

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-1. 光化学計測
小項目	1-1-1. 過渡吸収

概要（200字以内）

過渡吸収測定（電子スペクトルの時間分解測定）は、下に示すような利点を持つ実験手法であり、NorrishとPorterによるフラッシュフォトリシス法（1949年）の開発以来、光化学反応中間体の測定と同定、反応機構解明の重要な中心的手法として広く用いられてきた。この50年以上の間に、パルス光源としてのレーザーの進歩とともに、測定時間分解能も格段に向上し、現在ではフェムト秒(fs)の時間分解能で反応過程の追跡も可能となっている。またこれに合わせて、測定対象もラジカル、イオンラジカル、励起三重項分子などの比較的長い寿命を持つ中間体から、励起一重項分子、また振動非緩和分子、電子位相緩和などのより短寿命中間体の関与する過程が研究対象となってきている。

過渡吸収（電子スペクトル）測定の利点

1. **すべての化学種が検出可能**
（基底状態、励起状態、イオン、イオンラジカル、中性ラジカルなど）
2. **高い時間分解能**
（高い周波数を用いるので、原理的には数フェムト秒程度の時間分解測定が可能）
3. **定量的な情報が取得可能**
（遅延時間 τ での広波長域のスペクトル→ 中間体の同定、濃度の決定が容易）

欠点

励起したときとしなかったときの差として信号が得られるため比較的強い励起条件が必要であり、非線形現象の寄与などが入りやすい。

現状と最前線

過渡吸収とは、有限の短い時間においてのみ観測される光吸収信号を意味し、短寿命反応中間体の吸収に対応するものとして用いられてきた。パルス光で光照射を行い、ある遅延時間においてスペクトル測定を行うことで中間体の同定が可能となり、その中間体の特性吸収に波長を固定しその時間変化を追跡することで、生成、減衰時定数、反応機構に関する知見が得られる。モニター光は、紫外可視領域を用いることが多いので、特に過渡的な電子吸収スペクトルに対して、一般的に過渡吸収という言葉が用いられることが多い。過渡吸収測定は、NorrishとPorterによるフラッシュフォトリシス法（1949年）の開発以来、光化学反応中間体の測定と同定、反応機構解明の重要な中心的手法として広く用いられてきた。

電子スペクトルは、電子基底状態分子、励起一重項、三重項、イオン、イオンラジカル、中性ラジカルなど、全ての化学種に固有に観測できるものであり、それぞれが特性吸収を持つので、原理的には全ての化学種の検出が可能な手法である。これは発光測定や不対電子の測定などとは大きく異なる特徴である。1960年代にパルスレーザーが開発され、これらを励起光源として利用した過渡吸収測定が可能となって以来、光源の短縮化、測定技術の進歩とともに、測定時間分解能も格段に向上し、現在ではフェムト秒(fs)の時間分解能で反応過程の追跡も可能となっている。またこれに合わせて、測定対象もラジカル、イオンラジカル、励起三重項分子などの比較的長い寿命を持つ中間体から、励起一重項分子、また振動励起状態分子、電子位相緩和などのより短寿命中間体の関与する過程も研究対象となってきている。

上にも述べたが、検出化学種に対する制限がないことから、過渡吸収測定は光化学研究においてはその反応ダイナミクス の直接測定、中間体の検出、機構解明において中心的な手法として広く用いられてきた。一方、過渡吸収信号同定のためには、化学的あるいは電気化学的などの特定の手法によって生成した特定中間体の参照スペクトルや、過渡吸収減衰や生成時定数と時間分解発光測定による時間挙動との比較など、いくつかの参照データも必要となる。これらの参照データをきちんと信頼できる手法で獲得し、そのデータを元に解析を行うことは非常に重要である。また、過渡吸収は一般に励起光源がないときとあるときの差スペクトル(差信号)として与えられるので、発光測定のようなバックグラウンドフリーの測定と比較して、大きな出力を持つ励起光が必要となる。そのため比較的高価かつ大規模なレーザー光源が必要である。また、強い励起光による多光子イオン化のような非線形現象が観測結果に含まれることも多く、このような現象に対する十分な知識と実験的な経験が観測データの解釈には要求される場合も多い。

過渡吸収を応用したものとして、過渡吸収二色性の測定も行われている。これにより、非発光性分子主の回転緩和や同種分子間エネルギー移動や電子移動に対する情報も獲得可能となっている。また単に、励起光で中間体を作成しモニターするだけでなく、積極的に2パルス目の(励起)光を照射し、多光子吸収や基底状態へのダンプ(強制失活)を行いことによって光化学反応を制御することも試みられている。

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
数フェムト秒の時間分解能を持つ過渡吸収測定法、解析手法の確立。微弱過渡吸収信号計測のための方法論の確立。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
光源、光学素子などを含めたアット秒時間分解能を持つ過渡吸収測定法、解析手法の確立。

キーワード

電子スペクトル、時間分解計測手法、反応機構、反応ダイナミクス、吸収変化

(執筆者：宮坂 博)