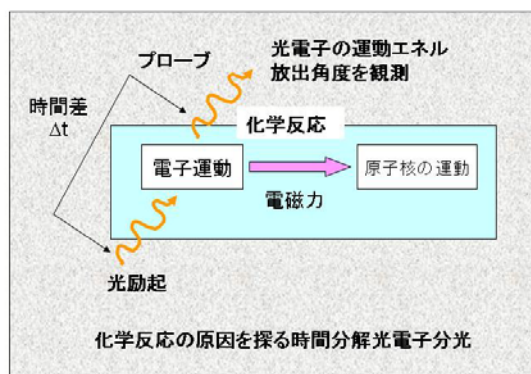


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-7. 超高速光電子分光

概要（200字以内）

光励起分子は、一重項・三重項などの複数の電子を逐次的あるいは同時に遷移しながら、反応や緩和を行うのが常である。このようなダイナミクスをスピン多重度や電子配置によらず万能に検出する手段として、対象となる励起電子状態からの光イオン化を用いるのが時間分解光電子分光法である。光電子の運動エネルギーや放出角度から電子・振動・回転運動をリアルタイムに追跡できる。光電子検出に2次元位置敏感型検出器を用いることで、光電子捕集効率が100%となり、実験の汎用性が一段と向上している。

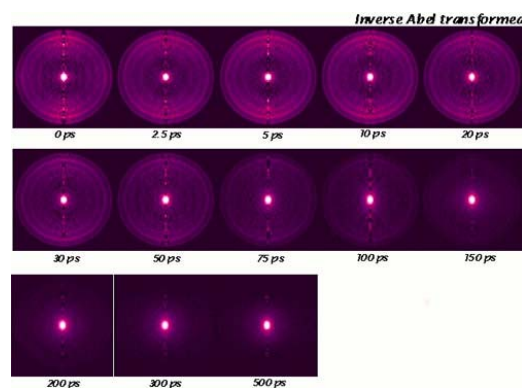


現状と最前線

化学反応の研究対象は、分子衝突によって起こる二分子反応や光吸収によって分子単体で起こる単分子反応等に分けることができる。光誘起の単分子反応は極言すれば、分子の固有状態の重ね合わせ状態を光によるコヒーレントな励起によって生成し、その時間発展によって発生する。時間分解光電子分光は、ダイナミクスを光イオン化で発生する電子の分析によって解明する。

一般に、化学反応は、分子の電子運動と原子核の運動（分子回転や分子振動）の両方を含むが、電子運動が原子核の運動よりも圧倒的に速く高エネルギーである為、核の運動は電子状態変化の結果として作用する電磁力によって駆動される（Born-Oppenheimer 描像）。したがって、化学反応の根源を電子レベルで理解する為に、電子運動あるいは電子状態を超高時間分解能で追跡したいという希求は常に存在したが、これを最も良く成功させた方法論が時間分解光電子分光である。光電子分光は1960年代初頭にTurner や Vilesov によって開発され、当初は放電管による光源が用いられたが、1980年代初頭からレーザーによる多光子イオン化光電子分光が開拓された。1990年代に入り固体フェムト秒レーザーの開発によって一挙に研究が推進され、1990年代の2次元位置敏感型検出器の導入によって、光電子の検出効率が飛躍的に改善して非常に有力な実験手段として成長した。二次元位置敏感型検出器の有効性から、時間分解光電子分光と時間分解光電子画像観測はほぼ同値の関係にある。

時間分解光電子分光では、二つのレーザーパルスを用い、第一のパルスで分子の光励起を行い、第二のパルスで光イオン化光電子分光を行う。分子が化学反応を起こす際には、分子内の電子軌道が高速な変形を起こす為、この軌道から電子を放出させるとその光電子角度分布が高速な変化を示す。この変化は、電子軌道形状の変化に直接結びつけられる。また、分子が回転運動を行うと、たとえ分子内での電子軌道形状が変化しなくても、



分子軸が実験室系に対して為す角度が時々刻々と変化する為、光電子の放出角度分布が変化する。このような時間発展の解析から、分子や電子軌道の形状といった立体化学(stereodynamics)が解明できる。また、電子軌道の変化による電子エネルギー変化、あるいは分子内振動エネルギーのモード間エネルギー移動が起こった場合には、光電子エネルギー分布が時間と共に変化するため、画像から容易に検出できる。時間分解光電子分光は、試料濃度の薄い気体分子やクラスターなどの励起状態ダイナミクス(反応・内部転換・項間交差・振動エネルギー再分配)を追跡する目的では決定的に有効な手段である。

ところで、化学者は直ぐ分子の複雑な形状を思い浮かべるが、これは分子固定系において観測される分子形状であり、量子力学的には回転量子数がゼロの分子は分子軸の方向を空間に規定することはできない。そのため、このような標的分子は等方的な物体と類似であり、光電子分布は分子や電子軌道の形状を反映する先鋭な分布を示さない。しかし、光励起によって分子軸が空間に対して何らかの偏りを持つ場合、その偏りが大きいほど分子軸を固定した際に期待されるような、ボケのない明瞭な角度分布が測定できる。時間分解光電子分光には、少なくとも二光子が関与する為、一光子の光電子角度分布よりも先鋭な分布を与える。最前線の研究では、このような分子固定系での光電子散乱分布や光電子波動関数を決定し、分子の立体化学や反応をあたかも分子に固定された座標に立って観測するかのように解明する試みが為されている。

Reference: Annual Review of Physical Chemistry, **20**, 313 (2006)

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
紫外光を用いた実験時間分解能を 10fs 程度にし、内部転換などの速いダイナミクスを詳細に明らかにする。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
極紫外・X線自由電子レーザーと通常の短パルスレーザーの同期実験。
イオン化連続帯に含まれる超励起状態が光電子分光に与える影響の解明と実験への応用。

キーワード

光電子分光、光電子角度分布、内部転換、項間交差、振動エネルギー再分配

(執筆者: 鈴木 俊法)