

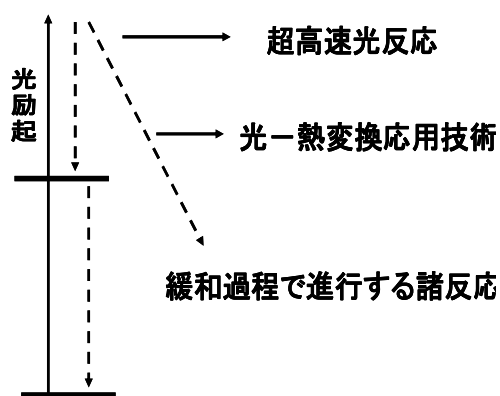
ディビジョン番号	2
ディビジョン名	光化学

大項目	1. 基礎光化学
中項目	1-4. 励起状態の初期過程
小項目	1-4-3. 緩和過程

概要（200字以内）

光化学領域における緩和過程は光励起に伴って生成する励起状態、反応生成物の構造変化、媒体の配向緩和を含むエネルギー緩和、エントロピー緩和である。緩和過程と結びついた光化学の研究課題として、1. 緩和過程より速い超高速光反応の研究、2. 緩和過程を光励起に同期した熱源と捉える研究、3. 励起状態の高いエネルギーを持って進行する特有の反応などがある。近い将来の研究として、超短パルスレーザーを用いたコヒーレント現象を利用した反応制御などの基礎研究の目が育ちつつある。

緩和過程と光化学の研究課題



現状と最前線

光化学領域における緩和過程は光励起に伴って生成する励起状態、反応生成物の構造変化、媒体の配向緩和を含むエネルギー緩和、エントロピー緩和である。このため、緩和過程を励起エネルギー（電子エネルギー）の熱エネルギーへの変換過程と考えると、光エネルギーの有効利用にとって負の効果を与えるものとして捉えられる。この立場に立った光エネルギー利用の研究は、緩和過程と競合する効率の高い超高速光反応系、例えば、電子移動、エネルギー移動、相転移系など探索とその機構解明に関する研究がある。また、多光子励起や超高強度光場を用いる光反応は1光子励起と全く異なる緩和化過程を経る反応として、上記の立場に立った研究と見ることができる。他方、緩和過程を光励起に同期した熱源と捉える立場や励起状態の高い電子的、熱的エネルギーを持って進行する特有の反応過程と捕らえる立場がある。この立場に立った研究は目的指向型の研究として発展しつつある。光-熱変換を利用した計測技術への展開、光誘起異性化反応、形態変化、微細構造制御、結晶成長など広範囲に及ぶ。

1 緩和過程と競合する超高速光反応

1. 1 電子移動・エネルギー移動反応：光電池、光触媒、光水素発生などの光エネルギー変換の基礎過程として広い分野で研究が進展している。最近の研究は、有機色素、金属配位化合物、半導体、微粒子、多孔体などを巧みに組み合わせたハイブリッド型構造を用いるところまで進展した。例えば、量子ドットの量子化されたレベルを使った高効率電子移動がある。

1. 2 光誘起相転移: TTF 誘導体の有機電荷移動錯体では超短パルスレーザー照射によってサブピコ秒で絶縁体-金属相転移が誘起されることが見出された。この種の錯体結晶は極めて多くが知られており、日本の研究レベルは極めて高いので今後の発展が期待される。

1. 3 高密度光場の反応: 10 年余り前から高い励起状態からの高効率異性化反応を示すフォトクロミック分子が知られていたが、結晶において分子レベルの構造変化が結晶形態変化を誘起することが確認された。超高強度光場による多価イオンの生成と共に、光場と相互作用している分子の解離反応は孤立した励起分子と異なることが判ってきた。

2 光-熱変換を利用した計測技術、イメージング技術への展開  
 熱レンズ効果、過渡回折効果は古くから知られていた現象であるが、過渡回折効果を測定手法とする蛋白質の機能発現機構、構造変化過程の研究はわが国で開発・発展させた研究として重要である。顕微光熱変換分光による細胞のイメージングの研究がある。光化学の幅を広げ他分野との相互作用を強める研究として期待される。

3 励起状態の緩和過程で進行する諸反応  
 光異性化反応機構の研究や光応答性蛋白質の機能発現機構に関する研究の歴史は古く、その研究対象は気相、液相反応が主であった。最近の研究では、研究対象が固相、高分子、ゾル-ゲル、不均一系、生体分子などに広がっている。また、これらの系を組み合わせたハイブリッド型の研究も始まっている。新しい現象の発見と共に機能性の付与やデバイスへの発展を見据えた目的指向型の基礎研究が増してきたことも特徴である。近い将来の研究として、超短パルスレーザーを用いたコヒーレント現象を利用した反応制御などの基礎研究の目が育ちつつある。

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  
 超高強度光場における反応機構  
 常温光誘起相転移  
 光誘起蛋白質結晶成長
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
 光による分子レベルの構造制御

キーワード

超高速光反応, 光誘起相転移, 光-熱変換, 光異性化

(執筆: 岡田 正)