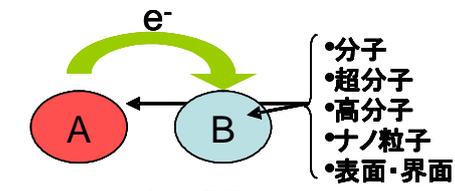


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	2-1-7. 光電子移動(凝縮相実験) (液相、固相、界面) コヒーレント過程も含む

<p>概要 (200字以内)</p> <p>分子間、分子-固体間の電子移動反応は、化学反応のもっとも基本的な過程のひとつとして、古くから実験的・理論的に盛んに研究されている。最先端の研究では、数フェムト秒と分子振動周期以下の超高速電子移動反応の測定や、固体表面の単一分子の電子移動反応の測定まで可能になっている。一方複雑な系の測定とその反応の理解も進み、光合成反応の理解や太陽エネルギー変換技術の発展に貢献している。</p>	
 <p>電子移動反応の理解 → 光合成・光触媒・エネルギー変換などにおける素過程の理解と新規材料の設計</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>電子移動反応は、最も重要な化学反応として興味もたれ、比較的単純な系である溶液中の電子ドナー・アクセプター分子間の光誘起電子移動反応の研究が、80年代から非常に詳細になされており、92年のマーカスのノーベル化学賞からもこの分野の重要性がわかる。これらの研究では、植物における光合成反応の理解、さらには太陽光エネルギー変換の化学としての興味がその根源にある。実験的には光誘起反応の研究が進んでいるが、電気化学反応や触媒反応の理解にもこれらの知識は活用されている。</p> <p>最近では、これらの基礎的な学問体系に基づいて、より複雑な系や現実系における反応の理解に対するチャレンジが進んでいる。具体的な研究対象としては、フラレン、カーボンナノチューブ、DNA、光合成反応中心などの蛋白質、導電性高分子、半導体ナノ粒子、金属ナノ粒子、固体表面・界面といった、より大きく、複雑、多様な系に興味も広がっている。これらを対象として得られる素反応の知識は、生体系反応の理解、その模倣系の構築、新規電子デバイス、感光材料、光触媒、光電変換素子開発の発展を支えるため重要である。特に近年必要性が求められている太陽光エネルギー利用技術の発展には電子移動反応の理解は不可欠である[1]。情報技術分野でも、究極的な分子素子のアイデアが提唱されており、分子やナノ粒子の間での電子移動反応の理解が重要であることがわかる。</p>	

実験技術としては、フェムト秒レーザーを用いた過渡吸収分光法が高速反応を理解するうえでもっとも強力な手段の一つである。最前線の研究では、5 フェムト秒程度の可視光レーザーパルスを用い、強く相互作用した電子移動反応の速い系に対する実験結果が報告されている。固体表面に吸着した分子における、コヒーレントな分子振動に同調する電子移動反応が観測され、今後ダイナミックな分子運動と電子移動反応の関係について理解が深まると期待される。レーザーの短パルス化に加え、観測波長の広域化も重要である。非線形光学効果による波長の変換、検出器の高感度化・広帯域化によって紫外から赤外までの広い波長範囲で過渡吸収測定が可能になっている。赤外領域での分子間の弱い相互作用を反映した吸収バンド、あるいは非局在電子や伝導電子の吸収バンドを測定することによって、反応機構の詳細な理解、超分子、高分子やナノ粒子における反応の理解が進んでいる。

観測空間分解能・測定感度の高度化による、単一分子計測技術の進歩も目覚ましい。不均一環境にある単一分子の電子移動反応の測定は、生体やデバイスなどの現実系での反応の理解やその制御に不可欠である。最近では高感度時間分解蛍光顕微分光法を用い、半導体表面上の単一分子の電子移動反応を直接観測することが可能になっている。

その他、最先端の実験手法による研究として、フェムト秒光電子分光法による清浄結晶表面上の単層吸着分子に対する電子移動反応の測定により、詳細な界面電子移動の理解も進みつつある。非常にフレキシブルで複雑な導電性高分子薄膜における超高速電荷分離過程の理解も時間分解の吸収・発光の実験から進んでいる。生体系では、光合成中心における電子移動反応の理解や模倣系の構築による制御が、多面的な測定や新しい材料設計により進んでいる。

電子移動という基本的な化学反応は、分子の性質、おかれる環境、固体化、固相との相互作用によって、様々な多様性を示し、材料や生体の機能につながる。上述のように、これら基礎過程を理解するための様々な実験手法の開発が、この分野の発展を支えている。

文献 1. Prashant V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 2834-286.

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単一ナノ粒子レベルでのフェムト秒オーダーの電子移動反応の測定手法の開発
- ②これまでの電子スペクトル情報とあわせて分子構造情報をあわせたフェムト・ピコ秒電子移動反応ダイナミクスの測定手法の開発

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- ①単一分子レベルでのフェムト秒オーダーの電子移動反応の測定手法の開発
- ②生体中やデバイス中における電子移動反応の完全なその場・実反応測定技術の開発

キーワード

マーカス理論、電荷分離、超高速分光、単一分子分光、太陽エネルギー利用

(執筆者: 古部 昭広、加藤 隆二)