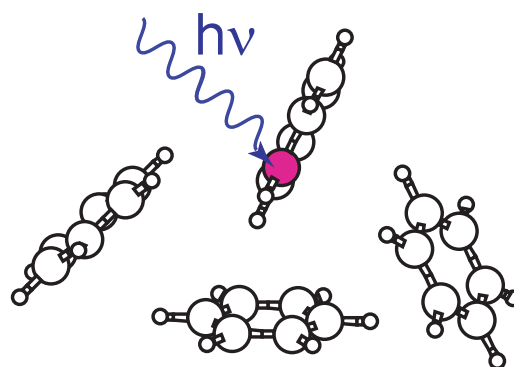


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-6. 放射光科学
小項目	1-6-7. 分子・クラスターの励起ダイナミクス

概要（200字以内）

放射光の特徴は原子核の近くに強く局在している内殻電子のようにエネルギーの高い電子を選んで（分子内で注目した原子を選択して）励起できるところにある。高エネルギー状態はいろいろな過程を経て低エネルギー状態に落ちていく。励起のあと直ちに電子や光を放出したり、中性や正負イオンに分解する途中で電子や光を放出したりする。このような励起ダイナミクスを詳しく調べると、他の手法ではわからない分子やクラスターの特性が明らかにできる。



現状と最前線

光の一種である軟X線は分子にほとんど吸収されるが、それは分子の基本成分である炭素、窒素、酸素などの元素の内殻電子が励起するからである。軟X線は太陽光には含まれているが、分子との相互作用が大きく、分子を効率よく励起したり、分解したりできるため、地上に到達するまでにすべて大気分子に吸収されてしまい、大気中では手に入れることができない。シンクロトロン放射光源によって軟X線が使えるようになった約30年前には、分子を対象に軟X線領域の光化学の研究が盛んに行われた。しかし、その後の放射光源の高輝度化と分光技術の進歩によって、非常にエネルギー分解能・空間分解能が高い軟X線が手にはいるようになったため、分子分光学的な研究が進むようになった。また、放射光源はレーザーほどにはパルス特性に自由度がなく、限られた時間分解の実験しか行われてこなかったが、最近の加速器技術を使った自由電子レーザーの開発により、時間分解実験や多光子実験に手が届くようになってきた。今後、このような傾向は益々深まるものと考えられる。

炭素、窒素、酸素の内殻励起が可能な光エネルギーは300~600 eVである。最近、エネルギー分解能1万くらいは当然になっており、50 meV程度の分解能はある。最近まで、内殻励起状態の寿命幅は100 meVのオーダーであり、光の分解能を上げる意味がないと思われていた。しかし、内殻励起（軟X線吸収）確率に比例するいろんな過程のうちで、寿命の長い過程を選んで収量スペクトルを測定すれば、内殻励起状態の寿命幅に影響を受けず、光源の分解能を上げた分に見合う微細構造やエネルギーシフトが観測できるようになる。

たとえば、窒素分子には左右の窒素原子がそれぞれ1s内殻電子を持っているが、量子力学的には左右の原子は区別できず、同位相と逆位相の状態に分裂している。通常の光電子スペクトルではその分離は困難であるが、逆位相の共鳴状態に光エネルギーを合わせた光電子スペクトルでは同位相の内殻イオン化状態を強調させることができる。このようにして同位相と逆位相の内殻イオン化状態の分裂幅が100meV程度であることが見つかった。化学結合が弱く同位相と逆位相の分裂幅が寿命幅より一桁小さくなる酸素分子でどうなるかは興味深いところである。このように内殻電子が局在しているのか否かについての不確定性原理などの量子力学的現象に関わる研究が放射光軟X線の高輝度化に伴って進んでいる。

励起状態にはRydberg状態と呼ばれる広がった励起状態と原子価状態と呼ばれる分子に局在した励起状態があることが知られている。クラスターを形成した場合、前者は周りの分子から影響を受けるが、後者はほとんど影響を受けない。このような区別は内殻励起状態では簡単である。最近の高分解能分光技術によると、窒素分子がクラスターを形成すると原子価性内殻励起状態に6meVの赤方シフトが観測された。また、ピリジンクラスターの窒素内殻では60meVの青方シフトが観測された。理論的な研究からクラスター形成によって赤方になるか青方になるかは最近接分子の配向に依存することがわかった。今後、赤方青方の符号に加え、シフト量の絶対値の定量的評価を行うことで、クラスター内の局所的な配向構造を知ることができ、自由電子レーザーが利用できるようになれば、局所配向構造変化の追跡も可能になるだろう。

また、軟X線で励起できる内殻電子のスピン軌道相互作用は価電子に比べて大きい。一重項内殻励起状態に三重項励起状態が混ざることになる。このような励起状態を中間状態とする共鳴分光では、普通、二重項状態を観測する光電子スペクトルに四重項状態も観測され、普通、一重項励起状態を観測する共鳴ラマンスペクトルに三重項状態も観測される。このように放射光を利用すれば、他の方法では困難なスピン禁制状態を簡単に調べられるようになる。その時間分解ダイナミクスの研究も可能になるであろう。

以上のように多様な分子内の原子間相互作用やクラスター内の分子間相互作用の微妙な変化を、注目した原子周辺で調べることができる高輝度放射光の特徴は、今後もいろんな切り口で利用され、局所状態分析手法としても幅広く応用されると考えられる。

#### 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  
希薄な系（質量選別したクラスター、イオン、配向分子など）に対する内殻励起研究  
真空条件を回避したその場観測による分子系の局所電子状態分析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
振動励起分子の放射光励起による励起ポテンシャル面決定や反応制御  
軟X線領域の自由電子レーザーを用いた分子の反応過程の局所電子状態追跡

#### キーワード

内殻励起ダイナミクス、クラスター、局所状態分析、軟X線分光、スピン禁制状態

(執筆者： 小杉 信博 )