

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	1-1. 高分解能分光
小項目	1-1-1. マイクロ波コヒーレント分光と量子化学

概要（200字以内）

気相分子の純回転スペクトルを観測するマイクロ波分光は、もっぱら電場と分子とのコヒーレントな相互作用を利用したフーリエ変換マイクロ波分光法により行われている。この方法は、超音速ジェット法と結びつき、不安定分子や、分子錯体の分光に活発に利用されている。最近は、2重共鳴分光法やチャープパルスを用いた広帯域分光法などの新しい手法も開発されている。また、これらの研究をサポートするものとして非経験的分子軌道計算が必須のものとなっている。

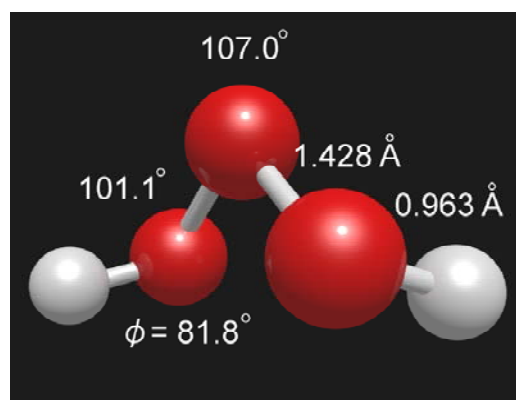


図. フーリエ変換マイクロ波分光法と2重共鳴分光法により検出し、構造決定したH₂O₂分子

現状と最前線

現在、気相分子の純回転スペクトルを観測するマイクロ波分光は、そのほとんどが電場と分子とのコヒーレントな相互作用を利用したフーリエ変換マイクロ波分光法により行われている。特に現在広く使用されているのは、これに超音速ビーム法を結びつけたものであり、ファンデアワールス結合や、水素結合により弱く結びついた分子間錯体の分光に威力を発揮している。そのため、分子間相互作用や、分子クラスターの構造の研究の重要な手法として定着している。また、レーザー蒸発法や、パルス放電法と組み合わせ、短寿命の反応中間体の分光も行われている。最近の注目すべき結果としては、短寿命の反応中間体を含む分子錯体の分光や、電荷を持つイオン種の分光が挙げられる。特に後者では、ごく最近、炭素鎖アニオンの分光が行われ、その存在が星間空間で確認されたことが挙げられる。アニオンが星間分子として確認されたのは初めてのことであり、星間化学にとっても画期的なことである。

分子の純回転スペクトルの観測には、分子の幾何学的構造に関する知見が重要である。逆に、回転スペクトルからは、分子構造を決定できる。しかしながら、実験的に決定できる構造パラメータには限界があることも多い。そのような限界を打破し、分子についてのより詳細な知見を得るためには、最近特に精度が上がり、実行も容易になった量子化学計算を援用することが高分解能分光の実験の補助手段として重要になりつつある。十分大きな基底関数を用い、電子相関をクラスター展開法や多配置参照CI法などで取り扱うことで実験結果の予

測や解釈を十分な精度、信頼性を持って行うことができるようになってきている。また、分子間錯体の分子間ポテンシャルの決定にもこのような量子化学計算は威力を発揮しており、実験結果と組み合わせた詳細な解析が行われ、その精度に対する厳密な評価も可能になっている。

フーリエ変換マイクロ波分光法は、センチメートル波の領域で非常に高い性能を発揮する。より高い周波数領域で動作する分光器の開発も試みられているが、現在の所ほとんどの装置の上限周波数は、40 GHz である。この分光法の高感度を生かし、より高い周波数の遷移を観測する手法として最近開発されたものに、フーリエ変換マイクロ波分光法の検出メカニズムを利用する2重共鳴分光法がある。これは、フーリエ変換マイクロ波分光器のマイクロ波キャビティ内に別のマイクロ波、あるいはミリ波を照射し、2重共鳴信号を観測するもので、フーリエ変換マイクロ波分光法の高い感度を維持したまま、広い周波数範囲の遷移を観測できる。2重共鳴法であるため、遷移の帰属にも威力を発揮する。その典型的な例として、フーリエ変換マイクロ波分光法で観測可能な遷移が1本しかない分子、HO₃Hの純回転遷移の観測が挙げられる。2重共鳴を与えるのは、マイクロ波やミリ波だけではなく、可視、紫外のレーザー光との2重共鳴も可能で、実際、CCSラジカルの可視の遷移がこの2重共鳴法で観測されている。

通常のフーリエ変換マイクロ波分光法はマイクロ波キャビティを利用するため、1回の測定範囲が1 MHz程度と極めて狭く、広い周波数範囲を一度に観測することはできない。最近、光源としてマイクロ波のチャープパルスを用い、遷移の検出にマイクロ波帯域を直接サンプリングできる広帯域オシロスコープを用いた分光法が開発された。また、通常のフーリエ変換マイクロ波分光法ほどの感度は得られていないが、短時間に数 GHzの周波数領域を一度に観測できる全く新しい分光法である。マイクロ波領域の分光法としては高い時間分解能も有しており、幾つかの分子種の濃度変化を同時に観測することにより、反応ダイナミクスの研究などへ応用されることが期待されている。

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

数分子程度が集合したクラスターの純回転スペクトルの観測による構造決定、運動ダイナミクスの解析。イオン種を含むツクラーの検出、構造決定

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

チャープパルスを用いた高速、広帯域分光法のような新しい手法の実用化、普及
構造決定のみならず、反応ダイナミクスの解明などへの応用の可能性。

キーワード

フーリエ変換マイクロ波分光法、純回転スペクトル、分子錯体、2重共鳴分光法、不安定分子

(執筆者： 遠藤 泰樹)