

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	2-1-5. 励起エネルギー移動

概要（200字以内）	
<p>超高速分光法の発展により、フェムト秒領域におけるエネルギー移動過程が実時間で観測されるようになった。生体および人工分子配列系でのエネルギー移動は分子内励起緩和と競合して起こるため、従来の理論では説明できない現象が観測され、新しいモデルが提唱されつつある。</p> <p>今後は、分子配置が既存の分子配列系について個々の色素分子の励起緩和ダイナミクスを観測し、連鎖型エネルギー移動の詳細を捉えることが必要とされる。</p>	
現状と最前線	
<p>エネルギー移動は、分子（ドナー）が光吸収によって電子励起状態へ遷移したとき、その近くに一定の条件を満たす分子（アクセプター）があると励起エネルギーが移動する現象である。</p> $A^* \cdots B \rightarrow A \cdots B^* \quad (*は励起状態にある分子)$ <p>光合成色素タンパク質複合体中では、次々とエネルギー移動（連鎖型エネルギー移動）が起こるように色素分子が配置され、最終的には反応中心へとエネルギーが伝達される。また、人工光素子においても、反応部位の周りに増感剤として機能する色素を配置することにより、吸収断面積を増加させることができる。</p> <p>エネルギー移動効率は、分子間の距離や配向、それぞれの分子が持つ遷移エネルギーに依存する。近年、種々の光合成色素タンパク質複合体における色素配置が明らかになりつつあり、この配置をもとに、測定、理論の両面から研究がなされている。エネルギー移動過程の観測では、時間分解分光法により、A^*や B^*からのシグナルを時間の関数として捉えることが基本となる。この場合、励起状態からのシグナルのみを観測する蛍光分光法が、他の分光法と比較して直接的である。一方、理論的な枠組みとしては、クーロン相互作用に基づくフェルスター機構、電子交換に基づくデクスター機構が挙げられる。前者は共鳴的に起こり比較的遠距離でのエネルギー移動にも適応されるのに対し、後者は電子の交換が必要なため電子雲が重なるような近距離でのエネルギー移動に適応される。</p>	

生体および人工分子配列系におけるエネルギー移動は、内部転換、振動再分配、振動冷却などの分子内励起緩和と競合して起こるため、色素間エネルギー移動過程の観測とともに、個々の色素における分子内励起緩和過程の観測が必須である。特に超高速で起こるエネルギー移動では、高い電子励起状態や振動励起状態からのエネルギー移動が寄与し、カシャ則から予想される描像とは異なる。典型的な超高速エネルギー移動過程である、カロテノイド (Car) から (バクテリア) クロロフィル (B)Chl へのエネルギー移動を例に、最近の動向を記述する。

光合成色素タンパク質複合体中では、Car は (B)Chl の増感剤として機能する。Car は可視部に 2 つの電子励起状態を持ち、(B)Chl へのエネルギー移動の経路としては、 S_2 状態 (第二励起一重項状態) 経由、 S_1 状態 (最低励起一重項状態) 経由の 2 種が考えられる。Car の S_2 状態の寿命は極めて短い (250 フェムト秒以下) こと、さらに、Car の $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移が禁制であることから、Car から (B)Chl へのエネルギー移動効率は低いことが予想されるが、定常光源を用いた測定により、複合体中では極めて効率が高いことが知られていた。この過程を実時間で観測するためにはフェムト秒領域の時間分解能が必要となるため、実際に測定が行われるようになったのは、チタンサファイアレーザーが容易に扱えるようになった 90 年代である。時間分解蛍光分光法により紅色光合成細菌が持つ複合体 LH2 や渦鞭毛藻が持つ複合体 PCP について観測がなされ、前者ではエネルギー移動が S_2 状態から起きること、後者では S_2 状態から起きないことが示された。 S_1 状態からの蛍光は (B)Chl の蛍光と重なるため測定が困難であるため、 S_1 状態からのエネルギー移動については、過渡吸収法を用いて $S_n \leftarrow S_1$ 吸収を観測することにより議論がなされた。ごく最近では微弱蛍光を捉えることが可能となり、偏光情報の観測により S_1 蛍光を捉え、 S_1 状態からのエネルギー移動が高効率で起こることが示された。また、 S_1 状態の振動励起状態からのエネルギー移動が寄与することにより、 $S_1 \leftarrow S_0$ 遷移エネルギーが比較的小さい Car であっても、(B)Chl の増感剤として機能することが示唆された。本来禁制となる S_1 状態を経由してのエネルギー移動は、従来の遷移双極子間相互作用に基づくフェルスター理論では説明ができないため、デクスター型エネルギー移動が適応されると考えられていたが、今では遷移多重極子間相互作用を取り入れることにより説明がなされている。

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

分子配列系を構成する個々の色素分子からのシグナルを選択的に観測することにより、それぞれの色素分子内における励起緩和過程を捉える方法を確立する。

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

連鎖型エネルギー移動における一連のエネルギー移動過程の観測を行うと共に、構成色素の配置・配向などの情報から理論的解釈を行う。

キーワード

励起状態、フェルスター、デクスター、時間分解分光法