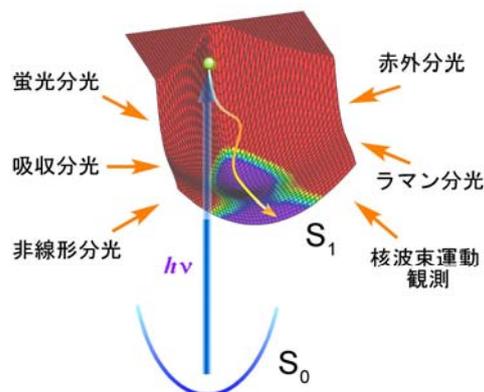


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-1. 励起分子素過程と光電子移動ダイナミクス
小項目	2-1-3. 溶液内の分子の電子励起状態ダイナミクス

概要（200字以内）

電子状態と振動状態に対する超高速分光を総合的に使って電子励起状態ダイナミクスを研究できる時代になった。様々なフェムト・ピコ秒時間分解分光によって、電子励起状態の電子緩和、エネルギー移動、電子移動、反応、溶媒応答など溶液化学の種々の重要素過程の研究が精力的に展開され、その研究の重要性はますます増している。新しい測定原理の発明による理解の深化や、研究対象の多様化・複雑化の方向へと展開している。



フェムト・ピコ秒電子励起状態ダイナミクス

現状と最前線

チタンサファイアレーザーに代表される固体超短パルスレーザー技術の長足の進歩を背景に、現在、フェムト秒～ピコ秒時間領域の電子励起状態ダイナミクスに対する、信頼性の高い時間分解分光測定による研究が可能になっている。以前はその実験的困難さのゆえに、限られた時間分解分光をいわば「秘密兵器」として用い、限定された対象を研究することのみで精一杯であったが、今や、紫外～可視吸収分光、蛍光分光、赤外分光、ラマン分光、非線形分光など、分子の電子状態と振動状態に対する様々な時間分解測定を、総合的に駆使した研究が行える。各々の分光法にはそれぞれ長所があるが、個々で明らかにできる事柄には限界がある。その意味でこのことは、測定技術の制約によって研究対象を選ぶのではなく、解明したい問題によって分光手法を選べる時代となったことを意味する。

この研究領域は、これまで時間分解能の向上を一つの強いdriving forceとして発展してきた。現在、光源自身に関しては、アト秒パルスの発生が可能になっている。しかしながら、アト秒パルスは本質的に軟X線領域の光であり、それを用いたアト秒領域の電子励起ダイナミクス研究は、従来、放射光を用いて研究されてきたような、内殻励起のダイナミクスがその対象となる。したがって、比較的低エネルギーの低い、いわゆる価電子励起による光化学研究に関しては、フェムト秒が極限的な時間領域であると言える。現在、この時間領域において、

様々な電子励起状態ダイナミクスの研究、すなわち、電子状態遷移、エネルギー移動、電子移動、単分子反応、溶媒応答など、溶液化学の種々の重要素過程の研究が精力的に展開されており、その研究の重要性はますます高くなっている。このような状況で、新しい測定原理の発明による現象理解の深化や、研究対象の多様化・複雑化の方向へとさらに分野は展開している。

比較的簡単な分子の研究の最前線では、単なる最低励起電子状態の寿命測定等の速度論的研究にとどまらず、振動緩和過程の解明や、高い電子励起状態の電子緩和など、電子励起に伴う基礎的分子素過程の全貌が明らかになりつつある。さらには、超高速光反応の研究を通して、電子緩和や振動緩和と化学反応の関わりも直接議論できるようになりつつあり、溶液のようなエネルギーの揺動と散逸がある系における化学反応の包括的理解へつながる研究ができる状況になってきた。さらに 10 フェムト秒級の極短光パルスを用いれば、超高速反応中の分子の核運動のリアルタイム観測なども可能であって、多原子分子の現実的な反応座標の研究も行われつつある。超高速光反応の研究を、「反応を今まさにはじめようとする遷移状態に近い分子を生成して研究するための手段」という、一般的な観点でとらえるならば、その研究が、個別の光化学反応の理解にとどまらない、化学反応一般の深い理解をにつながることは明かである。

基本分子系に対する理解を基盤にして、超分子に代表される、先端物質科学によって創生される多種多様な複雑分子系や、生体系に代表される分子高次系のダイナミック研究も盛んになっており、大きな広がりを示している。さらには、多原子分子の電子励起状態に対する理論計算も実験データと直接比較できる水準に達してきており、実験と理論の綿密な協調による、電子励起状態ダイナミクスの定量的理解も挑戦可能になりつつある。

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. 理論計算と分光実験の協調による、多原子分子の電子励起状態ダイナミクスの定量的理解。
2. 金属錯体の超高速電子状態ダイナミクスの解明。
3. 機能性超分子、生体関連分子系などの分子複雑系の電子状態ダイナミクスの解明。
4. アト秒パルスを用いた、内殻電子励起ダイナミクスの解明。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

1. 界面をはじめとする、複雑系、不均一系の超高速分子ダイナミクスの解明。
2. 蓄積された実験、理論結果に基づいた、RRKM 的な統計理論を越える多原子分子の反応に対する新しい基本的描像の創出と、それに基づく光による反応制御。
3. 反応遷移状態の直接観測する分光法の開発。

キーワード

フェムト秒分光、ピコ秒分光、超高速反応、電子緩和、振動緩和、電子移動、素過程、アト秒、理論化学、分子複雑系、反応座標、フェムト化学

(執筆者： 田原 太平)