近赤外分光

I. 概 論

尾崎 幸 洋・池羽田晶文

関西学院大学理工学部・近赤外環境モニタリングシステム研究センター
兵庫県三田市学園 2-1 (〒669-1337)

(2004年 1 月 6 日 受理)

Near-Infrared Spectroscopy

I. Introduction

Yukihiro OZAKI and Akifumi IKEHATA

School of Science and Technology, Research Center for Near-Infrared Spectroscopy,
Kwansei Gakuin University, 2-1, Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337, Japan

(Received January 6, 2004)

Keywords: near-infrared spectroscopy, vibrational spectroscopy, overtones, combinations,
anharmonicity, hydrogen bondings

最近, 近赤外分光法が基礎研究から応用にいたるまで幅広い分野で注目されている¹⁻⁵⁾. 近赤外分光法は発展途上の若い分光法であり, 非常に大きな可能性を秘めている. ここ数年, 近赤外分光法を用いた基礎研究が分子構造討論会, 溶液化学シンポジウムなどにおいて目立ってきている. また一方において近赤外分光法は脳科学⁶⁾, 環境科学⁷⁾, 天文学⁸⁾などの分野にも使われ始めている. かつては“Sleeping Giant”と呼ばれていた近赤外分光法であるが, いまや世界を駆け巡る Giant となっている. 本稿では, 講座「近赤外分光法」の第 1 講として近赤外分光法の歴史, 特色, 基礎について解説する.

1. 近赤外分光法の歴史と発展

最初に近赤外域を定義しよう. 分子分光学の分野では一般に 800 nm (750 nm からとする場合もある) から 2500 nm (12500 から 4000 cm^{-1}) の領域を近赤外域と呼ぶ.

近赤外分光法の歴史は古いとも言えるし, 新しいとも言える. 最初に近赤外域の吸収スペクトルが報告されたのは 1881 年のこと (Abney と Festing⁹⁾) であるから, 近赤外分光法は長い歴史を持つとも言える. しかしそれが一つの独立した分光学として確立したのは 1970 年代前半である. 近赤外域のスペクトルの測定が本格的に行われるようになったのは 1940 年代になってからのことである. 50,

60 年代には近赤外分光法に関する論文がかなり発表されている¹⁰⁻¹⁷⁾. 我が国でも田中¹⁸⁾と間宮¹⁹⁾が総説を発表している. 当時の近赤外分光法は, 独立した一つの分光法というよりは赤外分光法の延長と考えられるものである. その頃の近赤外分光学の研究は, ①有機化合物の近赤外スペクトルのバンドの帰属に基づく化学構造—スペクトル相関の研究, ②倍音, 結合音の研究, それに関連した非調和性の研究, ③水素結合の研究, に分けられる. 数は少ないが気体やラジカルの研究などもある. これらの中で水の構造研究^{12,13)}やアルコール, アミンなどの水素結合研究^{14,15)}などは今につながるものである. 一部の研究者はすでに近赤外分光法のユニークさや興味深さ (倍音, 結合音が水素結合の研究に役立つ, スペクトル測定のための前処理が簡単, あるがままでスペクトル測定が可能など) に気付いていたが, 多くの分光学者の興味は, 発展著しい赤外分光法 (中赤外域) に向いていた.

近赤外分光法の成立のきっかけを作ったのは, 意外にも農産物の品質管理の研究に従事していた農学者 (K. Norris) であった²⁰⁾. 彼が考えていたのは小麦粉の水分定量に近赤外分光法を用いるということであった. 図 1 に示すような小麦粉の近赤外スペクトルを測定するのは容易である. しかしながら小麦粉のスペクトルは水, タンパク質, 脂質などのスペクトルの重なりであるので, それから

図1 小麦粉の近赤外拡散反射スペクトル（近赤外拡散反射スペクトルでは、通常、縦軸に $\log(1/R)$ をとる。ここで R は相対拡散反射率である。詳しくは文献4を参照のこと）。

水分に関する情報を直に引き出すのは、容易ではない。Norris は長年にわたる研究の末、1968年になって、重回帰分析を用いることにより水分を定量することが可能であることに気が付いたのである。（Norris が最初に近赤外分光法に関する論文を書いたのは、実は1951年のことである²¹⁾。しかしその頃の研究はまだ近赤外分光法の大発展にはつながらなかった）

旧来の分光学的方法を知り尽くした分光学のエキスパートではなく、むしろ伝統的なスペクトル解析法にあまりとらわれなかった農学者の頭にすばらしいひらめきが出てきたのである。この近赤外分光法に重回帰分析を組み合わせた近赤外分光法—重回帰分析法は、まず農業分野において、そしてその後、食品、ポリマー、薬品、石油化学などの分野において非破壊分析法として次々と広がっていった¹⁻⁵⁾。

近赤外分光法の応用を飛躍的に発展させたもう一つの重要な研究は、Jobsis²²⁾による医学応用の研究である。彼は1977年にネコやヒトの頭、イヌの心臓に近赤外光を照射し、透過光を検出するのに成功した。また、このとき、透過光量が動物の呼吸状態によって変動することも示した。このように60年代、70年代に、伝統的な分光学的発想とは全く異なった発想に基づく2人の先達によって Sleeping Giant はたたき起こされたのである。

近赤外分光法を発展させたもう一つの原動力は、70年代のケモメトリックス法²³⁾の確立である。ケモメトリックスを最初に取り入れた分光法が近赤外分光法である。近赤外分光法とケモメトリックス法は70年代、80年代相携えて進歩したが、このようなスペクトルからの情報抽出に統計的方法を用いるというアイディアは、保守的な分光学者にはなかなか受け入れられなかった。70年代にはケモ

メトリックスを用いて近赤外分光法の応用に従事する研究者、技術者と旧来の振動分光学者の間に一種の“溝”が存在した。それでも Hirschfeld, Siesler, Griffiths のような分光学者らの努力により、80年代に入り近赤外分光法—ケモメトリックス法は一般の分光学者の間にもしだいに受け入れられるようになった。とくに Hirschfeld の果たした役割は大きく、国際近赤外分光学会（International Council of Near Infrared Spectroscopy: ICNIRS）は彼の貢献を讃え、Tomas Hirschfeld 賞という賞をピッツバーグ会議にもうけている。

Siesler は1980年に Holland-Moritz とともに書いた本（Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers²⁴⁾）の中で、ポリマー研究における近赤外分光法の重要性についてかなりのページを割いて述べている。Griffiths は International Diffuse Reflectance Conference (IDRC) を育てた。IDRC は近赤外分光—ケモメトリックス法に従事する研究者と赤外分光学者の交流の場となった。

このように80年代は近赤外分光法の応用が先行したが、90年代に入って近赤外分光法を用いた基礎研究も次第に活発になってきた。それは、分光器やデータ処理法の進歩や二次元相関分光法²⁵⁻²⁷⁾の提案などにより、近赤外スペクトルの帰属や解析が以前に比べれば容易になってきたからである。いろいろな応用を支えるためにも基礎研究が活発になってきた。あるいは応用研究に触発されて基礎研究が活発になってきたという面もある。最近はまだ、ケモメトリックス法を用いてスペクトルを解析するという近赤外分光法で確立した方法が、赤外、ラマン分光法においても用いられるようになってきた。近赤外分光法の発展が他の分光学の分野にも影響するようになったのである。

2. 近赤外分光法のユニークさ、おもしろさ

近赤外分光法には近赤外吸収分光法、発光分光法などいろいろあるが、今、吸収分光法を考えよう。近赤外光を分子に照射すると、倍音、結合音による遷移あるいは電子状態の遷移が起こる。従って近赤外分光法は見方によって振動分光法にもなるし、電子分光法にもなる。本稿では主に振動分光法としての近赤外分光法について解説する。近赤外分光法の特徴あるいはそのユニークさやおもしろさのほとんどは、それが禁制遷移である倍音、結合音を扱うという点からくる。すなわち、

近赤外分光法は倍音、結合音を扱う

↓

倍音、結合音は禁制遷移である

↓

禁制遷移は弱い

↓

近赤外光は透過性に優れる

↓

非破壊分析、丸ごと分析、無侵襲分析に適する

ということになる。近赤外分光法が幅広い実際的な応用分野を持つのはそのためである。一方、基礎研究の立場から考えると、次のような流れとなる。

近赤外分光法は倍音、結合音を扱う

↓

倍音、結合音の強度は非調和性と関係が深い

↓

非調和性の大きいXH伸縮振動(X=C, N, O)の倍音、結合音が近赤外域で強く現れる

↓

近赤外分光法はXH基分光法

↓

XH基の関係する水素結合、水和、分子間相互作用などの研究に使える

当たり前といえば当たり前だが、倍音、結合音のユニークさ、おもしろさがそのまま近赤外分光法のユニークさ、おもしろさとなっている。

次に実際にいくつかの近赤外スペクトルを見ながら近赤外分光法の特徴を考えてみよう。図2はシクロヘキサンの近赤外吸収スペクトルである。この例のように一般に近赤外スペクトルは、全領域を測定すると階段状になることが多い。近赤外スペクトルを3つの領域に分けて考えるというところが都合である。第一の領域は12500–9000 cm^{-1} の領域で、“近”近赤外領域（近赤外領域の中でも最も可視に“近い”）、Herschel領域、Short wavelength near-infrared (SWNIR)領域などと呼ばれる。この領域にはXH伸縮振動の高次の倍音や結合音、さらには電子遷移に基づく吸収も現れる。透過性にきわめてすぐれた領域で、この領域の光はりんごや赤ちゃんの頭くらいなら透過する。そこで“生体の窓”、“光の窓”とも呼ばれる。近赤外法に基づく医用機器や選果機はほとんどこの領域を用いている。

第二の領域は9000–5500 cm^{-1} の領域である。この領域にはXH伸縮振動の第一、第二倍音の他に多くの結合音が観測される。近赤外分光法を用いた基礎研究、応用研究に最もよく用いられる領域である。第三の領域は5500–4000 cm^{-1} の領域で、ここに観測されるバンドのほとんどは結合音によるものではある（倍音で観測されるのはC=O, C=N伸縮振動の第二倍音ぐらいである）。この領域は透過性がかなり悪い。スペクトル測定には薄いセル、薄い試料を用いる必要がある。図2のスペクトルで、9000–8000, 6000–5500, 4500–4000 cm^{-1} の領域に観測されるバンドは、それぞれCH₂伸縮振動の第二倍音と結合音、CH₂伸縮振動の第一倍音と結合音、CH₂の振動の結合音に帰属される。短波長側に行くにつれバンドの強度が著しく弱くなるのがよくわかる。

図3は二つの化合物の近赤外スペクトルを比較したものである²⁸⁾。一方の化合物はCH基をたくさん持ち、も

図2 シクロヘキサンの近赤外透過スペクトル（1 mm セルを使用）。

図3 二種類の化合物の近赤外スペクトル。

う一方の化合物はCF基をたくさん持つ点に注目されたい。前者は多くの強い吸収（CH₃, CH₂, CH基の倍音、結合音による）を示すのに対し、後者はわずかにC=O伸縮振動の第三倍音による弱いバンドを示すのみである。この二つのスペクトルにおけるバンドの強度の違いは、CH結合とCF結合の非調和性の違いによる。

3. 近赤外分光法の特徴

ここで近赤外分光法の特徴をまとめておこう。

- ① 近赤外バンドの強度は赤外バンドに比べ、はるかに弱い。しかも基本音→第一倍音→第二倍音→…と進むにつれ強度が段階的に弱くなる。表1はCHCl₃のCH伸縮振動の基本音、倍音の波数（波長）と強度を比較したものである。強度が弱いということは近赤外法の長所にもつながれば短所にもつながる。強度が弱いということは、すでに述べたように非破壊分析には便利である。また赤外スペクトルを測定するときのように薄いセルにサンプルを入れたり、薄いフィルムを用意したりする必要がない。普通の厚さのセル（たとえば1～5 mm）にサンプルを入れてスペクトルを測

表 1 CHCl_3 の CH 伸縮振動の倍音の振動数と強度

	バンドの振動数		吸収率
	[nm]	[cm^{-1}]	[$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$]
ν	3290	3040	25000
2ν	1693	5907	1620
3ν	1154	8666	48
4ν	882	11338	1.70
5ν	724	13831	0.15

定したり、普通の厚さ（たとえば数百 μm ）のポリマーフィルムをそのままスペクトル測定に用いたりすることができる。また強度が第一倍音→第二倍音→…と進むにつれ、 $1/10 \rightarrow 1/100 \dots$ というように段階的に弱くなるということは、サンプルの量や厚さに応じて光路長を自由に選べることにつながる。一方、欠点はどうかという点で、微量、微小のサンプル測定が容易でないという点である。また弱いバンドを正確に測定できる装置が必要となる。

② 多数の倍音や結合音が重なって現れる。これもやはり長所にも短所にもつながる。もちろんバンドの帰属が複雑になるという意味では短所になる。しかしながら、潜在的に近赤外法が多くの情報を含むのは多数の倍音や結合音が現れるからである（第 5 節、第 6 節参照）。問題はこのような複雑なスペクトルからいかに必要な情報を的確に引き出すかという点にある。そのために二次微分、差スペクトル計算、二次元相関分光法、ケモメトリックスなどが必要に応じて用いられる。

③ 水素を含む官能基（OH, CH, NH）によるバンドが圧倒的に多い。C-C や C=C 伸縮振動などによるバンドは観測されない（ただし C=C 伸縮振動と =C-H 伸縮振動の結合音によるバンドなどは現れる）。ほとんど XH に関するものしか測定されないということは、一方において多くの情報を失うことを意味するが他方においてそれだけ選択的な情報を与えることになる。近赤外分光法は XH 基分光法と呼んでよいくらいである。

④ 水素結合や分子間の相互作用によって特定のバンドにシフトが起こる。このシフト量は当然基準振動の場合より大きく、また倍音の次数が上がれば上がるほど大きくなる。水素結合していない XH 基によるバンドは強い近赤外バンドを与え、水素結合している XH 基によるバンドは弱い。これは水素結合すると非調和定数が小さくなるからである。

応用面から近赤外分光法の特色をまとめると次のようになる。

① 非破壊分析、in situ 分析に適している。赤外の場合

合も ATR 法や PAS 法を用いることによって非破壊分析を行うことが可能であるが、ヒトの頭の中を診るというような非破壊、無侵襲分析が可能になるのは、光分光法の中では近赤外分光法だけである。

② 非接触分析、あるいは光ファイバーによる分析も可能である。危険な環境にプローブを置き、遠隔操作を行うことも可能である。オンライン分析に向いている。

③ 水溶液での研究や分析が容易である。近赤外を用いるとバラエティに富んだ水溶液系の研究ができる。例えばしょうゆの塩分の濃度定量や市販のミネラルウォーターの源泉判別などはその応用例である。

④ 水の OH 伸縮振動によるバンドと有機化合物のそれとは赤外域では重なることが多い。近赤外域ではそれらを分けて観測することができることもある。たとえばポリエーテルやポリエステルの OH 価と含水量を同時に決定することができる。また、一級と二級の OH 基を見分けることができる場合もある。

⑤ 光路長をかなり自由に調節することができる。赤外では吸収が強すぎて非常に光路長が短いセルしか使えない、あるいは薄いフィルムを用意しなければならないなどの問題がある。その点、近赤外では光路長が 1 cm や 10 cm のセルも使うことができる。厚いフィルムもそのまま測定に使えるなどの利点がある。光路長の長いセルを用いることにより、セル表面に吸着した試料の寄与がスペクトルに現れる影響を低減できる。

装置面から近赤外分光法のユニークさ、おもしろさについて考えてみよう²⁹⁾。筆者らは近赤外域を“分光器の戦場”と呼んでいる。なぜそうなのかは近赤外域とその両隣、赤外域と紫外可視域を比較すればよくわかる。赤外域は特殊な応用や研究を除いてフーリエ変換型の分光器 (FT-IR) の独壇場となっている。一方、紫外可視域では分散型の装置が圧倒的に多い。近赤外域はどうかというと、FT 型あり、分散型（走査型及びマルチチャンネル型）あり、音響光学素子型ありと非常にバラエティに富んでいる。フィルター型も依然使われている。実際フィルター型の方が目的にあっている場合もある。近赤外分光法の装置については、本講座第 2 講において詳しく紹介される予定である。

4. 近赤外、赤外、ラマン分光学

表 2 は“振動分光三姉妹”とでも言うべき赤外、ラマン、近赤外分光法の特色を比較したものである。赤外、ラマン、近赤外分光法を特徴付ける key word は双極子モーメント、分極率、双極子モーメントの非調和性である。3 つの方法を比較すると、分子構造研究のような基礎研究には、赤外・ラマン分光法の方が近赤外分光法よりはるかに適用範囲が広い。しかし近赤外分光法は基礎研究に使えないかというところではなく、後に紹介するようにいろいろ

表2 振動分光学“三姉妹”の比較

赤外	ラマン	近赤外
双極子モーメント $C=O$, $C\equiv N$, NO_2 分子構造一般	分極率 $S-S$, $C\equiv C$ 分子構造一般	非調和性 CH , NH , OH 水素結合, 水和 分子間相互作用 非破壊, 無侵襲 丸ごと, CT
定性定量分析 微量, 微小分析 表面分析	非破壊, 表面 微量, 微小分析 高感度(共鳴ラマン, SERS)	

とユニークな応用がいくつもある(第5, 6節参照). 実際的な応用では, 近赤外分光法は赤外分光法に負けないくらいの多様性, 実用性を示す(表2).

具体的なスペクトルを用いて近赤外分光法と赤外分光法を比較すると近赤外分光法の特徴がはっきりしてくる. 図4(a)と図5(a)はそれぞれ, メタノールの近赤外スペクトル($7500\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ の領域)と赤外スペクトル($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ の領域)である(近赤外スペクトルのみ 10°C から 60°C までの温度変化スペクトルとなっている). 図4(b)と図5(b)にそれぞれの二次微分スペクトルを示す. 近赤外スペクトルで $7200\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測されるバンドは, OH 伸縮振動の第一倍音によるものである. 一方 $6000\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測されるバンドは CH 伸縮振動の第一倍音あるいは結合音によるものである. 赤外スペクトルで $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測されるバンドは OH 伸縮振動の基本音によるもの, $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ の領域に観測されるバンドは CH_3 基の伸縮振動によるものである. 近赤外スペクトルの $7200\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドは, $7200\text{--}6750\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドと $6750\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドに分けられる. 前者は温度上昇により強度が強くなり, 後者は弱くなる. したがっておそらく 7124 cm^{-1} のバンドはフリーの OH 基に, 6981 cm^{-1} のバンドは末端フリー(OH 基はフリーであるが, O 原子と他の OH 基の H 原子との間に水素結合がある)の OH 基に, 6862 cm^{-1} 付近のバンドは二分子会合体の OH 基に帰属される. $6600\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の領域のバンドは, 種々の長さの鎖状アルコールの OH 基に帰属される.

近赤外にはフリーや末端フリーの OH 基によるバンドが明確に現れるが(図4(a)), 赤外にはそれらがはっきり現れない(図5(a)). これは, フリーや末端フリーの OH 基は非調和性が大きく, 近赤外域に強調された形で現れるからである. したがって近赤外分光法を用いることによってフリーや末端フリーの OH 基を調べることができる. ただし, もちろんフリーの OH 基の定量を考えると注意が必要である(フリーの OH 基は非調和性が大きいので, それによるバンドの吸収係数が大きくなる). フリーの OH 基によるバンド以外にも, 近赤外には水素結合した OH 基によるバンドが何本かはっきりと現れる

図4 (a) メタノールの近赤外透過スペクトルの温度変化($7500\text{--}5500\text{ cm}^{-1}$) ($10\text{--}60^\circ\text{C}$). 1 mm セルを使用(b) (a)のスペクトルの二次微分.

図5 (a) メタノールの赤外スペクトル($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$). (b) (a)のスペクトルの二次微分.

が、赤外ではそれがはっきりしない(図4, 5)。カルボン酸の場合はOH基によるバンドの現れ方が近赤外と赤外でより顕著に異なる³⁰⁾。カルボン酸の近赤外スペクトルではフリーのOH基によるバンドと水素結合したOH基によるバンドが明瞭に分かれて観測される。しかし赤外スペクトルにはフリーのOH基によるバンドは常温では全く観測されない。また水素結合したOH基によるバンドは、大きく低波数シフトするためCH伸縮振動の下に隠れてしまう。

OH基と同じようなことがNH基についても観測される。Siesler³¹⁾はポリアミド12の近赤外スペクトルと赤外スペクトルの温度変化を測定し、両者を比較した。赤外域では常温で、水素結合していないフリーのNH伸縮振動によるバンドの強度は非常に弱い。高温では水素結合が弱くなるため、水素結合しているNH基によるバンドと水素結合していないNH基によるバンドがより重なり合う。よって水素結合していないNH基の定量的見積りはむずかしい。一方、近赤外域では倍音を用いるので、両者の重なりが少なくなり、フリーのNH基によるバンドの第一倍音の方が水素結合しているNH基によるそれよりもむしろ強くなる。したがって水素結合していないNH基の定量的見積りができる可能性がある。しかしながらその見積りのためには、OH基の場合と同じように、フリーのNH基と水素結合しているNH基とで非調和性が大きく異なるため、それぞれのバンドの吸収係数が大きく異なることに注意する必要がある。

近赤外スペクトルとラマンスペクトルの比較は省略するが、ここでは実用的な面から近赤外分光法とラマン分光法を比較してみよう(表2)。両者はともに代表的な非破壊分析法である。近赤外分光法を用いた非破壊分析は中身まで診ることができる丸ごと全体の非破壊分析である。光CTも可能である。一方、ラマン分光法による非破壊分析では中身を診ることはできない。主に表面部分の分析となる。ラマンの強みはより微量、微小を診ることができると言う点である。局所分析もラマンの方が容易である。ラマン分光法はまた複雑な混合物の中から特定の物質を選択的に調べることもできる(共鳴ラマン分光法)。ところでラマン分光法では強いレーザー照射により、試料が変性する、分解するというようなことも起こりうる。このような心配は近赤外分光法にはもちろんない。このように同じ非破壊という言葉を使っても二つの方法でその内容はずいぶんと異なっている。

5. 近赤外分光法の応用

ここでは近赤外分光法の応用を分子構造研究への応用と実際の応用に分けて考えよう。

5.1 近赤外分光法は分子構造研究にどのように役立つか

近赤外分光法が分子構造研究に用いられるのは、これまでややまれであった。分子構造研究に、近赤外分光法が赤外、ラマン分光法ほどに幅広く用いられることは、これからはないであろう。しかしながら、限られた目的には近赤外分光法も分子構造研究に非常に役に立つ。近赤外分光法がユニークな情報を与えるのは、XH基が関与する水素結合、分子間相互作用などに関するものである。この方面の研究は1950年代にすでに始まっているが、分光器やスペクトル解析法の進歩が十分でなかったために、大きな発展につながらなかった。注目すべき研究は1980年代終わりごろから出てきている。我が国でも谷口ら³²⁾(水、氷の研究)や岩橋ら^{33,34)}(脂肪酸、アルコールの純液体の構造)によるすぐれた先駆的な研究がある。野田と尾崎ら^{27,28)}は二次元相関分光法を近赤外スペクトルに適用し、近赤外分光法による基礎研究を発展させた。尾崎ら³⁵⁾、Kvalheimら³⁶⁾はさらに近赤外分光法による分子構造研究にケモメトリックスを用いた。

近赤外分光法を用いた水の構造研究は極めて多い。カーブフィッティング^{37,38)}、二次元相関分光法³⁹⁾、ケモメトリックス³⁹⁾、セルフモデリングカーブレゾリューション⁴⁰⁾などありとあらゆる解析法が水の近赤外スペクトル解析に用いられている。また超臨界水^{41,42)}、有機化合物の溶存水⁴³⁾、高温高圧下の水及び水溶液⁴²⁾など研究対象も広がっている。近赤外分光法による水の研究報告は近年非常に多いが、水は主として二つの構造体(弱く水素結合した水と強く水素結合したもの)からなるとする説^{39,40)}から五つの分子種からなるとする説^{37,38)}まであり、まだまだ解析は十分ではない。近赤外分光法を用いた分子構造研究で最近特に注目されているのは、近赤外分光法によるCH $\cdots$ O相互作用の研究^{44,45)}や相転移、相分離の研究⁴⁶⁾である。本稿では次の節で筆者らによるCH $\cdots$ O相互作用の研究とトリエチルアミン水溶液の混合状態の研究について詳しく述べる。

近赤外分光法はタンパク質⁴⁷⁻⁴⁹⁾やポリマー⁵⁰⁻⁵²⁾の構造研究にも使われている。近赤外分光法を用いてタンパク質の研究を行うと二次構造変化と水和の変化を同時に追跡することができる⁴⁷⁻⁴⁹⁾。この方法を用いていくつかのタンパク質分子について熱変性や酸変性過程、モルテングロビュール状態などが調べられている。近赤外分光法によるポリマーの基礎研究はかなり長い歴史を有する²⁴⁾。水素結合や分子間相互作用の研究の他に、結晶化度や異方性といった構造の詳細を偏光測定、同位体置換などいろいろな技術を用いて研究されてきた⁵⁰⁻⁵²⁾。流動光学(レオオプティックス)近赤外分光法を用いたポリマーの力学的振動に対する分子配向、コンフォメーション、結晶化度の変化に関する研究も活発である。ポリマーの研究においても赤外

分光法と近赤外分光法の大きな違いは、近赤外では厚みのある試料をそのまま透過測定に用いることができるという点にある。実際の工業的試料をそのまま用いて基礎研究ができる点がおもしろい。

電子分光法としての近赤外分光法も、もちろんいろいろな基礎研究に用いられている。最近の話題の中から拾うと、たとえば高屋ら⁵³⁾はサブピコ秒時間分解近赤外分光を用いた全トランスレチナルの光異性化反応中間体検出の試みを報告している。大橋ら⁵⁴⁾は近赤外ダイオードレーザー分光法による各種ラジカルの分子構造研究を、越ら⁵⁵⁾は近赤外光周波数二重変調分光法を用いた HO_2 ラジカルの自己不均化反応の速度論を研究している。近赤外発光の研究はきわめて多いが、たとえば一重項酸素の検出⁵⁶⁾、各種ガス分子や遷移金属分子の発光⁵⁷⁾、カーボンナノチューブの研究⁵⁸⁾などがある。

5.2 近赤外分光法の実際的な応用

近赤外分光法の実際的な応用は、その分野が限りなく広がっており、いくつもの本や総説が出版されている^{1-7,59-64)}。応用分野としては、農業、食品、薬品、化粧品、ポリマー、化学工業、石油化学、繊維、発酵工業、環境分析、鉱山資源、木材、紙、生命科学、医学、バイオテクノロジー、古文化財、美術品など数限りない。近赤外分光法を用いて調べることがらとしては、定量定性分析、物質判別、原材料試験、品質管理、オンライン分析、病気診断などである。興味深い最近の話題を拾うと、臓器移植に伴う拒絶反応の無侵襲計測⁶²⁾、脳機能イメージング⁶³⁾、光トポグラフィー⁶⁴⁾、血糖値の無侵襲計測⁶⁵⁾、湖の富栄養化の近赤外モニタリング⁶⁶⁾、古文化財（特に和紙）の劣化診断⁶⁷⁾、生活排水中の生物化学的酸素要求量 (BOD)、化学的酸素要求量 (COD) の予測⁶⁸⁾などがある。ここ 1~2 年注目されるものとして、医薬品の工程管理技術 (Process Analytical Technology: PAT) への応用⁶¹⁾がある。この分野で近赤外法が世界的に公定法になりつつある。

近赤外分光法の応用の新しい展開として、近赤外イメージング⁶⁹⁾、近赤外円偏光二色性⁷⁰⁾、表面プラズモン近赤外分光法^{71,72)}などがある。Nafie と Dukor⁷⁰⁾は近赤外円偏光二色性がエナンチオマーの定量分析などに有効であることを示した。

6. 近赤外分光法による分子構造研究

近赤外分光法を用いた分子構造研究の新しい例を二つ紹介する。

6.1 近赤外分光法による $\text{CH}\cdots\text{O}$ 相互作用の研究

最近、 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 相互作用（弱い水素結合、ブルーシフト水素結合とも呼ぶ）の研究が注目されている。筆者らは $\text{CH}\cdots\text{O}$ 相互作用の研究に近赤外分光法が有効であることを示した^{44,45)}。図 6 はメタノール含量を 5 % おきに变化さ

図 6 水-メタノール混合溶液の近赤外スペクトル (7500–5500 cm^{-1}) の濃度変化 (メタノール濃度 0~100%, 5 % おき)⁴⁴⁾。

図 7 水-メタノール混合溶液の近赤外スペクトル (6000–5700 cm^{-1} の領域) の濃度変化の二次微分⁴⁴⁾。

せた水-メタノール混合溶液（メタノール含量 0~100%）の近赤外スペクトルである^{44,45)}。7250–6000 cm^{-1} の領域に観測されるのは、水の対称及び逆対称 OH 伸縮振動の結合音とメタノールの OH 伸縮振動の第一倍音である。一方、6000–5700 cm^{-1} の領域に観測されるのは、メタノールの CH_3 伸縮振動の倍音と結合音である。

OH 領域も興味深いが、ここでは CH 領域のみに注目する。図 7 は 6000–5700 cm^{-1} の領域の二次微分スペクトルである。少なくとも 4 つのバンドが観測されているが、おもしろいことに、いずれのバンドも水の割合が増えるにつれ高波数側にシフトしている。特に高波数側の 2 つのバンドは、約 30 cm^{-1} 高波数シフトしている。図 8 はメタノール-水、エタノール-水、プロパノール-水混合溶液について、この 2 つの高波数バンドのシフトを示したものである (6000–5700 cm^{-1} の領域のバンドをカーブフィッティングすることにより、各バンドのピークトップの波数位置を求めた⁴⁵⁾)。水を加えることで起こる CH_3 バンドの高波数シフトは、 $\text{CH}_3\cdots\text{O}-\text{H}$ 相互作用の強さが変化し C-H 結合が強くなることを示唆している。このように近赤外分光法は C-H 結合の強さの変化をモニターするのに

図8 水—メタノール、水—エタノール、水—プロパノール混合溶液の5930及び5890 cm^{-1} 付近のバンドの振動数の濃度依存性⁴⁵⁾。

有効である。

6.2 近赤外分光法による相分離の研究⁴⁶⁾

相分離は熱力学的に均一な相が、ちょうど水と油のごとく二相に分離する現象で、日常的にも食品の劣化などでしばしば目にする身近な現象である。物理学的には典型的な協同現象として熱・統計力学に属する問題として取り扱われる。これによれば、個々の分子の形状や官能基間の相互作用などは、単純な相互作用パラメータに押し込めることでおおよそ普遍的な現象として解釈できてしまう⁷³⁾。したがって、これまで相分離の研究では分子間相互作用の詳細に立ち入る必要はそれほどないと考えられてきた。しかし、生体高分子や脂質膜の構造転移など、複雑な分子集合体の挙動を理解し、より高度な分子設計と制御を行うためには分子間相互作用の解明が避けて通れない問題となっている。

振動分光法を用いた溶液の分子間相互作用に関する報告^{74,75)}は数多く存在するにも関わらず、相分離を示す溶液に関する報告は少ない⁷⁶⁾。ましてや臨界点近傍に関する研究に至っては、全くと言ってよいほど前例がない。これには実験的な理由がいくつか考えられる。相分離点近傍では徐々に液滴が成長し散乱光が増大する。このためラマン分光法での測定は難しい。赤外法は長波長光を扱うので、散乱光の影響はほとんどなく、吸収スペクトルの測定自体は原理的に可能である。しかしセル長を十分短くする必要がある点が問題である。というのも、臨界点近傍では粘度の急激な変化を伴うため、 μm オーダーの薄い透過セルに

図9 水—TEA 混合溶液の相図。実線が共存曲線であり、相分離の境界を示す。点線はスペクトルのベースライン変化から求めた白濁点。参考として右に LCST 型、UCST 型相図の模式図を示す。

閉じこめられた溶液にはサイズ効果が発現するからである。場合によってはセルによる影響で相分離点がシフトするなど、現象自体がバルクと異なったものになってしまうおそれがある。バルクの情報が期待できないという点では赤外 ATR 測定も同様である。近赤外分光では、これらの問題を一挙に解消できる可能性がある。近赤外分光法ならば、セル長の問題は殆ど考えなくてよい。また赤外光に較べれば短波長とはいえ散乱の影響は少なく、白濁した場合にも十分な透過光強度が得られる。この項では水とトリエチルアミン (TEA) の混合溶液の実験結果を例に、近赤外分光法の優位性について述べよう。

この水溶液は TEA 組成 32.12 wt% において下限臨界相溶温度 (LCST = 18.163°C) を持つことが知られている⁷⁷⁾。LCST を持つということは図 9 に示す相図から分かるように、U 字形の共存曲線を境に低温時には均一相であり、高温にすると二相に分離する。これは一見すると逆の様でもあるが、タンパクの変性など生体分子に見られる機能の一部を担う重要な現象と考えられている。また、これまでに知られている LCST 型の相図を示す溶液の多くは水溶液系であることから、水素結合による溶質分子の水和が重要な働きをしていることが示唆されてきた。

図 10 に水、エタノール及び TEA の近赤外スペクトルを示す。エタノールと TEA のスペクトルの違いは 7000 cm^{-1} に位置する幅広い OH 伸縮振動の倍音である。よって TEA のスペクトルからはエチル基に関する情報だけが読みとれる。ここでもエチル基の CH 領域 (6000~5600 cm^{-1} 付近) に注目しよう。この領域のバンドの帰属は、エタノールと重水素置換エタノールのスペクトルの比較によって行うことができる。なお、本研究に用いたスペクトルのピーク位置はスペクトルの 3 次微分のゼロ交差点から決定した。図 11 に 12°C における TEA 水溶液 (TEA の濃度 0~100%) の CH 領域 (6000~5550 cm^{-1}) のスペク

図10 水、エタノール及び TEA の近赤外スペクトル.

図11 TEA 水溶液の近赤外スペクトルの濃度変化 (TEA の濃度10~100%, 10%おき) (CH 領域).

図12 TEA 濃度に対する各 CH バンドのシフト.

図13 各組成の TEA 水溶液における CH_3 縮重伸縮振動の第一倍音 (CH1) の振動数の温度変化. C.c. は臨界組成32.12 wt%を示す.

トルを示す. ここで波数を印したすべてのバンドが TEA 濃度の上昇に伴って低波数シフトしていることが, 原スペクトルからも容易に判断できる. その各バンドのシフト量をプロットしたのが図12である. 先に示したアルコールの場合と同様, いずれのバンドも TEA 濃度が薄くなる (水が増える) にしたがってはっきりと高波数シフトしているのが分かる. これもやはりアルコールの場合と同じく, $\text{CH}\cdots\text{O}-\text{H}$ 相互作用によると考えられる.

一方, 温度変化に対するこれらのバンドのシフトはどうだろうか. 徐々に温度を上げながら近赤外スペクトルを測定した. 図13に TEA の各組成の水溶液における CH_3 縮重伸縮振動の第一倍音 (CH1) の温度変化を示す. ●はセルの上部 (A) で, ○はセル下部 (B) で検出した結果を表す. 低温時, 溶液はセルのどの位置でも均一なので A, B のプロットは重なっている. 温度が上昇すると図9の相図に示した温度において A は低波数側 (TEA rich) に, B は高波数側 (water rich) に分裂し, シフトしていく. この時点において2相分離が完了し, それ以上では温度と溶解度の関係に従って各成分の分離が進行する. そしてさらに温度を上げることで A のピーク位置は無限希釈のそれに, B は純粋な TEA のピーク位置 (5930 cm^{-1}) へと近づくことがわかる. TEA 水溶液は相分離の際に強く白濁するため, 透過率は一時的に著しく減少する. しかしベースラインの変動は微分操作によって除外することができるので, 相分離点の直上であっても正確なバンド位置を読みとれる.

ここでの最も重要な発見は, 相分離前の挙動にある. TEA 水溶液では, 見た目では均一に見える一相領域にお

いても、CH バンドが温度変化に対して明らかにシフトしている。筆者らは、さらにその特徴として、臨界組成に近い組成 (30 wt% 付近) のものが最も大きくシフトしており、逆に臨界組成から遠い組成 (Off critical) ではそのシフト量が小さいということを見いだした。なお、この結果は他の CH バンド (CH₂~CH₅) でもほぼ同様であった。臨界組成から遠い組成は相分離にくい状態であるから、水-アルコール混合溶液と同様、比較的相溶性のよい状態と考えられる。また、温度上昇に伴う低波数シフトは、傾向として溶液の高濃度化に相当する。よって TEA 水溶液では均一な相溶状態であっても TEA 分子の微視的な凝集が徐々に進行し、見かけ上高濃度な状態を作りながら相分離に備えていると考えられる。

これらの結果から筆者らは、温度変化による CH 伸縮振動バンドのシフト量と溶液の潜在的な相溶性との間に何らかの相関があるのではないかと考えているが、現時点ではその詳細までは明らかになっていない。しかし、ここに示した例のように近赤外分光法を用いれば、濁った試料についても、バンドのシフトの観測から分子間相互作用について議論することができる。

7. 終わりに

以上、本稿では近赤外分光法について概説した。一口に近赤外分光法といっても、人によって電子分光法であったり、振動分光法であったりする。また、吸収、拡散反射、発光などいろいろな光と物質の相互作用に関係する。近赤外励起ラマン分光法が近赤外分光法に含まれることもある。このように幅広い分野を数ページの総説で網羅することはとても無理である。したがって本稿もあくまで筆者らが見た近赤外分光法の概説にとどまっている。

本稿でも述べたように近赤外分光法は応用色の強い分光法である。その応用分野はこれからもますます広がっていくであろう。本講座でも興味深い応用例がたくさん紹介されるはずである。応用が進んでいるわりには、それを支える基礎研究が十分でないという面が目立っている。基礎研究と応用研究をつなぐ研究が非常に重要になってきている。

近赤外分光法は分子構造研究においてもユニークな役割を果たしつつある。しかしながら近赤外分光法の安易な利用も目立つ。倍音、結合音の解析はやはりそれほど容易ではないということ十分に頭に入れておく必要がある。多くの倍音、結合音が近赤外領域には重なり合って現れる。しかもその強度は非調和性に大きく支配される。したがってカーブフィッティングなどを近赤外スペクトルに適用する場合は、その領域に何本のバンドが存在するのか、かなり慎重に調べる必要がある。倍音、結合音そして非調和性をよく理解したうえで近赤外分光法を用いれば興味深い応用例は分子構造研究においてもまだまだ出てきそうである。

参 考 文 献

- 1) B. G. Osborne, T. Fearn, and P. H. Hindle: *Practical NIR Spectroscopy with Applications in Food and Beverage Analysis* (Longman Scientific and Technical, Harlow, 1993).
- 2) D. A. Burns and E. W. Ciurczak, Ed.: *Handbook of Near-Infrared Analysis, 2nd Ed.* (Marcel Dekker, New York, 2001).
- 3) 岩元睦夫, 河野澄夫, 魚住 純: 近赤外分光法入門 (幸書房, 東京, 1994).
- 4) 尾崎幸洋, 河田 聡編著: 近赤外分光法 (学会出版センター, 東京, 1996).
- 5) H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. M. Heise: *Near-Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- 6) レーザー研究「脳機能の光計測」特集号 **30**, 11月号 (2002).
- 7) 竹本菊郎, 関 壽, 牧内正男, 高橋秀夫編: 生体・環境計測へ向けた近赤外センシング技術 (サイエンスフォーラム, 東京, 1999).
- 8) J. F. Alves, C. J. Lada, and E. A. Lada: *Nature* **409**, 159 (2001).
- 9) W. Abney and E. R. Festing: *Phil. Trans.* **172**, 887 (1881).
- 10) R. F. Goddu and D. A. Delker: *Anal. Chem.* **32**, 140 (1960).
- 11) K. Whetsel: *Appl. Spectrosc. Rev.* **2**, 1 (1968).
- 12) K. Buijs and G. R. Choppin: *J. Chem. Phys.* **39**, 2935 (1963).
- 13) M. R. Thomas, H. A. Scheraga, and E. E. Schrier: *J. Phys. Chem.* **72**, 4242 (1969).
- 14) I. M. Klotz and J. S. Franzen: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3461 (1962).
- 15) A. N. Fletcher and C. A. Heller: *J. Phys. Chem.* **71**, 3742 (1967).
- 16) P. A. Giguere: *J. Chem. Phys.* **18**, 88 (1950).
- 17) H. E. Hunziker and H. R. Wendt: *J. Chem. Phys.* **60**, 4622 (1974).
- 18) 田中誠之: 有機合成化学協会誌 **19**, 662 (1961).
- 19) 間宮真佐人: 化学工業資料 **29**, 163 (1961).
- 20) I. Ben-Gera and K. H. Norris: *J. Food. Sci.* **33**, 64 (1968).
- 21) A. W. Brant, A. W. Otte, and K. H. Norris: *Food Tech.* **5**, 356 (1951).
- 22) F. F. Jobsis: *Science* **198**, 1264 (1977).
- 23) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門—(講談社サイエンティフィク, 東京, 2002).
- 24) H. W. Siesler and K. Holland-Moritz: *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers* (Marcel Dekker, New York, 1980).
- 25) I. Noda: *Appl. Spectrosc.* **47**, 1329 (1993).
- 26) 野田勇夫, 尾崎幸洋: 分光研究 **44**, 236 (1995).
- 27) I. Noda, Y. Liu, Y. Ozaki, and M. A. Czarnecki: *J. Phys. Chem.* **99**, 3068 (1995).
- 28) W. Groh: *Makromol. Chem.* **189**, 2861 (1988).
- 29) 河田 聡: 文献 **4**, p. 59, 文献 **5**, p. 43.
- 30) 尾崎幸洋: 文献 **4**, p. 38.
- 31) H. W. Siesler: 文献 **4**, p. 139.
- 32) 谷口 弘: 文献 **4**, p. 119.
- 33) 岩橋槇夫: 文献 **4**, p. 128.
- 34) M. Iwahashi, M. Suzuki, N. Hachiya, Y. Hayashi, H. Matsuzawa, Y. Fujimoto, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem.* **97**, 3129 (1993).

- 35) H. Maeda, Y. Wang, Y. Ozaki, M. Suzuki, M. A. Czarnecki, and M. Iwahashi: *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **45**, 121 (1999).
- 36) L. Stordrange, A. A. Christy, O. M. Kvalheim, H. Shen, and Y.-Z. Liang: *J. Phys. Chem. A* **106**, 8543 (2002).
- 37) 阿部英幸, 草間豊子, 河野澄夫, 岩元睦夫: *分光研究* **45**, 133 (1995).
- 38) H. Maeda, Y. Ozaki, M. Tanaka, N. Hayashi, and T. Kojima: *J. Near Infrared Spectrosc.* **3**, 191 (1995).
- 39) V. H. Segtnan, S. Sasic, T. Isaksson, and Y. Ozaki: *Anal. Chem.* **73**, 3153 (2001).
- 40) S. Sasic, V. H. Segtnan, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. A* **106**, 760 (2002).
- 41) 小林慶太, 齋藤健一, 西川恵子: 2002年分子構造総合討論会要旨集, 1p108 (2002).
- 42) 神 裕介, 井川駿一: 2003年分子構造総合討論会要旨集, 1Ea03 (2003).
- 43) 高岡 京: 第7回非破壊計測シンポジウム要旨集, p. 7 (1991).
- 44) D. Adachi, Y. Katsumoto, H. Sato, and Y. Ozaki: *Appl. Spectrosc.* **56**, 357 (2002).
- 45) Y. Katsumoto, D. Adachi, H. Sato, and Y. Ozaki: *J. Near Infrared Spectrosc.* **10**, 85 (2002).
- 46) A. Ikehata, Y. Mikami, C. Hashimoto, and Y. Ozaki: *Chem. Phys. Lett.* submitted.
- 47) Y. Wang, K. Murayama, Y. Myojo, R. Tsenkova, N. Hayashi, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **102**, 6655 (1998).
- 48) Y. Wu, B. Czarnik-Matusiewicz, K. Murayama, and Y. Ozaki: *J. Phys. Chem. B* **104**, 5840 (2000).
- 49) K. Murayama and Y. Ozaki: *Biospectroscopy* **67**, 394 (2002).
- 50) H. W. Siesler: 文献 **5**, p. 213.
- 51) P. Wu and H. W. Siesler: *Macromol. Symp.* **143**, 323 (1999).
- 52) Y. Ozaki: in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 3, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths eds., (John Wiley & Sons, Chichester, 2002), p. 2135.
- 53) 高屋智久, 岩田耕一, 濱口宏夫, 色川勝己, 能丸圭司, 黒田晴雄: 2002年分子構造総合討論会要旨集, 1p009 (2002).
- 54) 藤竹正晴, 越前屋里奈, 栗田 聡, 岡本直己, 大橋信喜美: 2003年分子構造総合討論会要旨集, 1Cp01 (2003). R. Cireasa, D. Cossart, and M. Vervloet: *Eur. Phys. J.* **D2**, 199 (1998).
- 55) 菅野 望, 須崎光太郎, 戸野倉賢一, 手崎 衆, 越 光男: 2003年分子構造総合討論会要旨集, 4Pp095 (2003).
- 56) 鈴木喜隆: 第7回非破壊計測シンポジウム要旨集, p. 1 (1991).
- 57) 菊池浩平, 田辺千寿子, 小城吉寛, 築山光一: 2003年分子構造総合討論会要旨集, 1Pp067 (2003).
- 58) 丸山茂夫, 宮内雄平, 村上陽一, 千足昇平, 枝村理夫: 2003年分子構造総合討論会要旨集, 4Cp02 (2003). S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman: *Science* **298**, 2361 (2002).
- 59) 尾崎幸洋: 近赤外分光法 (アイピーシー出版部, 東京, 1998).
- 60) R. Raghavachari ed.: *Near-Infrared Applications in Biotechnology* (Marcel Dekker, New York, 2000).
- 61) E. W. Ciurczak and J. Drennen: *Near-Infrared Spectroscopy in Pharmaceutical Applications* (Marcel Dekker, New York, 2002).
- 62) 金城 勝: レーザー研究 **28**, 303 (2000).
- 63) 星 詳子: レーザー研究 **30**, 642 (2002).
- 64) 山本 剛, 牧 敦, 小泉英明: レーザー研究 **30**, 636 (2002).
- 65) K. Maruo, M. Tsurugi, M. Tamura, and Y. Ozaki: *Appl. Spectrosc.* **57**, 1236 (2003).
- 66) 前川孝昭, 杉浦則夫, 張 燕生, 森岡理紀, 魏 斌: 第17回非破壊計測シンポジウム要旨集, p. 157 (2001).
- 67) H. Yonemitsu, S. Tsuchikawa, and H. Oda: *J. Near Infrared Spectrosc.* **11**, 407 (2003).
- 68) 高村仁知: 第16回非破壊計測シンポジウム要旨集, p. 77 (2000).
- 69) S. V. Hammond and F. C. Clarke: in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Vol. 2, J. M. Chalmers and P. R. Griffiths eds., (John Wiley & Sons, Chichester, 2002), p. 1405.
- 70) L. A. Nafie, R. K. Dukor, J.-R. Roy, A. Rilling, X. Cao, and H. Buijs: *Appl. Spectrosc.* **57**, 1245 (2003).
- 71) A. Ikehata, X. Li, T. Itoh, and Y. Ozaki: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2232 (2003).
- 72) 池羽田晶文, 尾崎幸洋: *分光研究* **53**, 30 (2004).
- 73) H. E. スタンリー著, 松野孝一郎訳: 相転移と臨界現象, (東京図書, 東京, 1974).
- 74) K. Kamogawa and T. Kitagawa: *Chem. Phys. Lett.* **179**, 271 (1991).
- 75) K. Mizuno, S. Imafuji, T. Fujiwara, T. Ohta, and Y. Tamiya: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3972, (2003).
- 76) T. Inoue, M. Matsuda, Y. Nibu, Y. Misono, and M. Suzuki: *Langmuir* **17**, 1833 (2001).
- 77) G. P. Furrow and C. Greer: *J. Chem. Phys.* **79**, 3474 (1983).

PROFILE

尾崎幸洋 関西学院大学理工学部 教授, 近赤外環境モニタリング研究センター長 理学博士

〔略歴〕1973年大阪大学理学部化学学科卒業, 1978年同大学院理学研究科博士課程修了, 同年カナダ国立研究所(NRC) research associate, 1981年東京慈恵会医科大学助手, 1988年同講師, 1989年関西学院大学理学部助教授, 1993年同教授, 2002年学部改変により理工学部教授(現職), この間, 1993年プリンストン大学上級客員研究員。〔専門〕赤外, ラマン, 近赤外分光法の基礎研究(スペクトル解析法, 測定手法, 表面プラズモンの関係する分光法の研究)と応用(物理化学的応用および分析化学的応用) ozaki@kwansei.ac.jp

池羽田晶文 関西学院大学理工学部化学学科, 近赤外環境モニタリングシステム研究センター 博士研究員 博士(学術)

〔略歴〕2001年3月東京農工大学大学院生物システム応用科学研究所博士後期課程修了, 同年4月理化学研究所協力研究員, 2002年4月から現職。〔専門〕分子分光学, 物理化学(溶液)