

論文審査の結果の要旨

氏名 平 松 光 太 郎

本論文は、超高速キラル分光手法の開発及び応用に関する研究成果をまとめたものであり、全 8 章から構成されている。

第 1 章は本論文全体の序論である。円二色性分光法やラマン光学活性などのキラル分光法は生体分子の 3 次元構造の解析に有効な分光手法であり、これらを超高速分光法と組み合わせることによって、生体分子ダイナミクスの詳細な実時間追跡が可能となる。しかしながら、分子のキラリティーに由来する信号が本質的に微弱であることから、これまでに報告されている時間分解キラル分光法では十分な測定波長域と感度が得られず、原理検証的な測定が為されるにとどまっていた。このような背景に基づき、本論文は、広帯域かつ高感度な超高速円二色性分光法の開発と生体分子ダイナミクスへの応用、及びパルスレーザーを光源とする新しいラマン光学活性分光法の開発を目的としている。続く第 2 章では、電気双極子相互作用に加え、磁気双極子及び電気四重極子相互作用を考慮した感受率テンソルの半古典論的な取扱いによって、本論文の基礎となる直線偏光によるキラル分光測定の理論がまとめられている。

第 3 章は、本研究で開発したフェムト秒時間分解円二色性分光装置の詳細である。偏光敏感ヘテロダイン検出法を用いることによって背景信号のない条件下での円二色性スペクトル測定が可能となり、415 – 720 nm の広波長領域で 0.4 mdeg の感度が達成された。さらに、特異値分解を用いたスペクトル解析によって、異方性に由来する偽信号を定量的に分離して真の時間分解円二色性が得られることを示した。続く第 4 章は、ビリルビン-ヒト血清由来アルブミン錯体の励起状態ダイナミクスに関する測定結果である。異なる pH 条件下で錯体の光励起後の円二色性及び吸収スペクトルの時間変化を測定・解析した結果、pH = 4.0 においては光励起後約 10 ピコ秒でビリルビン分子のキラリティーが反転し、一方 pH = 7.8 においては、キラリティーを保持したまま基底状態へ緩和することが示された。本成果は励起状態における分子のキラル反転を直接観測した初めての例であり、当該分野において高い学術的意義をもつものである。

第 5 章では、コヒーレント反ストークスラマン散乱を用いた新しいラマン光学活性測定手法の開発が述べられている。コヒーレントラマン散乱の高い偏光選択制を活用することで、自発ラマン散乱を用いた従来の手法に比べて 2 桁程度高い信号-背景比が達成された。続く第 6 章では、前章のラマン光学活性測定手法に分光干渉法を採用し、キラリティーに由来する感受率成分を直接観測することで、感受率の振動共鳴部分と非共鳴部分を分離して測定し、かつ分子の旋光分散に由来する偽信号を除去できることを示した。第 7 章では、より短波長

の励起光を用いて測定感度の向上を実現した。これらの成果は、コヒーレントラマン分光法による初めてのキラル分光測定であると同時に、パルスレーザーを光源としてラマン光学活性を測定した初めての例であり、ラマン光学活性分光の適用範囲の拡大、高感度化への可能性を示し、超高速ラマン光学活性分光測定への端緒を開いた点において高く評価できる。

第 8 章は、本論文の研究成果のまとめ及び今後の展望である。

本論文では、広帯域かつ高感度な超高速円二色性分光法を開発し、生体分子の励起状態におけるキラル反転現象を直接に観測するなど、顕著な学術成果が得られている。またコヒーレントラマン散乱を用いたラマン光学活性測定法の開発は、超高速ラマン光学活性測定への道筋をつけるものである。これらの成果は、生体分子を含む様々な分子系のダイナミクスを解明する研究へと繋がることが期待され、新規な分光手法とその有用性を示した本論文の業績は高く評価できる。

なお、本論文第 3, 4 章の主要部分は永田 敬と、第 5 章は奥野将成、加納英明、Philippe Leproux, Vincent Couderc, 濱口宏夫と、第 6 章は加納英明、永田 敬と、第 7 章は Philippe Leproux, Vincent Couderc, 永田 敬、加納英明との共同研究であるが、何れについても論文提出者が主体となって実験、解析および理論的考察を行っており、論文提出者の寄与が十分であると判断する。また、論文提出者を第一著者として、本論文第 3 章の一部は *The Journal of Chemical Physics* 誌、第 5 章は *Physical Review Letters* 誌、第 6 章は *Optics Express* 誌、第 7 章は *Optics Letters* 誌に公表済みである。

以上により、論文提出者平松光太郎に博士（理学）の学位を授与できると認める。