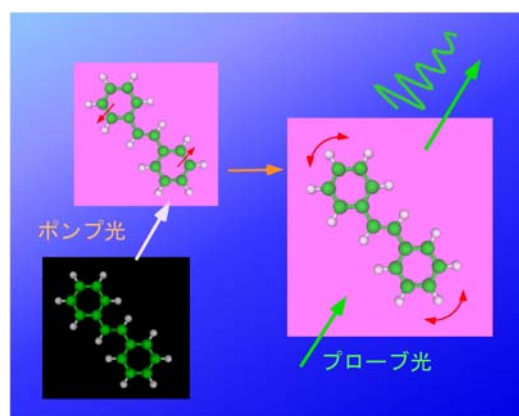


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-2. 時間分解分光
小項目	1-2-1. コヒーレント振動分光

概要（200字以内）

10 フェムト級の極短光パルスを用いたフェムト秒領域の分光実験では、分子の核の運動をリアルタイムで観測することができる。これによって、超高速反応中の分子の核の運動と反応座標、生体分子の揺らぎや液体の低波数分子間振動、振動緩和と化学反応の連関など、分子科学の先鋭的基礎問題を直接的に研究することができる。また、化学反応のコヒーレント制御の可能性を探り、理解するための基礎を与える。



分子の核の運動のリアルタイム観測

現状と最前線

極短パルスレーザーの発達によって、10 フェムト秒級までの極短光パルスが比較的容易に通常の研究環境で扱えるようになった。このように時間的に短いパルスは、不確定性関係によってエネルギーが顕著に広がっており、その照射によって分子の複数の振動状態を同時に（コヒーレントに）励起することができる。生成したコヒーレントな状態は非定常状態であるので時間発展するが、これに伴って分子の核位置は実時間で変化する。この「分子のコヒーレントな核運動をリアルタイムで観測できる」ということはフェムト秒時間領域の分光の重要な特徴の一つである。化学の中心問題は分子のつくる原子の組み替え、すなわち化学反応であるから、この分光学的に分子の核の動きを観測できるというフェムト秒分光の特徴は、化学者の本能的好奇心に強く訴える魅力がある。理論的には、このような極短光パルスを用いた分子振動の実時間観測から得られる情報と、振動数領域のスペクトル測定から得られる情報とは等価であって、互いにフーリエ変換の関係で結ばれている。しかし、低波数領域の分子内、分子間振動の測定、振動緩和現象の観測、超高速光反応中の分子の核運動観測などでは、コヒーレント振動分光によって、時間領域で分子の核運動を直接リアルタイムに観測する方が有利であって、よりに現象の核心に迫る研究ができる。これらは分子科学の基礎問題として、もっとも先鋭的な重要課題であって、コヒーレント振動分光の応用による解明が期待される。

電子励起状態に対する研究は、コヒーレント振動分光の応用が最も先鋭的に期待されるどころであって、特に、超高速反応を起こす電子励起状態分子の初期核波束運動と、反応座標の連関を研究することができるようになってきている。また、光励起から 10 ピコ秒までの時間領域は、分子内で振動エネルギーがまだ統計分配されておらず、この時間領域の反応の理解には、従来の概念に基づく考えは通用しない。さらに、電子励起状態の核波束運動の観測は、最近、理論的に計算することができるようになってきた多原子分子の電子励起状態のポテンシャルエネルギー曲面の精度を議論するための基本的な実験データを与えるし、強い興味を集めながらも未だその理解が進んでいない化学反応のコヒーレント制御の問題の解明にも本質的な役割を果たすと期待される。

電子基底状態に対する研究においては、特に、振動数領域による測定が困難な、低波数領域の分子振動の研究に有効である。テラヘルツ分光が赤外活性振動の観測ができるのに対し、コヒーレント時間領域分光（この場合、特にインパルス誘導ラマン測定）では、ラマン活性振動の観測ができ、両者は相補的な関係にある。低波数領域は、液体の分子間振動や、生体機能に重要と考えられているタンパクの揺らぎを反映する分子振動が現れる領域であり、きわめて重要であることが長く認識されているが、いまだ未開の分野である。また最近、高次の非線形分光、特に 4 次のコヒーレント振動分光が報告されたが、これは界面選択的な新しい分光計測法として注目される。これまたきわめて最近報告された振動数領域の 4 次のラマン分光と合わせて、これまでの方法では研究することができなかった、（細胞界面を含む）埋もれた界面の研究を可能とする能力があり、将来性が高い。

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
 1. タンパク、DNA、RNA などの巨大分子の大振幅運動の理解。
 2. 多原子分子における光励起後 10 ps までの振動エネルギー分配過程の解明。
 3. 超高速反応する電子励起状態の核波束運動観測と、理論計算を併用した多原子分子の反応性電子励起状態ポテンシャルの定量的理解。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 複雑系の時空間分解した振動コヒーレンス分光。
 2. 巨大分子の機能性構造揺らぎの理解。
 3. タンパクなど、機能をもつ生体分子の機能と直接結びつく運動を選択的に観測する新しい分光法の開発。

キーワード

核波束運動、フェムト化学、時間領域分光、低波数振動、コヒーレント制御、揺らぎ、超高速反応、反応座標、非線形分光、界面分光、振動緩和

（執筆者： 田原 太平 ）