

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-1. 光化学計測
小項目	1-1-2. 過渡ラマン

概要	
<p>時間分解ラマン分光法の測定技術は、ピコ秒の連続可変光源や高性能マルチチャンネル検出器、超狭帯域レイリーカットフィルターの開発によって飛躍的に進歩した。現在では、光化学反応の機構や振動ダイナミクスを研究する際の有力な研究手段となっている。今後は、広い範囲で連続波長可変なフーリエ変換限界光をポンプ光とプローブ光に利用することや、微小領域・微小試料の測定技術を開発することで、細胞内反応や界面光化学反応に対象を広げるであろう。</p>	
現状と最前線	
<p>時間分解ラマン分光法（あるいは過渡ラマン分光法）は、化学反応中間体などの短寿命分子種のラマンスペクトルを測定する実験手法である。ラマンスペクトルは赤外スペクトルと同様に分子構造に関する豊富な情報を含むので、時間分解ラマンスペクトルは光化学反応の反応機構を研究する際の強力な実験法となっている。</p> <p>時間分解ラマンスペクトルの測定には、多くの場合「ポンプ - プローブ法」を用いる。試料分子にポンプ光パルス照射して短寿命分子種を生成し、次にプローブ光パルス照射してその短寿命分子種のラマンスペクトルを測定する。時間分解ラマン分光法が測定対象とする短寿命分子種は生成密度が小さいので、ラマンスペクトルの測定の際にはラマン分光法の「共鳴効果」を利用した共鳴ラマンスペクトルを測定する。共鳴ラマンスペクトルの測定のためには、測定対象となる短寿命分子種ごとに最適なプローブ光の波長を選択する必要がある。プローブ光が広い波長領域で波長可変であることには大きな意味がある。レーザー技術の進歩によって、近年ではサブピコ秒領域までの波長可変光パルスを得ることが比較的容易になっている。</p> <p>光電場の時間幅とエネルギー幅(周波数幅)の積は、一定値以下にはできない。光パルスの時間幅とエネルギー幅(分光でよく用いられる波数を単位として記してある)の関係を図に示す。実現可能な光パルスは、図の曲線(双曲線)よりも右上の領域の時間幅および波数幅を持つものに限られる。実線上の光パルス(「フーリエ変換限界パルス」と呼ばれる)を得ることができ</p>	

れば理想的であるが、広い波長領域で波長可変なフーリエ変換限界パルスで得ることは容易でない。近年多く用いられている光パラメトリック増幅法で典型的に得られるのは、時間幅とエネルギー幅の積がフーリエ変換限界の2倍程度の光である。

CCD 検出器に代表される紫外から可視領域のマルチチャンネル光検出器の検出感度は、原理的な限界にまでほぼ達している。波長 1000 nm 以上の近赤外領域での高性能光検出器の開発が、今後のラマン分光法一般の発展にとっての大きな課題である。

レイリー散乱光を除去する目的で、超狭帯域レイリーカットフィルターが広く用いられている。しかし、このフィルターは、使用するプローブ光波長に対してそれぞれ1個ずつ用意しなければならない。実際の測定時には、プローブ光源が連続波長可変であっても、レイリーカットフィルターの制約からプローブ光として選択できる波長が限られる場合が多い。

時間分解ラマン分光法では、ポンプ光とプローブ光の双方が試料に吸収される場合が多いので、照射によって損傷を受ける固体試料の測定は容易でない。これまでの時間分解ラマン分光法の測定の多くは、試料の循環によって照射による損傷を避けられる溶液を測定対象としている。逆に、時間分解ラマン分光法は、溶液試料の測定時に溶媒分子による妨害を受けにくいという利点を有している。

時間分解ラマン分光法を利用した研究の多くは、溶液中の光化学反応機構や振動準位のダイナミクスを対象としている。分子の構造に応じて敏感に変化するラマンスペクトルがこれらの研究において提供する豊富な情報は、他の方法からは得がたいものである。さらに、今後微量試料や微小領域を測定する技術を開発することで、測定対象を細胞内での生化学反応や界面光化学反応などの不均一な複雑系での化学反応に拡大することができるであろう。また、紫外光から近赤外光にわたる広い領域で波長可変なフーリエ変換限界ピコ秒光パルスおよび超狭帯域レイリーカットフィルター、近赤外領域での高性能マルチチャンネル光検出器などが開発されれば、より広範な測定対象についての精密な測定および解析が可能となり、光化学の基礎から応用までの研究分野で汎用的に利用される実験手法となるであろう。

文献 実験化学講座第5版 分光 (I), 8.3.4 時間分解ラマン, 日本化学会編, 丸善(東京, 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

紫外から近赤外領域(波長 200 から 1200 nm)での波長可変ピコ秒フーリエ変換限界光源および波長可変レイリーカットフィルターの開発。高精度近赤外マルチチャンネル光検出器の開発。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

微小領域測定技術の開発と界面光化学反応や生体光化学反応の機構解明への応用。

#### キーワード

ピコ秒, 化学反応機構, 振動ダイナミクス, フーリエ変換限界, 微小領域・微小試料

(執筆者: 岩田耕一)