

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	1-2-4. 二次元分光相関分光

概要（200字以内）

有機分子の構造決定に強力な手法である多次元 NMR と同様な手法は、他の分光法にも応用可能である。しかし、位相緩和時間が非常に短い系について、それは最近まで困難であった。ところが、近年のフェムト秒パルスレーザーの発展により、非常に短い光パルスが簡単に得られるようになった。多次元分光の手法が赤外吸収や紫外・可視吸収スペクトルにも応用が可能となりつつある。この新しい分光法の現状と最前線について報告する。

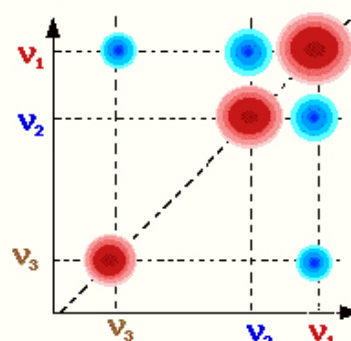


図1. 二次元スペクトルの概念図。非対角ピークは2つの状態間に相関があることを示している。

現状と最前線

多次元 NMR が開発されて以来、その方法論を他の分光分野に応用しようというのは、振動分光や電子分光の専門家の夢であった。しかし、核スピンの位相緩和時間は比較的長いのに対し、分子振動や電子状態のそれは極めて短い。そのため、安定な超短パルス光源が必要となる。近年のフェムト秒パルスレーザーシステムの発展により、徐々にこの問題は解決しはじめた。振動の位相緩和時間はピコ秒程度なので、幅が数十フェムト秒程度のパルスがあれば、コヒーレント状態を形成することが可能である。ただし、赤外吸収バンドに共鳴するような波長のパルス光源が必要であり、これが2次元(2D)赤外分光法の開発のネックとなっていた。この問題も光学パラメトリック増幅器などを応用することにより克服され、1990年代の後半からフェムト秒2D赤外分光法の研究が本格的に始まった。また5次の誘導ラマン散乱を利用した2D分光法もあるが、これは実験が極めて困難であるため、現在では世界でも2グループ程度しか取り組んでいない。電子状態の2D分光はまだそれほど発展していないが、その理由は、電子状態の位相緩和は超高速であることと、電子遷移は紫外・可視光領域にあるため、赤外に比べて光の波長が短いことである。2D分光では信号光がいつどのような形で出現するかを精密に測定しなくてはならない。これには光学的ヘテロダイン検出を応用するが、その際、局所場となるレーザーパルスと信号光の位相を正確に固定しなくてはならない。赤外線なら位相制御は比較的簡単だが、紫外・可視光になると波長が短いので困難になる。

この問題については、回折型ビームスプリッターなどを使って光学系をできるだけ小さくシンプルに製作して解決している。2次元分光を光合成のアンテナ蛋白質に応用した例を図2に示す。この2Dスペクトルの時間発展を解析することにより、エネルギー移動がどのように進行するか解明できる。

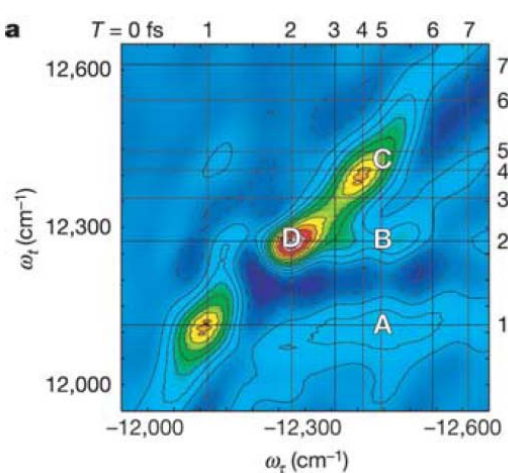


図2. 緑色硫黄細菌 *Chlorobium tepidum* から採取された光合成光受容アンテナ蛋白質の2次元スペクトル。(温度は77 K) このスペクトルの時間発展を追跡することによりエネルギー移動の経路がわかる。
T. Brixner et al., Nature, 434, 625-628 (2005).

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

2D スペクトルが測定できる周波数範囲は励起レーザーのバンド幅に依存する。現在までのところ、その範囲は数百 cm^{-1} 程度なので、今後はより短いパルスを用いバンド幅を広げていかないといけない。また、核スピンと違って電子状態や基準振動は分子内である程度非局在化しているので、2D スペクトルの解釈はそれほど単純ではない。理論面の発展も必要である。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

2D 赤外分光がいくら発展したからといって、分子の構造決定においては多次元 NMR に匹敵するようにはならないであろう。その応用は NMR ではできないことが中心となると考えられる。レーザー分光は時間分解に優れているので、超高速の化学反応の径時観測などに応用されるであろう。特にエネルギー移動や電子移動といった素過程の解明が期待される。また、電子遷移への共鳴を利用した 2D 振動分光が発展した場合、低濃度試料にも応用が可能となるであろう。

キーワード

2次元分光、多次元分光、コヒーレント制御、コヒーレンス、位相緩和、振動分光、電子分光

(執筆者: 長澤 裕)