

## 高分解能レーザー分光 による励起分子の構造 とダイナミクス

馬場 正昭

京都大学大学院理学研究科准教授

昨今、学術基礎研究を続けていくことが難しくなっています。すぐに利益につながらない、役に立たない。特に私がこよなく愛している高分解能レーザー分光は日本では非常に厳しい状況で、それゆえ優れた研究設備とポテンシャルをもっている機関との共同研究は我々の生命線ともなっています。幸い分子科学研究所の多くの方々にご支援を頂き、ここ数年こつこつと共同研究を重ねて満足すべき成果を得ることができました。お礼の気持ちも込めて、ここにその経緯を紹介します。それともうひとつ、大学ではできないような研究が分子研との共同研究で実現できた私の喜びを感じてもらい、少しでも共同研究が増えたらいいかなと思っています。

5年前のある秋の日、その夏の集中豪雨で実験室が壊滅的な被害に遭って途方に暮れていた私に、分子制御レーザー開発センターの山中技術職員からメールが届きました。25年前、私が電子状態動力学部門の花崎研究室で働いていたときに装置開発室で製作してもらった超音速ジェットの真空チャンバーが保管されているので、これを使って分光測定システムを整備したいとのことでした。元々非常に感激しやすいタイプの私は感極まり、すぐに施設利用の手続きを行って分子研との共同研究が始まりました。最初は古いマシンの修復と新しい部品の製作、そして装置の組み立て。これまた感激しやすいタイプ

だった私の研究室の学生がしんどい作業を手伝ってくれて、半年後にやっとスペクトルが取れるようになりました。

とにかくジェット分光を最高のパフォーマンスでやりたかったので、装置開発室の施設利用も申請して工作をさせてもらいました。設計や工作手順については、水谷さん、青山さん、実際の作業は高松さん、宮下さんのベテランが懇切丁寧に指導をしてくれました。パルスレーザーの制御回路は、こんなものを作ってくださいとお願いただけで吉田さんがあっという間に作ってくれました。極め付けは回転楕円体面特殊反射鏡。超音速ジェット中の分子からのけい光を立体角90%以上の高効率で集光できる反射鏡を万能加工機で製作してもらいました。ただし、最終的な鏡面仕上げは手磨き。すると、国立天文台先端技術センターから超精密旋盤を使えば機械的に鏡面仕上げができるというオファーがあって、そちらにも施設利用を申請しました。かつて装置開発室にいてまさにこのジェットの真空チャンバーを製作してくれた岡田さんと超精密旋盤の専門家の三ツ井さん。二日間の共同作業で3セットも作ることができました。多くの技術者が熱心に取り組んでくれたので、報告書をまとめる際に意見を聞いてみたのが、「アナログの手仕上げか、デジタルの機械仕上げか」。双方にそれぞれこだわりがあってももちろん結論は出せませんでした。完成した鏡はどちらも素晴らしい出来映えで、これまでに測定できなかった弱いシグナルがS/N良く取れるようになりました。お金がなくとも技術と心意気があれば最高水準の実験装置ができるということを学んだ施設利用でした。

ジェットの装置の準備をしているうちに、「化学系研究設備有効活用ネット

ワーク」がスタートし、ナノ秒のパルスレーザーが整備されて有効に使えるようになりました。さらにその拠点のひとつとして、かつては分子研の共同研究の窓口として重要な役割を果たしていた「機器センター」が復活し、山中さんはそちらに移られて、測定システムの整備、ソフトウェアの開発を手掛けてくれました。おかげで蛍光励起スペクトル、分散蛍光スペクトル、フォトンカウンティング、蛍光寿命測定が非常に簡便にできるようになりました。短時間で測定を完了しなければならない共同研究では、システムの簡便さは極めて重要です。

こうしてまずは再検討が必要とされた分子のスペクトルを測定することから始めました。

### ジベンゾフラン：

ダイオキシン類のひとつで、超音速ジェット中のスペクトルとab initio計算を基に、S<sub>0</sub>およびS<sub>1</sub>状態での振動構造を明らかにしました<sup>[1]</sup>。その結果、この分子の骨格は堅固なものであり、両状態で平面をしっかりと保っていることがわかりました。同じ毒性のジベンゾダイオキシンやピフェニルでは電子励起による構造変化が著しく、低周波数の大振幅振動が重要であるのとは対照的になっています。

### 9-メチルアントラセン：

メチル基の内部回転のエネルギ準位とポテンシャル曲線を電子スペクトルの測定によって解析することは25年前からの私の目標でした<sup>[2,3]</sup>。トルエンと9-メチルアントラセンは6回対称ポテンシャルをもつ分子の数少ない例で、観測バンドを二重共鳴の実験によって正確に帰属し、ポテンシャル曲線および回転障壁の高さをab initio計算の

結果を参照して解析しました<sup>[4]</sup>。トルエンでは回転障壁の高さは非常に小さいことが知られていますが、9-メチルアントラセンではそれがかなり大きくなっています。

このような研究が進むにつれて、特に電子励起状態の理解はこれまでの研究では全く不十分であることを知らされました。そこで、すでに解明が終わっているとされている分子ではありますが、骨格がしっかりしていて大振幅振動のない多環芳香族炭化水素 (PAH) について高分解能レーザー分光を行い、スペクトルをきちんと見直してみました。

**ナフタレン：**

これまでの多くの研究により、S<sub>1</sub>状態での主な無輻射過程は三重項状態への項間交差であると考えられていました。しかし、我々は寿命が短くてけい光量子収率が小さいバンドについても高分解能分光を行い、項間交差の効率は非常に小さくて主な無輻射過程はS<sub>0</sub>状態への内部転換であることを明確に示しました<sup>[5]</sup>。また、分子内振動再分配 (IVR) が有効に生じている振動準位でも回転エネルギー準位のシフトはみられず、高い振動準位で観測された予想よりもはるかに数の多いスペクトル線はS<sub>2</sub>状態との振電相互作用によることも明らかになりました。20世紀の多くの分子分光研究に関しては、技術的な未熟と過度の競争による本質的な過ちを犯している論文が少なくありません。現在の最新装置ではるかに高精度高分解能の質の高いスペクトルを測定するとそれを明確に結論できるということを示した、私としては誇りに思っている共同研究の成果です。

こうしているうちに、光分子科学領域の大島康裕教授が単一モードレーザーのパルス色素増幅を基にした新しい高分解能分光のシステムを開発されていると聞き、早速協力研究の申請をして共同研究を始めさせて頂くことにしました。さらに分子研で進んでいた日本学術振興会の「アジアコアプロジェクト」にも参加し、台湾の原子分子科学研究所とも共同研究をさせて頂くことになりました。そこには無輻射遷移の理論の権威である林聖賢教授 (S. H. Lin) が、李遠哲教授 (Y. T. Lee) のグループとともに光化学反応の研究を続けていました。私はその中の面白そうな分子に注目し、分光学的な研究を始めました。

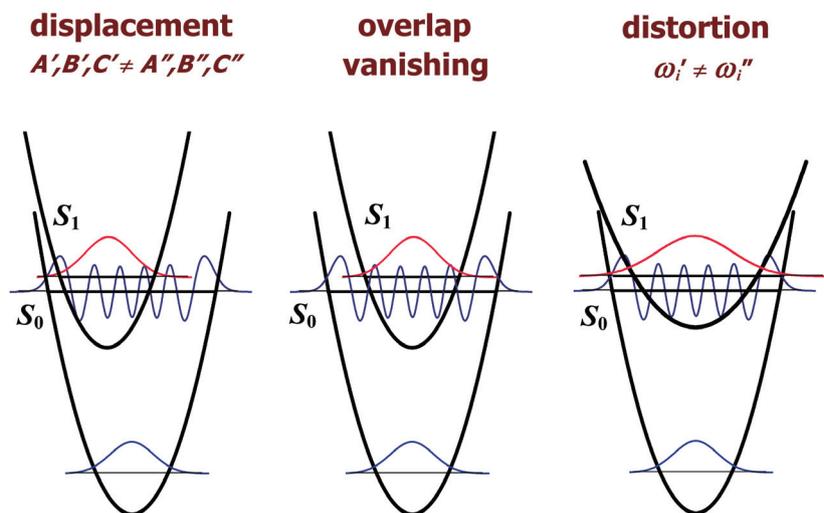
**アズレン：**

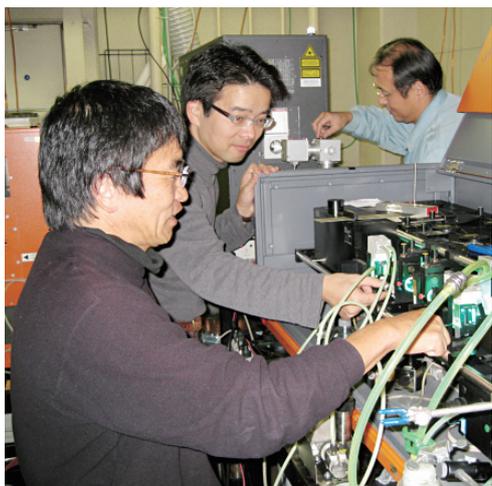
1979年、私がまだ院生だった頃、Michael Kasha教授が京都大学にいらっしゃってさまざまな分子の吸収と発光の話がされました。分子からの発光はそのスピン多重度の最低エネルギーの電子状態から生じるというよく知られているKasha則。その数少ない例外がアズレンで、S<sub>1</sub>状態からは非常に速いS<sub>0</sub>状態への内部転換によって全くけい光が出ず、その代わ

りにS<sub>2</sub>状態からのけい光は弱いながら観測されます。我々は得られた回転定数と分子軌道を考察し、その機構を詳細に明らかにしました<sup>[6]</sup>。その理論的な取り扱いはとりわけ新しいことではなく、1960年代に発表されたS. H. Lin<sup>[7]</sup>、W. Siebrand<sup>[8]</sup>、R. Bixon and J. Jortner<sup>[9]</sup>の論文の中にありました。図は、S<sub>1</sub>状態のゼロ振動準位とS<sub>0</sub>状態の高振動準位の波動関数の重なりを示したもので、たとえばS<sub>0</sub>とS<sub>1</sub>のポテンシャル曲線が同じであれば振動波動関数の重なりがなくなって内部転換は起こりません。アズレンでのKasha則の破れは安定平衡構造の違い (displacement) ではなく、ポテンシャル曲線の深さの違い (distortion) によるものであることが示唆されました。

**ピレン：**

六員環を4つもつPAHのひとつであるピレンはS<sub>1</sub>状態でのけい光寿命が1.4 μsと非常に長く、けい光量子収率は高いことが知られています。分子サイズが大きくなると準位密度が大きくなって無輻射遷移は速くなるというのが一般的な傾向ですが、そういう意味ではピレンは例外です。我々は、回転





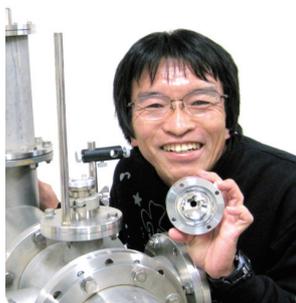
定数の決定から  $S_0$  状態と  $S_1$  状態で分子構造の違いがほとんどなく、それが非常に遅い無輻射遷移の原因になっていることを明らかにしました<sup>[10]</sup>。

これらはすべて何も特別な現象が起こっていないことを厳密に示した全くの基礎研究で、利益応用偏重の今の日本ではもちろん評価されるべくもないのですが、一步海の外へ出るとこれが楽しい。たとえばアジアコアプロジェクトで台湾へ行くと、仙人のような顔立ちの林聖賢老師が嬉しそうに私の話を聞いてくれます。この夏には分子分光のメッカであるオハイオ・コロンバスで招待講演をさせ

てもらいたいが、たくさんの方が真剣に聴いてくれて、そのあとは質問攻めでした。とにかく欧米では、老いも若きも活発に交流して楽しそうに議論や共同研究をしています。私が師として仰ぐ Jon Hougen はこのコロンバスミーティングで 50 年連続講演の表彰を受けました。David Pratt、Anthony Merer、S. H. Lin、みんな 70 歳なのに 55 歳の私より元気で基礎研究、というか学問を続けています。楽しんでるから長く続けられるんだなとつくづく思います。

この 4 月からは分子制御レーザー開発センターにおられた上田さんも機器センターのメンバーに加わり、化学系研究設備有効活用ネットワークの機器もますます充実しています（写真）。耐

震工事の引っ越しで使えなかった大島グループの高分解能レーザーシステムも復活し、超音速ジェットの装置も改善してもらいました。ほんとは少し休みたいなという私の意志とは裏腹に共同研究は自発的にどんどん膨らんでいて、嬉しい悲鳴です。とにかく、その度に親切にお世話して下さる技術職員、秘書の方々には心から感謝しています。喩えは悪いかもしれませんが、分子研は豊かな畑のような気がしています。そこに大きな可能性を秘めた種を播き、こつこつ育てて花を咲かせ実を結ぶ。それはとっても楽しいことです。おかげでこの秋にもいっぱい種を播かせてもらいました。来年の収穫が楽しみで、所長としてずっと懐深く支えて下さった中村宏樹先生に是非見て頂きたいと思っています。



ばば・まさあき

1955年福岡生まれ、玄海育ち。1981年に京都大学大学院博士課程を中退後、分子科学研究所文部技官、1986年神戸大学理学部助手、1989年京都大学教養部助教授、2004年4月より現職。研究テーマは、高分解能レーザー分光と ab initio 計算による分子の構造と励起状態ダイナミクス。3度のメシよりサッカー好きMF。

## 参考文献

- [1] M. Baba, K. Mori, M. Yamawaki, K. Akita, M. Ito, S. Kasahara, and T. Yamanaka, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10000 (2006).
- [2] M. Baba, I. Hanazaki, and U. Nagashima, *J. Chem. Phys.*, **82**, 3938 (1985).
- [3] M. Baba, U. Nagashima, and I. Hanazaki, *J. Chem. Phys.*, **83**, 3514 (1985).
- [4] M. Baba, K. Mori, M. Saito, Y. Kowaka, Y. Noma, S. Kasahara, T. Yamanaka, K. Okuyama, T. Ishimoto, and U. Nagashima, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2366 (2009).
- [5] K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, and M. Baba, *J. Chem. Phys.*, **130**, 194304 (2009).
- [6] Y. Semba, K. Yoshida, S. Kasahara, C.-K. Ni, Y. -C. Hsu, S. H. Lin, Y. Ohshima, and M. Baba, *J. Chem. Phys.*, **131**, 024303 (2009).
- [7] S. H. Lin, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3759 (1966).
- [8] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.*, **46**, 440 (1967).
- [9] M. Bixon and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **48**, 715 (1968).
- [10] M. Baba, M. Saitoh, Y. Kowaka, K. Taguma, K. Yoshida, Y. Semba, S. Kasahara, T. Yamanaka, Y. Ohshima, Y. -C. Hsu, and S. H. Lin, *J. Chem. Phys.*, **131**, 224318 (2009).