

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	1-7. クラスタ
小項目	1-7-13. 分子クラスタの反応の時間分解分光

### 概要（200字以内）

分子クラスタは有限個の分子が定まった配向で結合しているため、反応機構の研究に適した系である。時間分解分光では反応を特定の瞬間に開始させるため、レーザー光で反応を開始できる光化学反応が主に研究されている。反応開始後、第2のレーザー光で反応中間体や反応生成物に固有な吸収スペクトル、光電子スペクトルなどの時間発展を追跡し、反応機構の詳細を明らかにするものである。

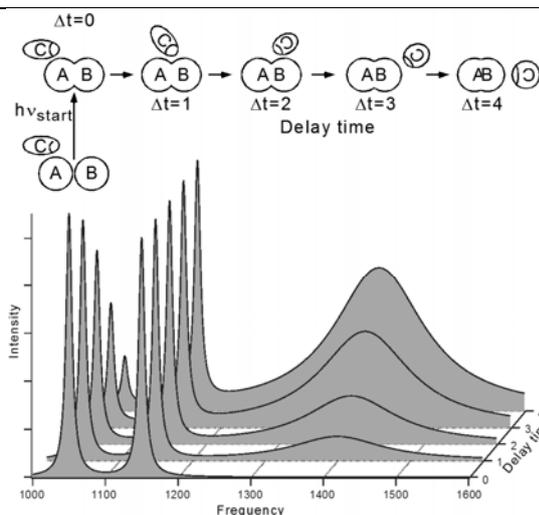


図1 分子クラスタ内反応の時間分解吸収スペクトル

### 現状と最前線

化学者の夢の一つは、化学反応の進行に伴い分子の構造が時々刻々と変化する様子を実時間で観測することである。一方、水素結合や van der Waals 力などの弱い分子間力で複数の分子が結びついた分子クラスタは、溶液や固体など凝集相の局所構造に対応すると考えられており、溶液とは異なり反応に関与する分子の数、互いの初期分子配向を定めることができるため、反応機構研究の理想系の一つと考えられる。従って、超高速時間分解分光でクラスタ内反応の進行を直接観測することは、化学反応研究の究極を目指す試みの一つと言えよう。

時間分解分光を行なう場合、任意の瞬間に反応を開始させる必要があるため、光化学反応が主として研究されている。第1のレーザー光を照射して反応を開始し、一定の遅延時間後に第2のレーザーを照射して反応中間体や生成物に固有なスペクトルを測定する。2つのレーザーの遅延時間に対するスペクトル変化が化学反応の実時間観測に対応し、そのメカニズムの詳細を明らかにできる。

反応中間体や生成物の測定にはいくつかの方法が用いられている。もっとも簡易な方法は第2のレーザーにより生成物をイオン化し、マススペクトルの時間変化を測定することである。しかし、本質的にいわゆるポンプ・プローブ法による測定と同じものであり、測定している生成物の内部状態（電子、振動状態）が不明である上に、より大きなクラスタの光解離が信号

に混入する場合がございます。また、内部状態を実験から特定できないため論拠は理論計算に頼りがちとなり、解釈には慎重な議論が必要である。

反応中間体や反応生成物の光電子スペクトルを測定しその時間発展を観測する方法は、上記の方法に比べ遙かに洗練されたものであり、中間体・生成物の電子状態変化を光電子スペクトルの変化として明瞭に捉えることができる。中性及び負イオンクラスターの光解離、電荷移動、核波束運動の観測などがフェムト秒レーザーを用いて行なわれている。特に画像観測法など生成物の角度分布の情報まで得られる方法への発展は極めて有効であり、光源の極短パルス化、X線領域に至る短波長化によりますます発展しつつある。光電子スペクトルの場合、原理的には電子状態のみならず振動、回転状態も分離観測できるはずであるが、光電子のエネルギー分解能の向上が難しいことや、主としてエネルギー分解能が低いフェムト秒レーザーが光源として用いられることから、電子状態の分離に止まっている場合がほとんどである。このため簡単な分子の核波束測定を除くと、反応中の分子構造・分子間結合の変化よりも電子状態の変化に関して議論が行なわれている。

分子構造・分子間結合の変化に関しては振動分光が有効であり、励起状態水素原子移動反応などのクラスター内反応に対して適用され始めている。時間分解赤外分光の場合、反応を開始させるレーザーと生成物を検出する第2のレーザーに加え、両者の中間の時間に波長可変ピコ秒赤外レーザーを照射して波長掃引する必要がある

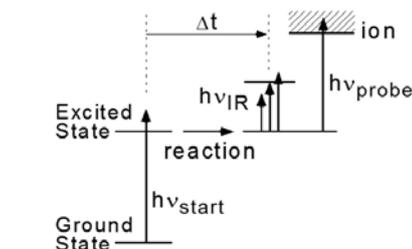


図2 時間分解赤外分光の励起スキーム

(図2)。第1のレーザーと赤外レーザーの遅延時間に応じた赤外スペクトルの変化から、化学反応を分子構造変化として把握できる。そのため、分子構造論に立脚した反応論が可能であり、化学反応の「可視化」に最も近いと言える。一方で、3台のレーザーを用いるため実験が複雑であることや、現在のレーザーでは振動分光に必要な分解能を得るためには時間分解能を数ピコ秒まで低下させなくてはならず、高速の電子状態変化を追跡しきれないなどの問題がある。

参考文献：1) A. Stolow *et al.*, *Chem. Rev.*, 1719, **104** (2004).

2) T. E. Dermota *et al.*, *Chem. Rev.*, 1861, **104** (2004).

#### 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
  - クラスターの初期状態を決める内部温度の制御
  - 生体関連分子まで含むより大きな分子クラスターでの反応追跡
  - クラスター内反応と常温凝集相での反応との関連の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - トランスフォーム限界のレーザーによるエネルギーと時間の分解能を両立させた時間分解分光。

#### キーワード

時間分解分光、クラスター、光化学、2波長分光法、超高速レーザー

(執筆者： 藤井 正明 、 石内 俊一 、 宮崎 充彦 )