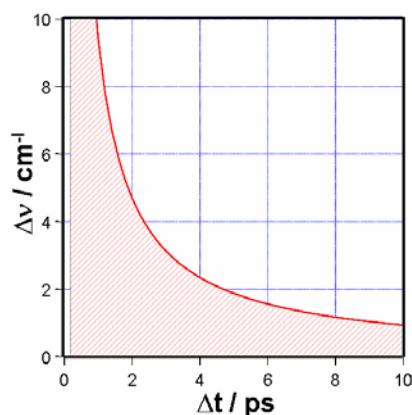


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-2. 時間分解分光
小項目	1-2-2. 時間分解振動分光

概要（200字以内）

時間分解振動分光は、化学反応中間体やラジカルなどの短寿命分子種の構造とダイナミクスに関して、他の手法からは得がたい貴重な情報を与える。時間分解赤外分光、時間分解ラマン分光、時間分解 CARS 分光がすでに物理化学の基盤的手法として確立している。エネルギーと時間の不確定性から、数 cm^{-1} のエネルギー分解能を要求すると、時間分解能を数 ps 以下にすることはできない。（右図）。したがって、通常の意味での振動スペクトルが観測できるのは、ps の時間領域までである。



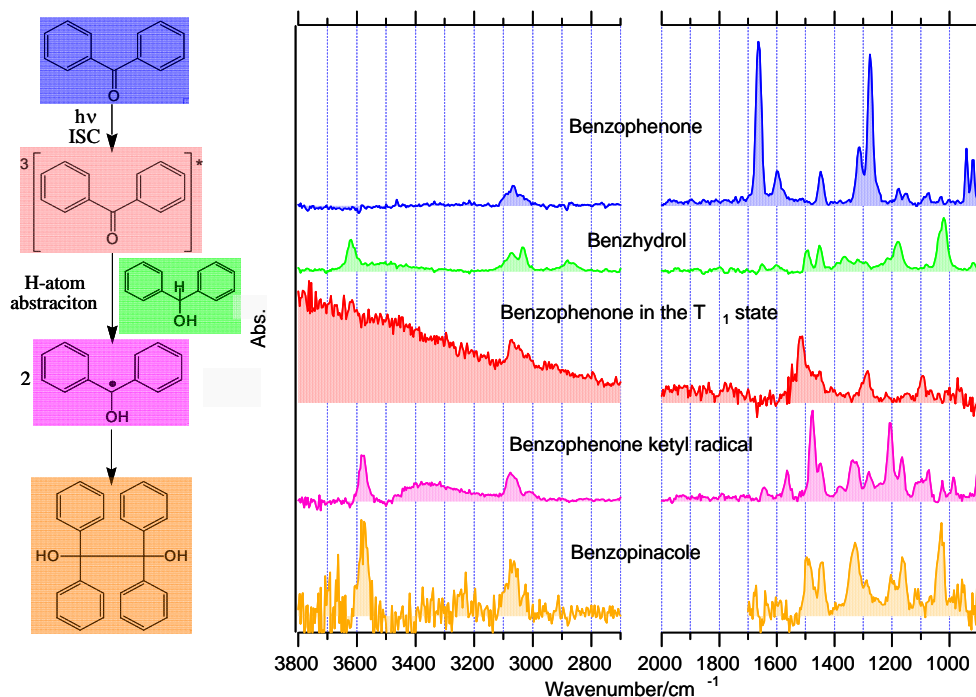
レーザーパルス幅とスペクトル幅の相関

現状と最前線

レーザー分光の特徴である高速性と、「分子の指紋」を与える振動分光の情報量を併せ持つ時間分解振動分光は、化学反応の途中に現れる短寿命中間体の構造やダイナミクスについて詳細な知見を与える。パルスレーザーの技術が発達した 1970 年代の後半に産声をあげ、現在では化学反応機構の解明を目指す物理化学の基盤的手法として確立されている。時間分解赤外分光、時間分解ラマン分光、時間分解 CARS (Coherent Anti-Stokes Raman Scattering) 分光が広く用いられている。いずれの手法でも、不確定性原理による限界であるピコ秒の時間分解能が実現されており、バンド幅が広がることを厭わなければ、フェムト秒の時間分解能による測定も可能である。ナノ秒時間分解赤外分光の装置は、分散型およびフーリエ変換型のものがすでに市販されている。

時間分解振動分光の応用の大多数は、ポンプ-プローブ方式による光化学反応中間体の研究である。図は、時間分解赤外分光によって、典型的な光化学反応であるベンゾフェノンの水素引き抜き反応を追跡したものである。反応物であるベンゾフェノンとベンゾヒドロール、反応中間体である励起 3 重項ベンゾフェノンとベンゾフェノンケチルラジカル、および生成物であるベンゾピナコールの赤外吸収スペクトルが明瞭に観測されている。最近では、蛋白質の熱変性や相転移を調べるための光誘起温度ジャンプの実験が増えている。また、pH ジャンプ、カルシウム濃度ジャンプなどの実験が視野に入りつつある。

時間振動分光は今後、顕微鏡等との組み合わせにより、空間分解能をも兼ね備えた時空間分解振動分光に発展して行くものと考えられる。生細胞やマイクロリアクター、様々なナノ空間中の短寿命分子種の構造とダイナミクス研究に、時空間分解振動分光が中心的役割を果たすことが期待される。



ベンゾヒドロール中のベンゾフェノンの光水素引き抜き反応の時間分解赤外分光

文献

- 1) 時間分解振動分光法, 濱口宏夫「ぶんせき」 **1**, 40-45 (1999).
- 2) 時間分解ラマン分光, 高田雄太, 岩田耕一, 濱口宏夫「触媒」 **47**, 5, 341-345 (2005).

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
時間分解赤外分光の測定波数領域の拡張 (遠赤外から近赤外まで)
時間分解ラマン分光装置の市販
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
ナノメートル、ピコ秒時空間分解ラマン分光の実現
超高速時間分解振動分光の熱反応への応用

キーワード

時間分解赤外分光、時間分解ラマン分光、振動スペクトル、化学反応中間体、ラジカル

(執筆者: 濱口 宏夫)