた。同氏の開発した新しい計測法は世界の有力な研究グループで用いられており、国際的に極めて高く評価されている。これら業績は日本化学会賞に値するものと認められた。