

STRUCTURAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) Vibrational Cooling Process of S_1 *Trans*-Stilbene in Ionic Liquids Observed with Picosecond Time-resolved Raman Spectroscopy: Evidence for Local Structure Formation in Ionic Liquids

The peak position of the C=C stretch Raman band of S_1 *trans*-stilbene changes linearly with temperature and serves as a reliable “picosecond thermometer” that can measure the temperature in solution with picosecond time resolution. We use this “thermometer” for studying the vibrational cooling process of photoexcited S_1 *trans*-stilbene in solution. In molecular liquids, the cooling rate of S_1 *trans*-stilbene shows a clear linear relationship with the thermal diffusivity of the solvent (\blacktriangle in Fig. 1). In ionic liquids, however, the cooling rates do not show correlation with thermal diffusivity (\bullet in Fig. 1). Furthermore, the cooling rates in ionic liquids are very similar with those of molecular liquids, despite the large differences in thermal diffusivity. We interpret this result in terms of the local structure formation in ionic liquids. The cooling rate reflects the microscopic solvent environments within the local structure. The thermal diffusivity, on the other hand, is determined by the macroscopic heat transfer that includes the slow energy transfer across the local structure boundaries. Ionic liquids can not be characterized with simple macroscopic liquid parameters because of microscopic inhomogeneities due to the local structure.

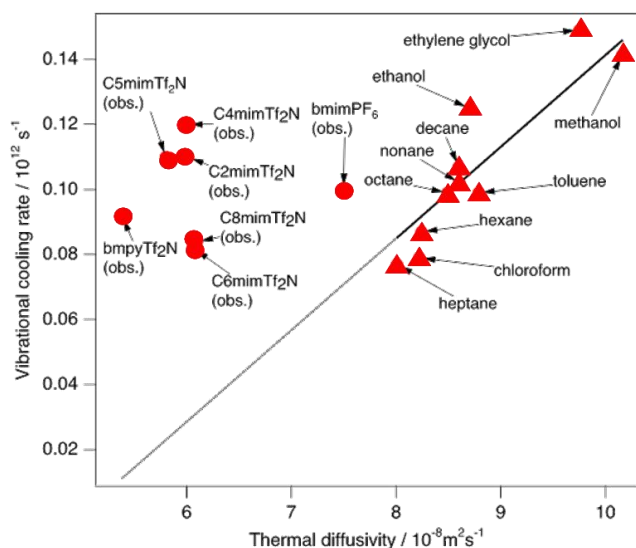


FIG. 1 Plot of vibrational cooling rate vs thermal diffusivity for 10 molecular liquids (\blacktriangle) and for 7 ionic liquid (\bullet).

1-7) *Chem. Lett.*, **36**, 504-505 (2007).

(2) Development of broadband multiplex CARS microspectroscopy: Vibrational Imaging of Dividing Fission Yeast Cells

A broadband multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microspectrometer has been constructed with the use of a femtosecond super continuum light generated with a photonic crystal fiber. It covers a wide ($\sim 3500\text{ cm}^{-1}$) wavenumber range and is capable of recording high S/N CARS spectra with an accumulation time of 50 ms. The lateral spatial resolution is $0.5\ \mu\text{m}$ and the depth resolution $1.5\ \mu\text{m}$. We apply this system to observe the cell division process of fission yeast. The CH stretch CARS band is used for imaging (Fig. 2). The change with the cell cycle of the distribution of membrane organelles including mitochondria is clearly visualized. The formation of a septum at the middle of dividing cell is also clearly seen. CARS microspectroscopy enables real-time, non-invasive molecular level imaging of living cells without any pre-treatment.

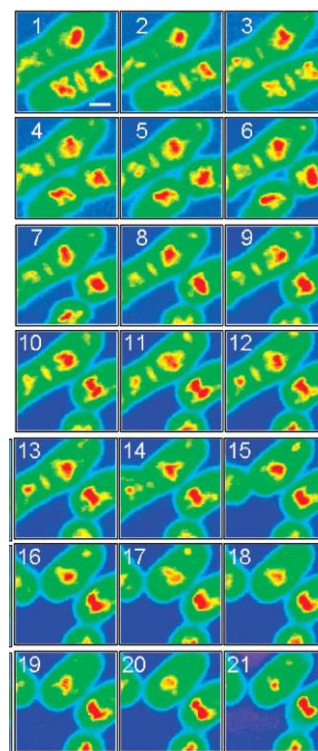


FIG. 2 Time-resolved CARS images (CH stretch band) of dividing fission yeast cells. Each image consists of 61×61 pixels and takes 3.8 min to measure.

1-4) *Analytical Chemistry*, **79**, 8967-8973 (2007).

構造化学研究室

研究ハイライト

(1) ピコ秒時間分解ラマン分光によるイオン液体中の振動冷却過程:イオン液体中の局所構造の形成

S_1 *trans*-スチルベンのC=C伸縮ラマンバンドのピーク位置は、温度に比例して変化することが明らかにされており、溶液中の局所的な温度をピコ秒の時間分解能で測ることができる「ピコ秒時間分解温度計」として用いられる。この「温度計」を用いると、溶液中の光励起 S_1 *trans*-スチルベン分子の振動冷却の過程を詳細に調べることができる。分子液体では観測された振動冷却速度は溶媒の熱拡散定数と良い比例関係を示す(図1中の▲)。しかし、イオン液体中ではこのような相関は見られない(図1中の●)。さらに、イオン液体は分子液体に比べて2/3程度の熱拡散率しか持たないのに、振動冷却速度はほぼ同じ値を示す。我々はこの結果がイオン液体中の局所構造形成によるものであると考えている。イオン液体中の振動冷却過程は、 S_1 *trans*-スチルベンを含む局所構造内での微視的環境を反映する。一方、熱拡散定数はマクロスコピックな熱伝導の効率を示す量であり、局所構造間の境界を越えた遅いエネルギー移動を含む。イオン液体は分子液体にはない局所的な構造を持つため、その性質を正しく特徴づけるためには、通常の巨視的パラメーターのみでは不十分であることをこの結果は示している。

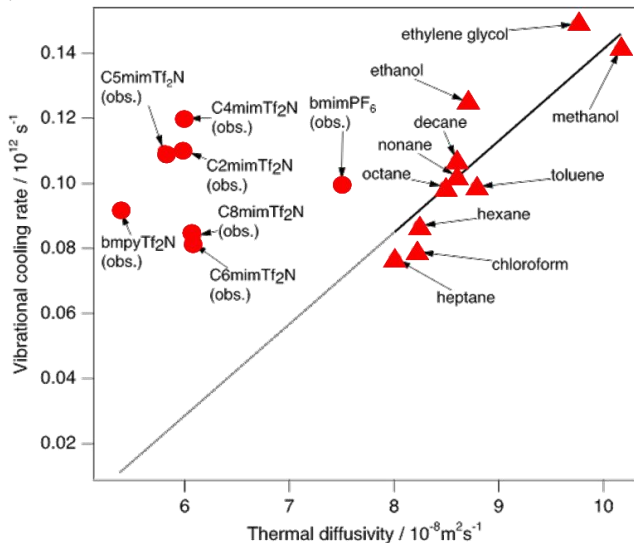


図 1 分子液体 (▲) 及びイオン液体 (●) 中の S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却速度と熱拡散定数のプロット。

1-7) *Chem. Lett.*, **36**, 504-505 (2007).

(2) 広帯域顕微マルチプレクスCARS分光システムの製作:分裂途中の分裂酵母の振動イメージング

フォトニック結晶ファイバーにより得られるフェムト秒超広帯域白色光を用いた顕微マルチチャンネルCARS分光システムを製作した。この装置は、 ~ 3500 cm^{-1} の広い波数領域を同時に測定可能で、50 msの短い露光時間で高いS/N比のCARSスペクトルを取得することができる。水平方向の空間分解能は0.5 μm で、奥行き方向の分解能は1.5 μm である。この装置を用いて、分裂途中の分裂酵母細胞を、CH伸縮CARSバンドによる振動イメージングにより、時間分解観測した(図2)。ミトコンドリアなどの膜性オルガネラの細胞内分布が細胞周期に従って時間変化の様子が明瞭に観測されている。また分裂前の隔壁の生成も明瞭に観察される。このように、製作した顕微CARS分光装置を用いると、何の予備的処理をすることなく、生細胞の振動イメージを実時間かつ非侵襲で得ることができる。

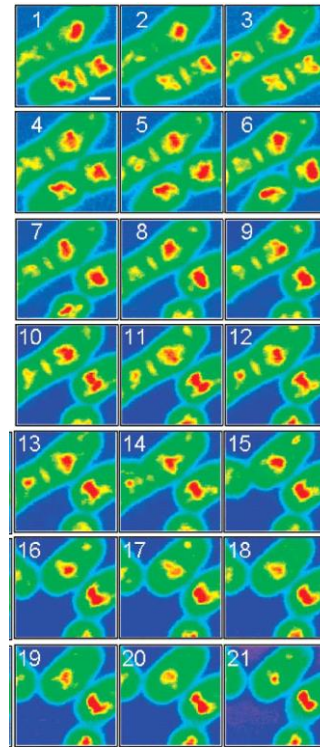


図. 2 分裂中の分裂酵母のCH伸縮バンドによる時間分解CARSイメージ。各イメージは61x61 ピクセルから成り、測定に3.8分を要した。

1-4) *Analytical Chemistry.*, **79**, 8967-8973 (2007).

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) Behaviors of the “Raman Spectroscopic Signature of Life” in Single Living Fission Yeast Cells under Different Nutrient, Stress and Atmospheric Conditions.
Yu-San Huang, Takeshi Nakatsuka and Hiro-o Hamaguchi, *Appl. Spectrosc.*, **61**, 1290-1294 (2007).
- 2) Ultrabroadband ($>2000\text{ cm}^{-1}$) Multiplex Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Spectroscopy Using a Sub-Nanosecond Supercontinuum Light Source.
Masanari Okuno, Hideaki Kano, Philippe Leproux, Vincent Couderc and Hiro-o Hamaguchi, *Optics Lett.*, **32**, 3050-3052 (2007).
- 3) Coherent Raman Imaging of Human Living Cells Using a Supercontinuum Light Source.
Hideaki Kano and Hiro-o Hamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6875-6877 (2007).
- 4) Supercontinuum Dynamically Visualizes a Dividing Single Cell.
Hideaki Kano and Hiro-o Hamaguchi, *Analytical Chemistry.*, **79**, 8967-8973 (2007).
- 5) Intra- and Intermolecular Vibrational Energy Transfer in Tungsten Carbonyl Complexes $\text{W}(\text{CO})_5(\text{X})$ ($\text{X} = \text{CO}$, CS , CH_3CN , and CD_3CN).
Motohiro Banno, Koichi Iwata and Hiro-o Hamaguchi, *J. Chem. Phys.*, **126**, 204501 (1-9) (2007).
- 6) Picosecond Time-resolved Fluorescence Study on Solute-Solvent Interaction of 2-Aminoquinoline in Room-Temperature Ionic Liquids: Aromaticity of Imidazolium-Based Ionic Liquids.
Koichi Iwata, Minoru Kakita and Hiro-o Hamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4914-4919 (2007).
- 7) Vibrational Cooling Process of S_1 Trans-Stilbene in Ionic Liquids Observed with Picosecond Time-resolved Raman Spectroscopy.
Koichi Iwata, Kyousuke Yoshida, Yuta Takada and Hiro-o Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **36**, 504-505 (2007).
- 8) Excited-State Structure and Dynamics of 1,3,5-Tris(Phenylethynyl)Benzene as Studied by Raman and Time-resolved Fluorescence Spectroscopy.
Tomonori Nomoto, Haruko Hosoi, Tatsuya Fujino, Tahei Tahara and Hiro-o Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 2907-2912 (2007).
- 9) Proton-Conducting Properties of a Bronsted Acid-Base Ionic Liquid and Ionic Melts Consisting of Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide and Benzimidazole for Fuel Cell Electrolytes.
Hirofumi Nakamoto, Akihiro Noda, Kikuko Hayamizu, Satoshi Hayashi, Hiro-o Hamaguchi and Masayoshi Watanabe, *J. Phys. Chem.*, **111**, 1541-1548 (2007).

2. 総説・解説

- 1) Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy. Koichi Iwata, Hajime Okajima, Satyen Saha and Hiro-o Hamaguchi, *Accounts of Chem. Research.* **40**, 1174-1181 (2007).
- 2) 時空間分解ラマン分光法による酵母単一生細胞の分子科学的解析 「生命のラマン分光指標」で見た細胞の生と死. 小野木智加朗, 内藤康彰, 濱口宏夫 「日本化学会生体機能関連化学部会ニュースレター」 **22**, 2, 2 (2007).
- 3) 時空間におけるラマン分光の極限化. 島田林太郎, 加納英明, 岩田耕一, 濱口宏夫 「光学」 **36**, 9, 498-507 (2007).