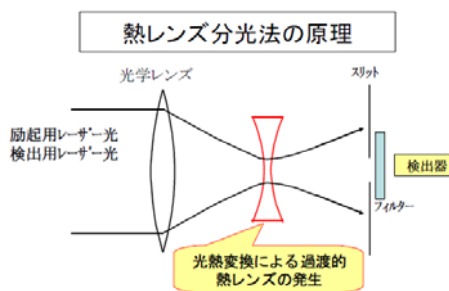


ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-1. 光化学計測
小項目	1-1-4. 熱レンズ法

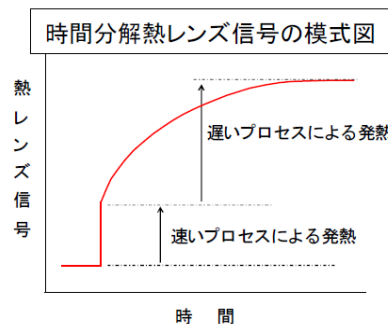
概要（200字以内）

右にその原理図を示した熱レンズ分光法は今後、微小空間での光反応解析法および微量分光分析法としての高度化（熱レンズ顕微鏡の発展等）されていくであろう。他の光反応解析装置との併用による光反応素過程の精密定量用の主要装置（反応経路の確立、量子収率の決定、溶媒効果・置換基効果等の解明）の一つに発展する可能性もある。多様な分離技術との結合による高感度分光検出器として実用化されることも期待される。



現状と最前線

液体や固体の一部で光吸収が起こり、熱が発生し、その結果生じた温度や屈折率の空間的不均一分布が原因で液体や固体の一部が光学レンズのように振る舞う現象を熱レンズ効果と呼ぶ。励起用のパルスレーザー光で過渡的に発生した熱レンズを、検出用レーザー光でモニターする様々な手法が考案されている。熱レンズ信号は、励起直後の温度レンズと熱膨張後の屈折率レンズからなる。多くの物質では温度上昇で屈折率が減少するため凹レンズとなるが、ある種の半導体、ガラスや4℃以下の水などでは屈折率の温度依存性が逆であるため凸レンズとなる。また光吸収後の温度上昇に伴う体積変化を発生した音波として検出する光音響効果、2つの光の干渉による過渡グレーティングの発生は類似した現象である。これらの効果を利用したレーザー分光法は光熱分光法と呼ばれ、高感度な手法として広範囲に利用されている。例えば右の模式図に示したように発熱の源となる物理化学過程の時間発展の速度に対応した熱レンズ信号の時間変化を観測することが可能である。一般に励起分子は、蛍光等の放射過程、化学反応、内部転換・項間交差等の無放射過程でエネルギー緩和を起こす。おのおののプロセスの速度に依存した発熱過程の時間発展に応じて熱レンズ信号の強度( $I_{TL}$ )は時間変化する。模式図の例のような熱レンズ信号は、光励起一重項分



子が高速の項間交差で三重項状態に緩和した後、ゆっくりと基底状態に戻る分子系などで観測される。光吸収断面積( $\sigma$ )、光励起分子の化学反応や無放射緩和の量子収率( $\Phi_{nr}$ )、反応や緩和の前後でのエネルギー差( $\Delta E$ )に比例する( $I_{TL} \propto \sigma \cdot \Phi_{nr} \cdot \Delta E$ )。したがって反応緩和過程が確立されている物質についてはその量子収率ならびに反応熱などに関する実験情報が得られる。一方、蛍光量子収率( $\Phi_F$ )に比例する蛍光強度( $I_F \propto \sigma \cdot \Phi_F$ )がある。したがって熱レンズ信号の強度と蛍光強度に対する励起スペクトルなどを測定すると、 $\Phi_F + \Phi_{nr} = 1$ 等の対応するプロセスの関係式を考慮することで励起分子の反応、無放射過程、蛍光に対する量子収率とエネルギー差に関する総合的な知見が得られる。特に、非発光性の化学種や反応中間体の測定に適している。

良質のレーザー光線は光学的に様々な制御が可能であり、微小空間で起こる光化学反応の解析に応用されている。電子移動、エネルギー移動、電子緩和、振動緩和、溶媒配向緩和等の素過程のエネルギー変化および量子収率の定量化に応用された多くの研究例が報告されている。熱レンズ顕微鏡への発展も今後期待されるブレークスルーの一つであろう。

基礎化学的な観点から光反応素過程の溶媒効果、置換基効果、電子緩和機構の解明等にも利用されている。二色励起法による高励起状態からの化学反応の解析、気体反応での素過程速度定数の決定、励起状態ダイナミクスの定量解析と制御方法の開拓等の研究例もみられる。化学種選択性と高感度特性を利用した金属イオンの微量定量分析への応用も報告されている。

微量の色素を含む植物プランクトン中での光化学反応の解明、活性酸素の生体内反応の定量化、食用油の光変質の定量化等の研究例もある。

他の光反応測定法(発光分光法、過渡吸収法等)との結合により、光反応解析装置としの高度化が期待される。多様な分離技術(例えば液体クロマトグラフィー、電気泳動等)との結合による分離・高感度検出器が実現すれば今後の主要な測定装置に発展していく可能性もある。

1) 梶井克純、渋谷一彦「熱レンズで観測する高励起分子」化学, **49**, 68-69 (1994)

2) 馬渡和真, 北森武彦「熱レンズ顕微鏡」ナノバイオ大辞典(テクノシステム) 403-404 (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

微小空間での光反応解析法および微量分光分析法としての高度化(熱レンズ顕微鏡の発展等)、他の光反応解析装置併用による光反応素過程の精密定量化による主要装置(反応経路の確立、量子収率の決定、溶媒効果・置換基効果等の解明)への展開

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

多様な分離技術との結合による高感度分光検出器開発への展開とその実用化、生体内分析法への発展的応用

#### キーワード

光反応素過程の定量化、微小空間での光反応の解析、非発光性化学種の高感度検出、微量試料の定量分析、生体内分析への応用

(執筆者: 渋谷一彦)