



光化学反応とレーザー

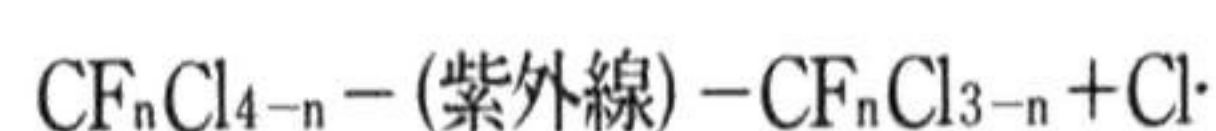
——小尾研究室～化学科——



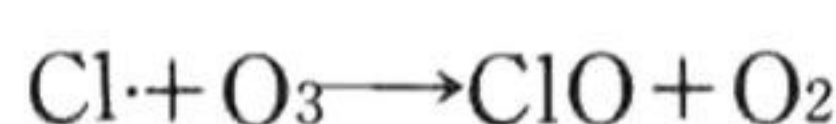
化学反応の媒介～ラジカルの研究

小尾研の専門は光化学である。光化学とは、光を吸収した物質の電子状態や化学反応、あるいは化学反応に伴う発光などの現象を研究する化学の一分野である。例えば、今話題となっているフロンガスによるオゾン層の破壊の問題も光化学反応のひとつである。その過程は次のように記述される。

(1) フロンガスが紫外線を浴びて塩素原子を放出する。



(2) 塩素原子がオゾンと反応して、酸素分子と一酸化塩素になる。



(3) 一酸化塩素が酸素原子と反応して、塩素原子を再生する。



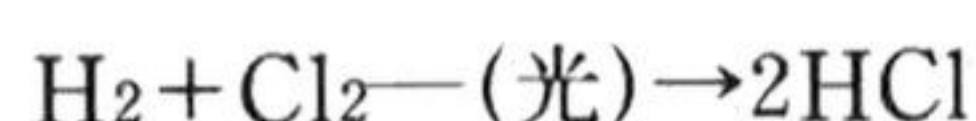
ことに、オゾンホールと呼ばれる南極のオゾン層の穴は、(3)の反応がその極地的気候のために、小さい氷の粒が複雑に関与する反応にかかわるといわれるが、まだあまりよく分かっていない。反応(1)で塩素原子が生じると、反応(2)、(3)が交互に起こるため連鎖反応となりオゾンはこわれつづける。

(4) 地球の植物が、数十億年もかけてつくりあげたオゾン層が、

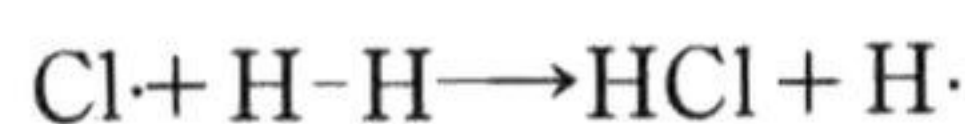
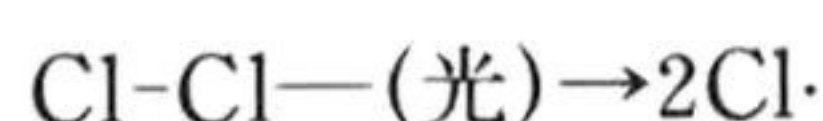
ほんのこの十年間のうちに減少してしまったこと。

(ロ) フロンガスの量自体は、オゾン層に比べると微々たるものであること。

を考えあわせると、いかにこの連鎖反応のサイクルが短いか、つまり塩素原子がいかに反応性の高い物質であるか想像できる。ところでこのような連鎖反応は、自然界で珍しいわけではない。水素と塩素の混合気体に光をあてると塩化水素になるような爆発的反応は、高校の化学で、



などと記述していたが、



と書くと分かるように塩素原子と水素原子が生じることが契機となって激しい反応となっている。このような不対電子をもつ化学物質は、一般にラジカルと呼ばれる。

ラジカルはその不対電子のために化学活性に富んでいて、速やかにラジカルどうし、または安定分子と反応する。小尾研の研究対象のひとつはラジカルの構造と反応性の解明で



小尾欣一教授

具体的には、

- ・原子核間の距離
- ・原子核の結合角度
- ・各原子核のエネルギー準位とその反応性の関係 etc.

が研究されている。ラジカルは非常に反応性が高いがゆえに、濃度が低く、寿命が短い。このように短寿命で、低濃度のラジカルを白色光と分光器を組合せた古典的な分光法で観測したのでは、精度の高いデータを得ることができない。小尾研ではどのような手段でラジカルを研究しているのだろうか？正解はレーザーである。



なぜレーザー光を使うのか

レーザー光の特性として、コヒーレント性がある。コヒーレントとはレーザー光の波の位相がそろっていることを指す用語である。このようにレーザーで得られるコヒーレント

光の特質として単色光、パルス性、指向性、高光強度などを挙げることができる。

レーザーから出る光の波長は、とても狭い幅の中にそろえることがで

きる。それをレーザーの単色性と呼ぶが、そのすぐれた単色性により特定の波長を調べようとする分子にあて、その吸収・発光を調べる。その吸収・発光がその分子の電子軌道に

固有であることから、さまざまなことを知ることができる。レーザーの波長を少しずつずらしていくことにより(スキャン)、白色光を用いたのでは得ることができない詳しいデータを得ることが可能になる。このようにしてレーザーを用いると、高分解能スペクトルを容易に測定することができる。

また一方、前述のようにラジカル

はより安定な分子への中間体であるから、一般に濃度がとても低い。光分解により観測可能な濃度のラジカルを得るには強力な光源が必要であるが、レーザー光は光強度の強い光であるので、この目的にも適している。また、レーザー光の指向性の高さ、つまりレーザー光をととても小さい点に集光できることによって、その集光点において局所的に非常に強

い光源を実現することができる。理論上、レーザーを用いれば太陽より強い光源も可能であるようだ。これらの特質から、特定の波長の光を出す光源、非常に強力な光源として利用されているばかりではなく、特定の光エネルギーを研究対象の分子に与えるためのエネルギー源としても利用価値が高い。

レーザー誘起蛍光法と多光子イオン化法

レーザーの基礎知識としてはこのようなものである。この研究室訪問のテーマはこのレーザーであり、実験系の研究現場でのレーザーの利用のされ方をみていく。

小尾研の研究のひとつの柱は、ラジカルの構造に関する基礎データあつめで、特に半導体基板として利用価値が高く現在注目されているケイ素系のラジカルを中心に研究がなされている。そこで利用されている方法は、分子線レーザー分光の方法と呼ばれ、分子線にレーザー光をあてる分光解析といった意味である。

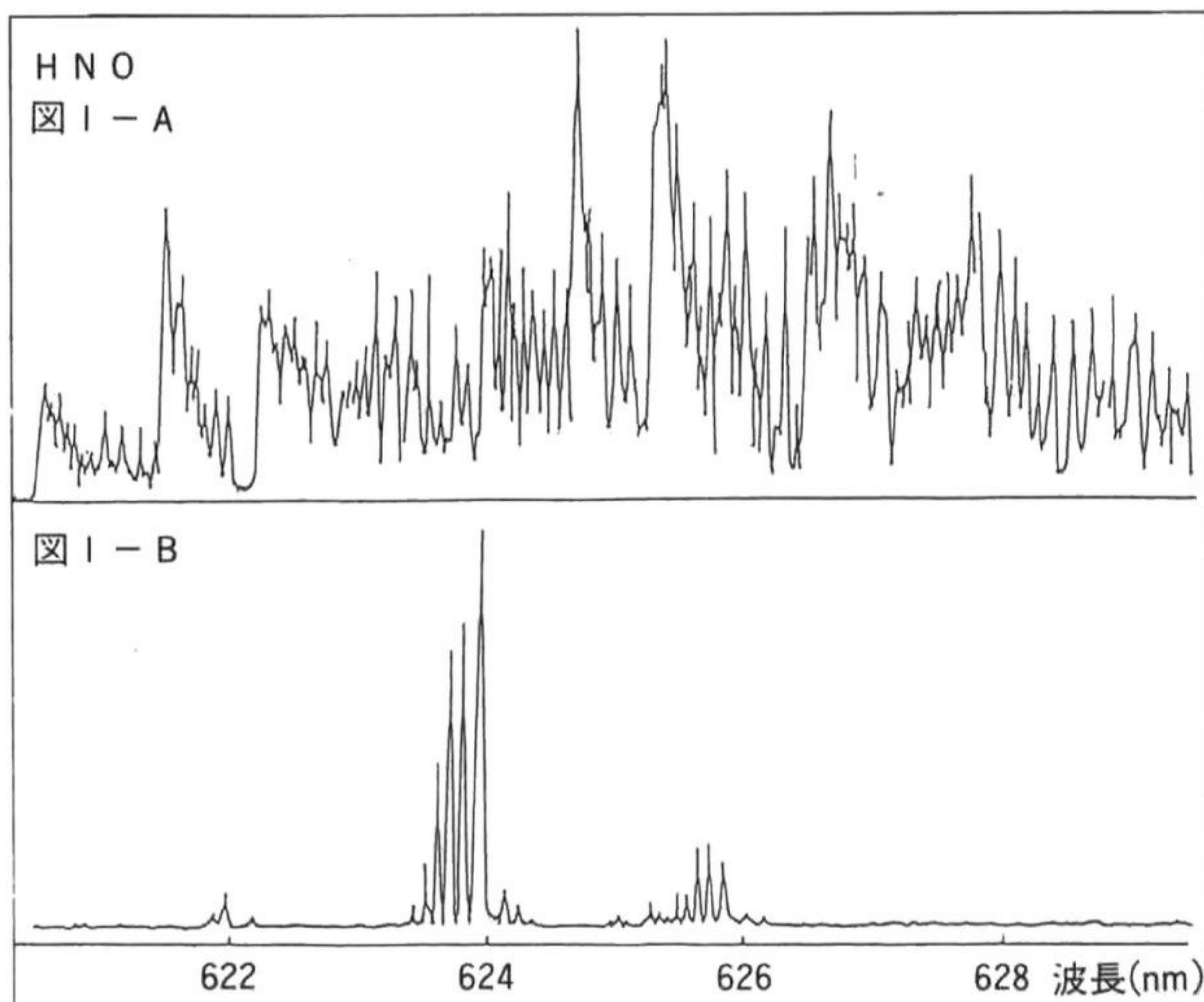
分子線とは、対象となる分子を真空中に噴き出させたものである。この方法のポイントはターゲットの気体分子を断熱膨張させるということによって、10K程度といった極低温が比較的容易に実現できることである。このような極低温の気体は次の2点の特徴をもつ。

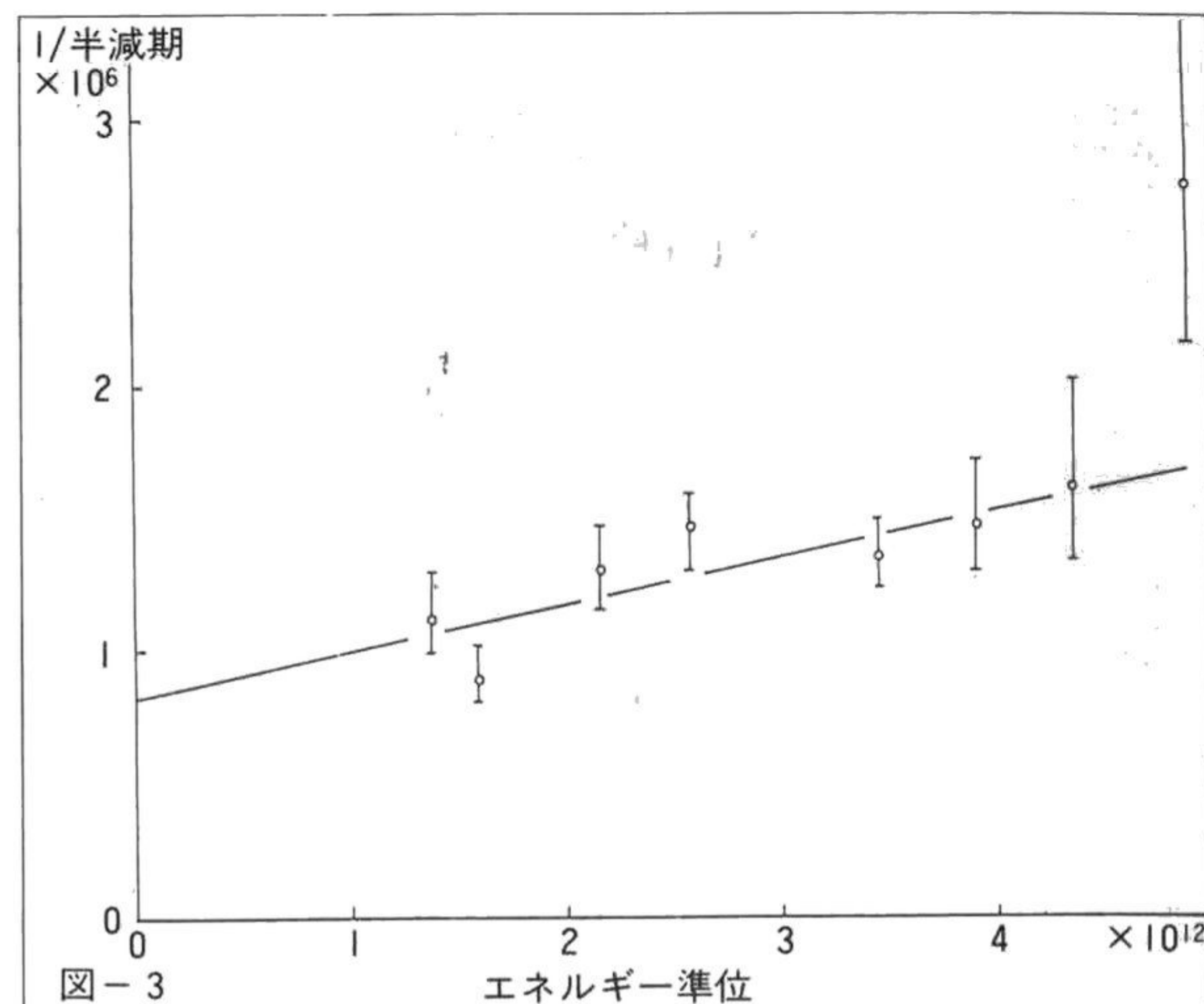
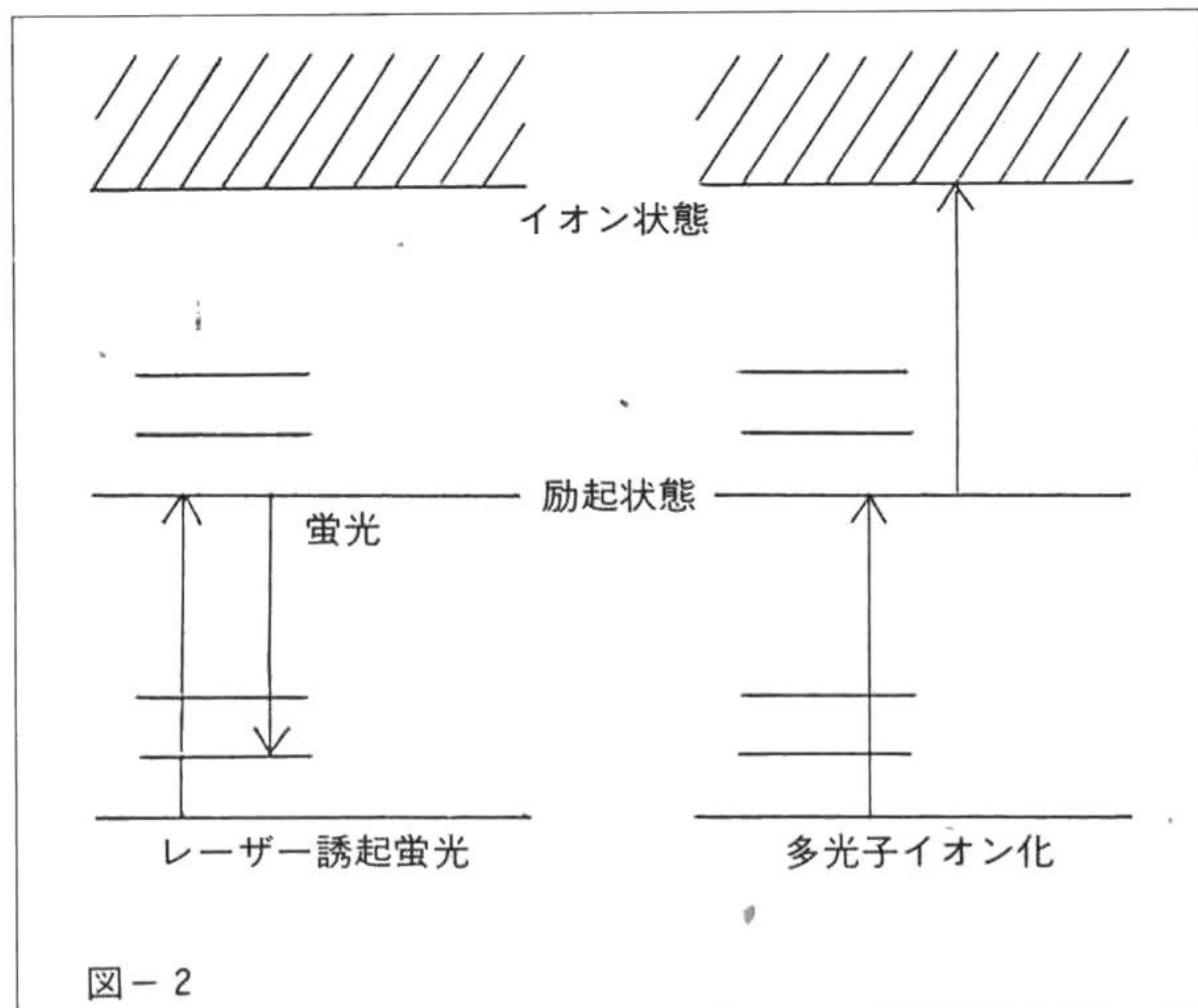
- ① 分子どうしの衝突がおこらない
たいへんな勢いで膨張しているうちは、分子どうしは衝突するが、膨張が完了して極低温が達成されると衝突が起きなくなる。このような条件の下では衝突の影響がないので、単色性の良いレーザー光を用いることにより振動や回転状態まで選択した励起状態の性質を調べることができることになる。
- ② 回転や振動の冷却
ボルツマン分布により、極低温状

態ではほとんどの気体分子は回転や振動が非常に低いエネルギー状態となる。

このような状態の下では、ラジカルに、特定の波長の光子、つまり光エネルギーをレーザーによって与えることにより、振動・回転エネルギーまで含めてラジカルのエネルギー準位を任意に制御できるということになる。このレベルで管理された試料を分光解析するのだから、とても詳細なデータが得られることも納得できる。このような分光解析では、光の吸収量を測定するよりも、励起された分子が放出する蛍光を観測する方がより高感度の測定が可能であり、この方法をレーザー誘起蛍光分光の方法という。レーザー誘起蛍光法によると 10^8 個/ cm^3 程度の低濃度の分子の検出が可能である。

実際の実験データをしてみると、これまでみてきたレーザーを生かす工夫がされているのが良く分かる。図1はHNOというラジカルのスペクトルである。図1のAは常温ではさまざまなエネルギー状態の分子が存在するためにそのスペクトルが非常に複雑になっているが、Bでは分子線の方法により分子が低い回転準位のみ分布しているのでスペクトルが解析しやすくなっていることが一目瞭然で分かる。このような条件のもとでは分子を特定な振動、回転準位に励起できるので、励起状態の振舞いが振動や回転状態によってどのように異なるかを知ることができる。また、このスペクトルから分子の慣性モーメントなどを知ることができ分子の構造が各原子核の距離、結合角度まで分かる。





しかし、レーザー誘起蛍光分光の方法は蛍光を発する分子でなくては利用できない。蛍光を出さない分子に用いられるレーザーの分光解析の方法には、多光子イオン化の方法と呼ばれるものがある。この方法は蛍光を観測するかわりに、レーザーの強い光強度を利用して励起状態にさらに光を吸収させてイオン化させ、イオンの量をモニターしながらレーザー波長をスキャンするものである。このようにしても高分解能スペクト

ルを測定できる。(図2参照)

レーザーを用いて特定な振動や回転状態からの光分解過程を調べることができる。図3は SiH_2 というラジカルの蛍光寿命を振動準位を変えて測定したものである。振動状態が最も低いものから、連続した7番目の状態までは直線上に乗っているが、8番目の状態になると急激に蛍光寿命が短くなっている。これは8番目になると SiH_2 の新しい解離過程が起きるためである。このように分光解

析によってラジカルの構造ばかりではなく化学反応についてのデータを得ることもできる。

光化学への尽きない興味

かけ足で分光解析の実際をみてきたが、レーザーはその特性を生かして単色光源、強力な光源として、分子の状態を制御するエネルギー源として利用されるばかりではなく、同時に二役も三役もこなすことによって、一層すぐれた実験観測装置として重要であることが分かった。少しでも科学や工学をかじったことのある我々にとって、もはやレーザーは目新しいものではなくなったはずであったが、これほど巧妙に利用されていることはやはり驚きに値すると思う。このことは光化学者の単なる工夫というよりも、科学者の科学に対する狡猾さと真摯な態度を端的に表すものではないかと思う。

今回訪問させていただいた小尾研では、ラジカルの構造と反応性の解明の他にも、

- ・多光子吸収過程の研究
- ・光々二重共鳴法の研究
- ・時間分割ESRの研究
- ・レーザー光分解の研究

といったより複雑な光化学反応の研究もなされている。

内容が図らずもレーザーの応用技術の紹介のようになってしまったがレーザーを武器にして、さまざまな手法で光化学反応をアプローチしていこうというスピリッツが読者の方々に伝われば幸いである。

(高野)