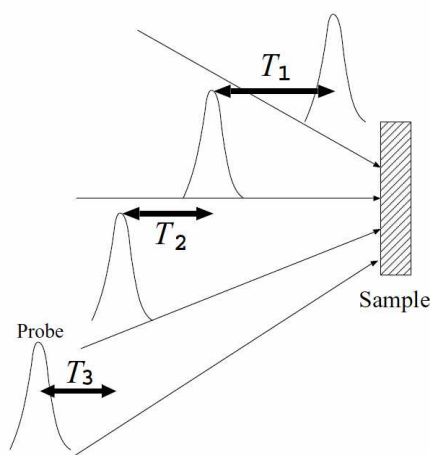


Multi-Dimensional IR Spectroscopy for Intra- and Inter-Molecular Vibrations

京都大学大学院理学研究科 金賢得、谷村吉隆

多次元分子振動スペクトロスコピー

多次元振動スペクトロスコピーは分子の構造や特性に対する敏感性から、通常の（1次元）振動スペクトロスコピーでは得られなかった様々な分子の情報を与える新たな実験手法として注目されている。多次元赤外スペクトロスコピー実験では下図のように多数回のパルスをサンプルに当て、その応答を見る。このため、一回の光応答を見る通常の振動スペクトロスコピーよりもより多くの分子情報を得ることができると考えられている。下図は、3次元赤外スペクトロスコピー実験の模式図である。第一パルスが時刻0、第二パルスが時刻 T_1 、第三パルスが時刻 $T_1 + T_2$ で照射され、シグナルは時刻 $T_1 + T_2 + T_3$ で検出される。



モチベーション

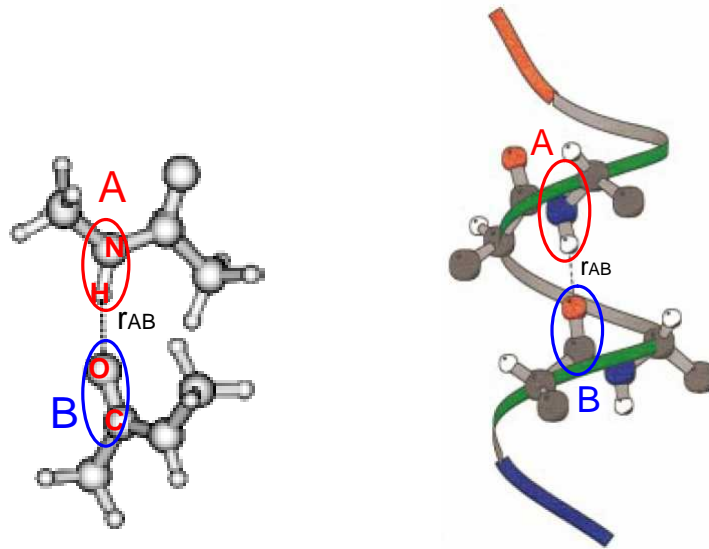
本研究でターゲットとするのは、次ページの図に示したようなタンパク質などの生化学分子と二量体分子である。図中の分子中にはAとBの間に双極子-双極子相互作用と双極子-誘起双極子相互作用という二種類の本質的な双極子相互作用が働いている。これらの相互作用の強さはAとB間の距離 r_{AB} の三乗に反比例する。この事実は、もし二つの相互作用の効果を単独で検出できたならば、分子構造（ $= r_{AB}$ ）に関する情報を fs や ps オーダーの時間分解能で直接得ることができることを示唆している。

通常の（1次元）振動スペクトロスコピーでは上記相互作用の単独検出は不可能である。本研究の目的は、多次元赤外スペクトロスコピーの実験結果に解釈を与える理論的枠組みを提案し、多次元赤外スペクトロスコピーの持つ新たな可能性を提示することにある。

理論的枠組み

本研究では、上記二つの双極子相互作用、及び分子振動ポテンシャルの非調和性と双極子と分極率の非線形性を考慮して分子振動モデルの運動方程式を立て、それを外部電場の1次・2次・3次のオーダーで陽に解くことに成功した。その解を用いれば1次・2次・3次の各オーダーの実時間応答関数を計算でき、さらにそれらのフーリエ変換から各オーダーの赤外スペクトルの形を求められる。ここで1次の赤外スペクトルが通常の赤外スペクトロスコピーに相当し、2次及び3次の赤外スペクトルが多次元赤外スペクトロスコピーに対応する。

ただし、2次の赤外スペクトルは等方的な試料においては対称性から検出されないため、本研究では3次の赤外スペクトルまでを計算した。



結果

本研究で得られた結果により、多次元赤外スペクトルにおいて、二つの双極子相互作用・分子振動ポテンシャルの非調和性・双極子と分極率の非線形性の4つの主要な効果の相対的な大きさを見積もることが可能となった。さらに4つの効果が同程度に出現するような複雑な分子モデルにおいて、多次元赤外スペクトルは双極子-双極子相互作用と双極子-誘起双極子相互作用、そして分子振動ポテンシャルの非調和性をそれぞれ独立に検出できることが可能であることを示した。特に、双極子-双極子相互作用と双極子-誘起双極子相互作用がそれぞれ単独で検出できたことで、それらのピーク強度から r_{AB} の値を fs や ps オーダーの時間分解能で直接得ることが可能となる。

本研究では、実験やシミュレーションの簡便な解析ツールとして、本プロジェクトで得られた理論的な表式を基に開発した無償プログラムを web 上で公開している。(下記参考文献を参照) 今後は開発したプログラムの正確性・有用性を実験やシミュレーションを通して検証していきたい。

参考文献

Kim Hyeon-Deuk and Yoshitaka Tanimura, Journal of Chemical Physics Vol.123 (2005) 224310.