

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-1. 励起分子素過程と光電子移動ダイナミクス
小項目	2-1-1. 超高分解能分光による電子状態ダイナミクス

概要（200字以内）

単一モードレーザーとドップラーフリー分光法の発展によって、現在では 0.0001cm^{-1} という極限的に高い分解能で孤立分子の電子スペクトルを測定することが可能となり、二原子分子から比較的大きな多原子分子まで、その電子、振動、回転、スピンのエネルギー準位が解明されつつある。さらに、スペクトルを詳細に解析し、電子状態間の相互作用を定量的に理解できたら、分子内振動エネルギー再分配（IVR）、光解離、三重項状態への項間交差（ISC）などの励起状態ダイナミクスの機構が明らかになるであろう。

I. 超高分解能レーザー分子分光

- ・ 0.0001cm^{-1} の分解能の分子スペクトル測定法の確立
- ・回転エネルギーの精密測定による励起分子の構造の決定

II. 励起状態ダイナミクスの解明

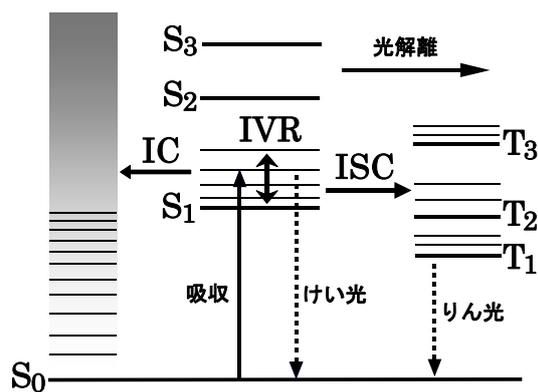
- ・エネルギーシフトとIVR
- ・線幅、強度と分子の光解離
- ・磁場分裂と三重項状態へのISC

現状と最前線

光で励起された分子には寿命があり、さまざまな過程を経て緩和されていく。それが励起状態ダイナミクスである[図1]。多くの場合励起分子はけい光を発生して基底状態へ戻っていくが、分子によっては他の振動状態へとエネルギー移動するIVR、熱的に基底状態に戻る内部転換（IC）光解離、三重項状態へのISCなどが有効に起こるものもある[2, 3]。このような励起分子のふるまいに関する研究はレーザー技術の進歩によって飛躍的に発展した。励起状態ダイナミクスは、電子励起状態の振動、回転、スピン準位が他の電子状態あるいは振動準位と相互作用して生じるものであり、これを深く理解するためには、励起状態のエネルギー準位構造を詳細に調べる必要がある。そこで、単一エネルギー準位間の遷移を分離して観測できる超高分解能レーザー分子分光が極めて有用である。

光源として必要なのが、エネルギー幅の非常に小さい単一モードレーザーであるが、最近高

図1. 励起状態ダイナミクス



性能の市販機器が開発されて普及し、安定で分解能の高いレーザー光を比較的容易に得ることができるようになった。しかし、いくらレーザー光の分解能を高くしても、対象とする気体分子の並進運動によるドップラー効果によって吸収する光の波長に分布が生じ、通常の測定では吸収スペクトル線の幅は小さくならない。そこでドップラーフリー分光法が有用であるが、これには主に分子線、二光子吸収、飽和分光の三つの手法があり、それぞれを目的に応じて使い分ける[1]。

こうして、現在では 0.0001cm^{-1} までの高い分解能をもった分子スペクトルが測定されているが、その中にはエネルギーの不規則なシフト、線幅の広がり、強度異常といった現象が観測されることがある。これらは分子の状態や準位に固有のものであり、詳細な解析によって他の振動準位との相互作用によるIVR、解離状態との相互作用による光解離の機構を知ることができる。また、磁場をかけたときのスペクトル線の分裂が観測されることもあり、これによって三重項状態との相互作用によるISCや、励起状態間の振電相互作用や電子の軌道角運動量についても説明することができる。

将来、このような超高分解能スペクトルの測定と詳細な解析を多くの分子で積み重ねていけば、励起分子の構造や電子状態ダイナミクスを一般的に理解できる可能性は大きい。さらに励起分子の緩和や光化学反応を制御することも視野に入れ、この分野の研究は今後ますます発展していくであろう。

参考文献

- [1] 日本化学会編、「第4版 実験化学講座7、分光Ⅱ」、432-443 (丸善 1992)
- [2] 分光研究、第52巻第1号、「分光学における極限を探る I 高分解能高精度レーザー分子分光」、(日本分光学会 2003)
- [3] “Dynamics of Excited Molecules; Predissociation”,
Hajime Kato and Masaaki Baba, Chem. Rev., 95, 2311-2349 (1995)

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
 - ・ ドップラーフリースペクトル測定の感度の向上
 - ・ 基本的な π 系有機分子の超高分解能スペクトルの測定と解析
 - ・ 質量同位体や置換基をもった分子との比較検討
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 励起状態ダイナミクスの機構の一般的な理解と理論的考察
 - ・ 高分解能レーザーによる光化学反応の制御

キーワード

単一モードレーザー、ドップラーフリー分光法、超高分解能スペクトル、状態間相互作用、励起状態ダイナミクス

(執筆者： 馬場 正昭)