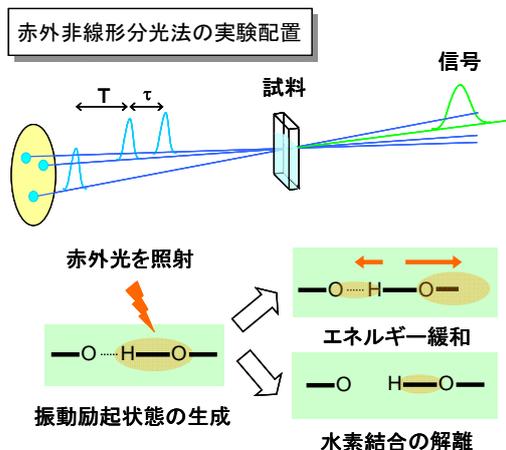


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	1-2-3. 超高速赤外非線形分光

概要（200字以内）

近年、高出力、高安定性を持つフェムト秒赤外光源の開発されたことにより、時間分解赤外分光法を用いた溶液中での振動ダイナミクスに関する研究が盛んになっている。特に2次元 NMR の原理を赤外遷移に応用した2次元赤外分光法が開発され、水溶液中の水素結合ダイナミクスや生体高分子の構造変化の追跡に適用されている。今後、反応中間体などの過渡状態への応用や波形制御した赤外パルス光による新規な赤外分光法への展開が期待されている。



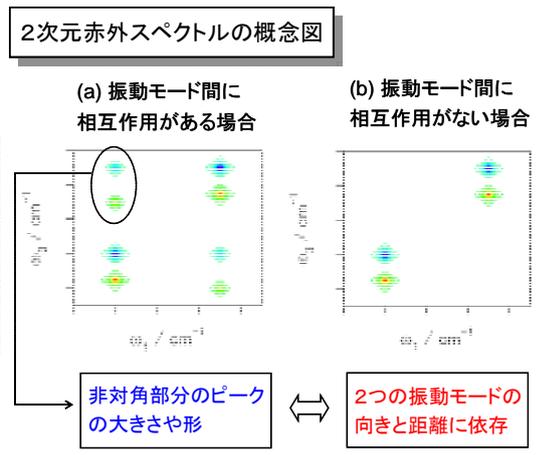
現状と最前線

分子の振動遷移は”分子の指紋“と呼ばれているように、振動遷移の大きさやエネルギーは分子構造や構成原子の種類に敏感である。このため、時間分解振動分光法は、分子の構造変化を非常に良い時間分解能で測定する最適な手段である。[1] 分子の振動遷移のエネルギーは赤外領域に位置するため、振動ダイナミクスを実時間でモニターするには、赤外領域の超短パルス光が必要となる。近年、高出力、高安定性を持つ赤外パルス光源が開発され、フェムト秒の赤外パルス光が容易に得られるようになった。これと赤外マルチチャンネル検出器を用いた測定系と組み合わせることで、質の良い時間分解赤外スペクトルが短時間で測定できるようになり、大きなブレイクスルーにつながった。

超短赤外パルス光を用いた時間分解赤外分光法のうち、過渡吸収測定をベースとしたものは、大別して、紫外・可視励起によるものと赤外励起によるものに分類できる。紫外・可視ポンプ赤外プローブの過渡吸収を用いた時間分解赤外分光法による研究では、電子励起状態で起こるプロトン移動、異性化反応、電子移動反応のダイナミクスの追跡に応用されている。また、光受容性タンパク質の発色団の構造変化の初期過程の研究にも用いられており、そのダイナミクスについて有用な知見が得られている。また、赤外ポンププローブの過渡吸収の測定では、主に水素結合系の振動ダイナミクスに焦点が置かれており、水やアルコール類の振動エネルギー緩和過程や回転緩和過程について精力的に調べられている。特に、分子間や分子内水

素結合を持つ化合物で OH 伸縮振動モードと強く相互作用した低振動モードに由来する量子ビートの観測が報告されており、注目を集めている。

3次の非線形光学現象を利用したフォトンエコー法も赤外遷移に応用され、振動エネルギーの揺らぎの相関関数の計測が盛んに行われている。水素結合性溶媒を対象とした実験では、水素結合の生成と解離に由来するネットワークの構造変化に関する詳細な知見が得られている。分子動力学計算などの理論的な研究結果と比較することにより、分子レベルでの水素結合ダイナミクスの議論が可能となった。さらに2次元 NMR の原理を赤外遷移に応用した2次元赤外分光法が開発され、大きな注目を集めている。2次元赤外スペクトルのピークの形状の時間変化から、異なる振動モード間の相互作用の大きさや相関、溶媒和構造の変化を非常に高い時間分解能で追跡することが可能になる。主に水素結合系での振動ダイナミクスやペプチド分子などの生体分子系の構造揺らぎの計測に応用されている。最近、紫外・可視光を励起光とした過渡2次元赤外スペクトルの測定が行われ、光をトリガーとして引き起こされる分子構造変化の追跡に威力を発揮することが示された。また、2色の異なる赤外光を用いた計測から、振動数の大きく異なる振動モード間の相関を測定するという試みや5次の非線形光学現象をベースとした3次元赤外分光法により、揺らぎの相関関数についての詳細な情報を得るといった試みがなされている。さらに、パルス整形技術を利用して、位相制御した赤外光による2次元赤外スペクトルの計測が提案され、それに向けた実験的な試みがなされている。



[1] 日本化学会編 第5版 実験化学講座9 物質の構造 I 分光 上 丸善

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
 - 超広帯域赤外パルス光発生と波形整形技術による光電場の位相コントロール
 - フォトンエコー法をベースとした過渡2次元赤外分光法の測定手法の確立と応用
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 遠赤外パルス光を用いた分子の集団運動に起因する低振動モードの相関測定への応用
 - 2次元赤外分光法の測定系の汎用化と NMR を凌駕するレベルでの分子構造やダイナミクスの解析手法の確立

キーワード

赤外パルス光、ポンププローブ法、フォトンエコー法、水素結合ダイナミクス、2次元赤外分光法

(執筆者： 太田 薫)