

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	1-3. 励起状態の分子構造
小項目	

概要（200字以内）

多原子分子の励起状態における分子構造を明らかにする研究が実験と計算の両面から、多数行われている。しかし、右図に示すように、励起分子のダイナミクスは複雑であり、過渡種を含めて、様々な分子運動の自由度があるなかで、どのような分子構造がどの過程にどの程度、寄与するかを明らかにすることはチャレンジングなテーマといえる。励起状態の過渡種の分子構造に関しては速い時間分解能で構造解析ができる時代になりつつある。

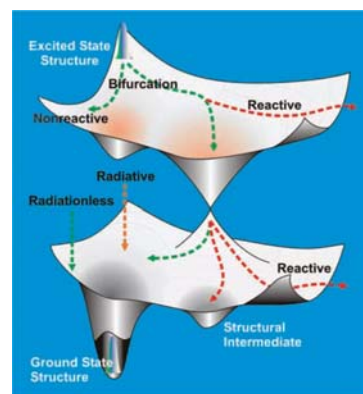
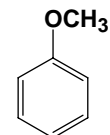


図1 分子のポテンシャルエネルギー曲面 (ref. 1より)

現状と最前線

励起分子の構造を理解する上で、気相における研究は非常に重要である。しかしながら、常温条件下での気相での実験では、分子間の衝突や熱的な緩和のため、スペクトル中に情報が埋もれてしまうことが多い。分子を孤立、極低温条件下に置く超音速ジェット法と、レーザー分光法の組み合わせにより分光学的なアプローチによる研究が多く行われている。また、現在では量子化学計算も非常に強力な手法となっており、測定したスペクトルを計算結果と比較することにより、分子の基底状態と励起状態における可能な数種の配座異性体の構造を明らかにすることが可能である。以下、我々の研究室で行ったアニソールの研究を一例として示す。

芳香族分子をはじめ比較的大きな分子における光励起状態からの緩和過程には、その分子の固有振動の影響が強く現れる。その中でも側鎖などに起因する低波数振動モード、すなわち大振幅振動の重要性が以前から言われているが、依然として明らかになっていないのが現状である。ジェット冷却したアニソールの電子スペクトルを測定することにより励起状態における分子構造と緩和ダイナミクスについて議論した。アニソール分子の最低励起一重項 (S_1) 状態からの無放射緩和過程は項間交差が支配的であり、面外振動モードは面内振動モードよりも項間交差を促進することがわかった。この現象が何に起因するの



かを調べるために量子化学計算を行い、分子構造および固有振動の解析を行った。その結果、最低励起三重項 (T_1) 状態では分子構造が大きく歪んでおり、キノイド様の安定構造を持つということが示唆された。分子の構造変化により基準振動にも変化が現れ、 S_1 状態の振動と比較して特にメトキシ基の動きを伴う低波数の面外振動モードで大きな振動数の変化が見られた。 S_1 状態で観測されたモード依存性はこの T_1 状態における分子構造・振動構造の変化によるものであると考えられる。

将来予測と方向性

Zewail ら¹⁻²⁾のグループはピコ秒の分解能をもつ電子線の回折実験をピリジン分子に適用し、励起後生成する過渡種の分子構造を推定した。また、 $C_2F_4I_2$ が I 原子を 1 個解離して生成する C_2F_4I ラジカルの分子構造も推定している。複雑な形状をもつ励起された過渡種の構造解析がフェムト秒の時間分解能で行なうことができる時代が来ると予想される。

Laane ら⁴⁾⁻⁵⁾は、大振幅振動の Franck-Condon 因子を解析的に求め、励起状態のポテンシャルのシミュレーション計算を行ない、励起状態の分子構造を決定した。励起状態の構造解析において、大振幅振動の重要性が大きいことを示唆している。

理論と実験の補完的な協力が励起状態の分子構造の解明には不可欠であろう。

Ref. (1) A. H. Zewail *et al.*, *Science*, **2001**, *291*, 458-462, *Science*, **2005**, *307*, 558-563.

(2) A. H. Zewail, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, *57*, 65-103.

(3) J. Laane, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *18*, 301-341, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 7715-7733.

キーワード

最安定構造、過渡種、緩和ダイナミクス、大振幅振動、量子化学計算

(執筆者: 市村禎二郎)