

ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-1. 光化学計測
小項目	

概要（200字以内）

光化学計測には、主に吸収や蛍光等の電子スペクトル計測法が用いられ、これら計測法の時間分解能の向上に伴い、反応のダイナミクスの詳細に関する研究も発展してきた。現在では、 10^{-15} 秒程度の時間分解能も達成され、分子振動1周期程度（以内）の反応追跡が可能なまでに進展している。またアト秒の分解能を持つ計測も開発され初め、電子位相緩和などの直接的な研究も可能になっている。また同時に、空間レベルでは、現在は単分子レベルの分光分析も計測法としては十分に確立されつつあり、時空間分解計測法を用いた光化学諸過程の解明を目指した研究が遂行されている。

時間分解分光分析 **空間分解分光分析**

時間分解分光分析
 過渡吸収
 蛍光(単一光子計数・アップコンバージョン)
 ラマン
 IR
 (高次)非線形分光
 フォトンエコー
 CARS
 ...

空間分解分光分析
 単分子分光
 蛍光寿命・アンチバンチング
 蛍光相関分光
 SNOM
 ...

時間分解顕微吸収分光
顕微ラマン分光

現状と最前線

光化学計測はこれまで、レーザーの短パルス化による時間分解能向上が精力的に推進されてきた。その結果、現在では 10^{-15} 秒にせまる程度の時間分解能が達成され、分子振動1周期程度（以内）の反応追跡が可能となっている。またその応用として、超短パルス光励起によるコヒーレントな分子振動の励起と、その位相に同期した第2のパルス照射による反応性制御を目指した研究がなされている。ラマンやIRなどの測定法も、スペクトルのエネルギー幅などの制約から吸収や蛍光法の時間分解能までには達しないが、サブピコ秒程度の分解能は達成され、

構造変化の時間発展を知ることも可能になっている。またレーザーの極短パルス化により、時間的に極端に密度の高いコヒーレントな光子群の発生が可能となり、非線形過程を容易に誘起・観測できるようになった。それに伴い、高次の多光子反応（非線形過程）を用いた時間分解吸収、蛍光、ラマン分光分析法が提案されると共に、コヒーレントな量子状態の生成と制御を目指した研究が精力的に行われている。

一方、空間分解で光化学諸過程・反応を追跡するアプローチも1980年代後半より広がり始め、現在では顕微分光分析法として光化学計測の一つの主要研究領域となっている。1990年代初頭に単一分子の蛍光分光計測がNatureに報告されて以来、単分子計測法は従来の集団測定では観測できない個々の分子の揺らぎに関する知見を与え、系のエルゴード性、スペクトル均一幅・不均一幅等、量子・統計力学の本質的諸問題を実験的に検証可能にした。過去十数年における光子計数モジュール及び周辺エレクトロニクス、パーソナルコンピューター、オプティクスの進歩により、分子分光の一つの究極型であると考えられていた単分子計測も昨今では比較的一般的な計測手法となり、分子周囲のミクロスコピックな環境、個々の分子の挙動を観測、理解する上で必要不可欠な技術となっている。

現在は、上記2つの計測法の特徴を併せ持つ、高い時空間分解能を有する吸収分光やラマン分光法の開発を目指し多くの研究がなされており、ナノ空間における複雑な分子ダイナミクスの理解に向けて有効な手法となることが期待されている。

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
非線形過程を駆使した超解像時間分解顕微分光技術の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
X線～赤外まで、幅広いエネルギー領域にわたる時空間分解分光分析手法の開発

キーワード

時間分解分光、過渡吸収、単分子分光、非線形分光

(執筆者： 伊都将司、宮坂 博)