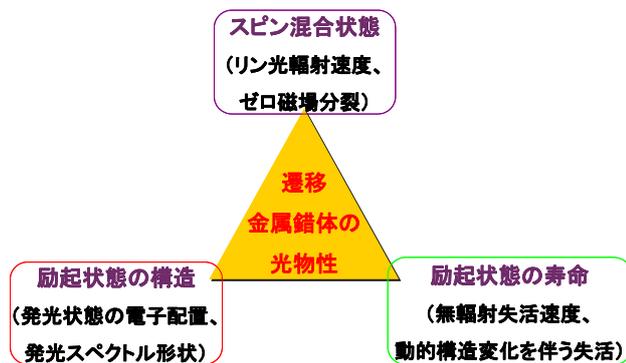


| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|----------------|
| 大項目 | 1. 基礎光化学 |
| 中項目 | 1-2. 励起状態の電子構造 |
| 小項目 | 1-2-2. 発光性金属錯体 |

概要（200字以内）

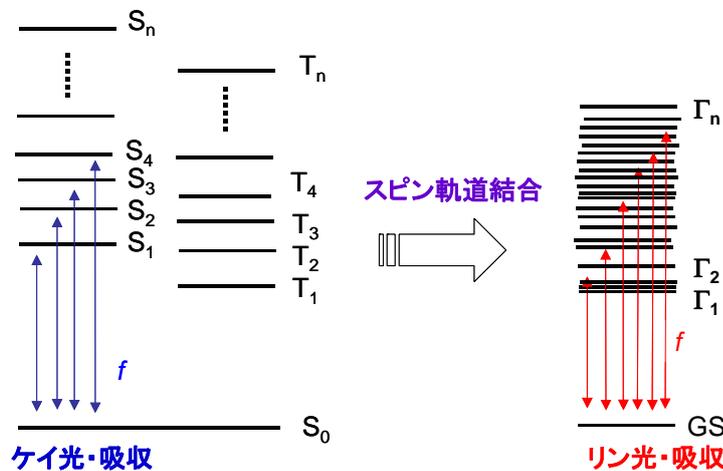
遷移金属錯体は有機物と金属との電子的相互作用によって特徴付けられており、独特の光物性を示す。また数多くの電子配置とスピン混合によって励起状態の状態密度は著しく高い。金属錯体の電子構造を理解するために、強いスピン軌道結合や励起状態の構造変化などを取り入れた精度の高い量子化学計算が行われている。このような複雑な電子系での無輻射失活や振電結合を解明するために、精度が高く効率的な計算手法の開発が望まれる。



現状と最前線

・輻射速度、ゼロ磁場分裂などの計算

遷移金属錯体の電子構造は、有機物の π 電子と遷移金属イオンや希土類イオンなどのd、f電子との相互作用によって特徴付けられており、これらの強いスピン軌道結合によって特有な光物性が現れる。最低励起状態がMLCT電子配置である金属錯体は、比較的スピン三重項の性格が高い状態から強い発光（リン光）を示す。最低三重項状態はスピン軌道結合のためにゼロ磁場分裂しており、室温での発光はエネルギーの低いいくつかの準位の熱平衡状態から生じる。



一方、より高いエネルギー準位には、数多くの電子配置の一重項状態と三重項状態とがスピン軌道結合によって強く混合し、高い状態密度の励起状態が形成されている。錯体の吸収スペクトルの形状には、このようなスピン混合の影響が強く現れる。従来のDFTでは、スピン軌道結合を取り入れて励起状態の電子構造を計算することができないが、最近TDDFTにスピン軌道結合を取り入れる方法がいくつか考案され、輻射速度、ゼロ磁場分裂、吸収スペクトルなどの光物性が解明されつつある。

・ **励起状態の構造や発光スペクトルの計算**

励起状態の構造は発光スペクトルの形状と関係がある。最近では、ディスプレイ用のRGB発光体にはスペクトル幅が狭く色純度の良いものが求められているので、励起状態の構造に関する計算は今後注目されるであろう。発光スペクトルは、基底状態と励起状態の構造と、基準振動座標の情報から計算でき、以前から有機化合物の発光状態の解明に利用されてきた。しかし、金属や配位子などの複数のユニットの集まりである金属錯体の励起状態は、さまざまな電子配置の励起状態が近接していることが多いため、最低励起状態の電子配置を量子化学計算で予測することが容易ではない。分子環境の影響を詳細に取り入れたDFT計算によって、トリスピリジン金属錯体の発光スペクトルの計算が最近行われている。発光スペクトルは、しばしば近接する別の励起状態との振電結合によって形状が影響され、特に禁制遷移の場合はそれが顕著となる。このような振電結合を比較的少ない計算量で精度良く扱うための計算法の開発は今後の課題であろう。

・ **無輻射失活速度、振電相互作用**

発光性金属錯体の分子設計を行う際、輻射速度だけでなく励起状態の寿命も重要な因子となる。金属錯体の発光量子収率は多くの場合1よりも小さいので、励起状態の寿命を知るためには無輻射遷移速度の計算が必要となる。この遷移確率には振電結合による断熱近似の破れを扱う必要があり、錯体などの比較的大きな系でこのような計算を行うのは、現時点では非常に困難である。

更に、d電子が満たされていない金属錯体の励起状態の寿命は、しばしばエネルギー的に高い位置にある励起状態を経由した失活経路で決まっている。例えば、ポリピリジンルテニウム錯体のMLCT状態は、高温では大きく歪んだ構造をもつdd状態を経由して失活する。このような失活過程を解明するために、励起状態での動的な構造変化に対応するエネルギー曲面の計算が試みられている。

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
- ・ 励起状態での動的な構造変化を伴った失活経路や光反応経路の量子化学計算による解明。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
- ・ 遷移金属錯体の無輻射遷移速度の計算

キーワード

輻射速度、無輻射失活速度、発光スペクトル、スピン状態、ゼロ磁場分裂

(執筆者：野崎浩一)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-3. 励起状態の分子構造 |
| 小項目 | |

概要（200字以内）

多原子分子の励起状態における分子構造を明らかにする研究が実験と計算の両面から、多数行われている。しかし、右図に示すように、励起分子のダイナミクスは複雑であり、過渡種を含めて、様々な分子運動の自由度があるなかで、どのような分子構造がどの過程にどの程度、寄与するかを明らかにすることはチャレンジングなテーマといえる。励起状態の過渡種の分子構造に関しては速い時間分解能で構造解析ができる時代になりつつある。

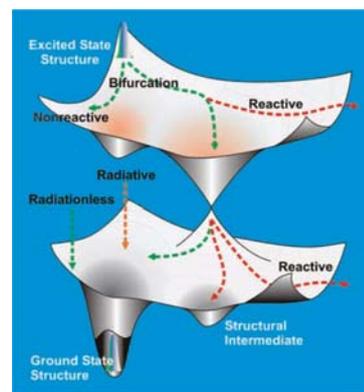
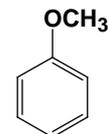


図1 分子のポテンシャルエネルギー曲面 (ref. 1より)

現状と最前線

励起分子の構造を理解する上で、気相における研究は非常に重要である。しかしながら、常温条件下での気相での実験では、分子間の衝突や熱的な緩和のため、スペクトル中に情報が埋もれてしまうことが多い。分子を孤立、極低温条件下に置く超音速ジェット法と、レーザー分光法の組み合わせにより分光学的なアプローチによる研究が多く行われている。また、現在では量子化学計算も非常に強力な手法となっており、測定したスペクトルを計算結果と比較することにより、分子の基底状態と励起状態における可能な数種の配座異性体の構造を明らかにすることが可能である。以下、我々の研究室で行ったアニソールの研究を一例として示す。

芳香族分子をはじめ比較的大きな分子における光励起状態からの緩和過程には、その分子の固有振動の影響が強く現れる。その中でも側鎖などに起因する低波数振動モード、すなわち大振幅振動の重要性が以前から言われているが、依然として明らかになっていないのが現状である。ジェット冷却したアニソールの電子スペクトルを測定することにより励起状態における分子構造と緩和ダイナミクスについて議論した。アニソール分子の最低励起一重項 (S_1) 状態からの無放射緩和過程は項間交差が支配的であり、面外振動モードは面内振動モードよりも項間交差を促進することがわかった。この現象が何に起因するの



かを調べるために量子化学計算を行い、分子構造および固有振動の解析を行った。その結果、最低励起三重項 (T_1) 状態では分子構造が大きく歪んでおり、キノイド様の安定構造を持つということが示唆された。分子の構造変化により基準振動にも変化が現れ、 S_1 状態の振動と比較して特にメトキシ基の動きを伴う低波数の面外振動モードで大きな振動数の変化が見られた。 S_1 状態で観測されたモード依存性はこの T_1 状態における分子構造・振動構造の変化によるものであると考えられる。

将来予測と方向性

Zewail ら¹⁻²⁾のグループはピコ秒の分解能をもつ電子線の回折実験をピリジン分子に適用し、励起後生成する過渡種の分子構造を推定した。また、 $C_2F_4I_2$ が I 原子を 1 個解離して生成する C_2F_4I ラジカルの分子構造も推定している。複雑な形状をもつ励起された過渡種の構造解析がフェムト秒の時間分解能で行なうことができる時代が来ると予想される。

Laane ら⁴⁾⁻⁵⁾は、大振幅振動の Franck-Condon 因子を解析的に求め、励起状態のポテンシャルのシミュレーション計算を行ない、励起状態の分子構造を決定した。励起状態の構造解析において、大振幅振動の重要性が大きいことを示唆している。

理論と実験の補完的な協力が励起状態の分子構造の解明には不可欠であろう。

Ref. (1) A. H. Zewail *et al.*, *Science*, **2001**, *291*, 458-462, *Science*, **2005**, *307*, 558-563.

(2) A. H. Zewail, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, *57*, 65-103.

(3) J. Laane, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1999**, *18*, 301-341, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 7715-7733.

キーワード

最安定構造、過渡種、緩和ダイナミクス、大振幅振動、量子化学計算

(執筆者: 市村禎二郎)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-4-1. 電子移動 |

| | | | | | | | |
|--|--|-----------|--------------|--|--|--|--|
| 概要（200字以内） | | | | | | | |
| <p>光誘起電子移動過程は、① 電子移動理論との対応を探るための実験的研究、② 光合成などの光エネルギー変換過程の基礎過程、③ 光機能分子の機能発現過程、④ 光還元・酸化剤としての利用など多くの観点から光化学領域で長年にわたり研究がなされてきた。特に長寿命電荷分離状態の生成は、②、③、④ に共通した重要な課題であり、①の基礎的な観点からの電子移動反応の最適化に対する知見を基に、分子設計、合成、検証が活発に行われている。</p> | <p>光誘起電子移動反応 (電荷分離、電荷再結合、電荷シフト)</p> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;">人工光合成系の構築</td> <td style="width: 50%;">長寿命電荷分離状態の生成</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;">基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・)</td> </tr> <tr> <td colspan="2" style="text-align: center;"> 新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築 </td> </tr> </table> | 人工光合成系の構築 | 長寿命電荷分離状態の生成 | 基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・) | | 新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築 | |
| 人工光合成系の構築 | 長寿命電荷分離状態の生成 | | | | | | |
| 基礎的な Marcus 理論との対応 (溶媒和ダイナミクス、電子的相互作用、再配向エネルギー、エネルギー差・・・) | | | | | | | |
| 新規電子移動反応理論の確立 → 応用可能な光誘起人工電子移動デバイスの構築 | | | | | | | |
| 現状と最前線 | | | | | | | |
| <p>光誘起電子移動過程は、上に示したように種々の観点から多くの研究がなされてきた分野である。古くから蛍光消光機構の1つとして電子移動反応が考えられてきており、エキサイプレックスやCT錯体の励起状態に関する蛍光測定、時間分解過渡吸収測定などの研究も多々行われてきた。また光照射によって反応が開始する光誘起電子移動は、時間原点を持って進行する反応であり、時間分解測定によりこれらの反応速度を詳細に決定可能な系である。そのため反応速度と始終状態間のエネルギー差に関する Marcus の電子移動理論の提出後、これら理論との対応を探るため、多く系を対象に実験的研究がなされた。現在では Marcus 理論が成り立つような電子移動系も実験的に確認されているが、必ずしも、電荷分離、電荷再結合、電荷シフトのそれぞれの反応に対して広いエネルギー差領域を対象に正常領域から逆転領域双方を観測し、Marcus 理論で予測されるようなベル型の速度定数-エネルギー差依存性がきちんと実験的に確認された系は多くはない。たとえば極性溶媒中での分子間電荷分離反応速度定数 (Rehm-Weller の実験) のように、逆転領域での速度定数の減少が全く観測されない系も存在している。特にこの系において逆転領域的振る舞いが観測されない理由については、30 年以上にわたり多くの実験やモデルが提出されており、(1) ラジカルイオン対の励起状態の生成し実質的なエネルギー差の変化、(2) 電荷分離時の電子供与体-受容体間の距離の変化による再配向エネルギーの変化、といった大別して2つの考え方から多くの議論が続いている。</p> | | | | | | | |

また電子移動反応の基礎過程に関連した問題として、溶媒和ダイナミクスといった溶媒の動的な応答挙動に関する実験的また理論的な研究も1980年代から1990年代において活発に行われた。特に溶媒揺らぎは、極性溶媒中の電子移動反応に対しては重要な役割を果たしており、単純な電子移動反応理論から考えれば、反応速度の上限を決定する因子である。この溶媒和ダイナミクスについては、液体論などとも密接に関連し現在でも多くの研究が行われている。

光合成などの光エネルギー変換過程の基礎過程としての光誘起電子移動反応についての研究例は膨大な数に上る。その初期にはドナーアクセプター分子系による電子移動理論の検証が多くなされた。その後、単純なドナーアクセプター系から複雑な多量体系が合成されるようになり、電子移動反応機構の理解の深化と共に、電子移動反応の原理を応用した分子内での電荷シフトを伴う人工光合成の研究へと発展している。特に我が国では、非常に多くの研究者がこれらの人工光合成分野を牽引してきた。ポルフィリン・フラレン連結分子系では秒のオーダーに達する電荷分離も実現している。特に最近では、天然の光合成初期過程を模倣した励起エネルギー移動や多段階電子移動を可能とするような複合化された分子系も多数報告されている。これらの中には超分子組織化法を用いて、生体の根幹機能を発現するシステムを人工的に構築することを目指し、光合成アンテナ、光電荷分離中心と電子伝達鎖の各ユニットを構築し、最終的に光合成機能発現系を完成させる試みへと発展しているものもある。また有機分子だけでなく、半導体や金属ドットを電子供与体や受容体として用いた系の開発も行われている。

その他、生体分子系の電子移動反応や、電子供与体－電子受容体間の相互作用が非常に大きい系、界面における電子移動反応等、それぞれにおいて未だ詳細が解明されていない系も数多く存在する。最初にも述べたが、Marcusの電子移動理論はこれらの研究においては重要な指導的な役割を果たしてきた。しかし一方、必ずしもMarcus理論で全ての電子移動反応が説明できるわけではなく、その適用範囲については理論的な観点からも研究が望まれるとともに、より一般化された電子移動理論の確立も重要である。

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
新規電子移動反応理論の確立
光誘起電子移動を律する因子の完全解明
より効率的かつ安定な分子集団系の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
光誘起電子移動反応を利用した微小エレクトロニクス素子の開発
人工光合成系の構築と利用可能なデバイスへの発展

キーワード

電荷分離、電荷再結合、電荷シフト、溶媒和ダイナミクス、長寿命電荷分離状態

(執筆者: 宮坂 博)

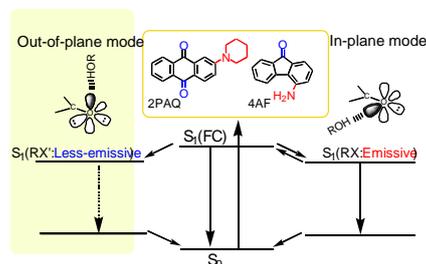
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------------|
| 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 | 1-4-2. 励起状態における水素結合 |

概要（200字以内）

分子の電子励起状態における重要な初期過程として分子内、または分子間水素結合形成がある。分子の光励起により基底状態とは大きく電子密度分布が変化し、特に分子内の特定の原子の電子密度が高くなる場合には、基底状態と比較して分子間水素結合が増強され重要な無輻射失活過程となることが多い。最近では分子内電荷移動状態 (Intra-molecular Charge Transfer State) で負電荷がカルボニル酸素原子に集中する場合、平面内 (In-plane) と平面外 (Out-of-plane) 相互作用の2種類が存在することなど分子レベルでの異方的相互作用が明らかにされている。

Out-of-plane mode and In-plane mode Hydrogen Bonding Interaction with ROH



現状と最前線

分子の電子励起状態における重要な初期過程として分子内、または分子間水素結合形成過程がある。可視光や紫外光を吸収する芳香族分子は光励起された電子励起状態では基底状態とは大きく電子密度分布が変化することが多い。特に分子内電荷移動状態 (Intra-molecular Charge Transfer State; ICT) が最低励起状態となる場合には励起状態で分子内の特定の原子の電子密度が高くなることが多く、基底状態と比較して分子間水素結合が増強される結果、分子間水素結合相互作用が重要な初期過程としての無輻射失活過程となることが多い。電子励起状態における分子間相互作用としては大きく次の2種類に分類することができる。

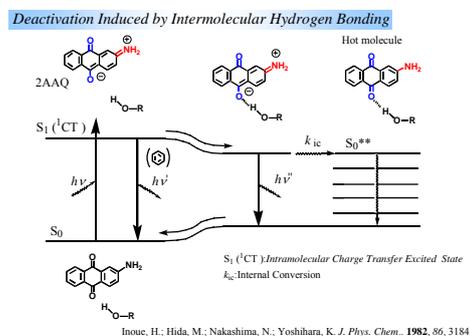


ここで、 $(Ar)^*$ は電子励起状態の芳香族分子、 XAr は水素結合性置換基 X を有する芳香族分子、 XR は脂肪族アミンやアルコール類を意味する。

1) の場合、芳香族分子同士での励起状態における水素結合相互作用では、分子間電子移動相互作用と重複して進行することが多く、極端な場合は電子とプロトンとが共に移動する水素移動反応が進行することもある。

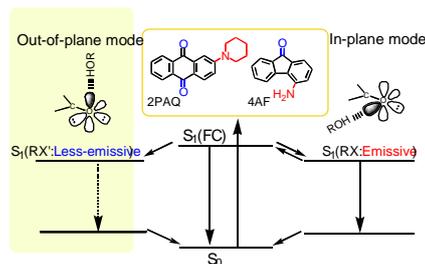
2) の場合の具体例として最低励起状態が ICT となる典型的な分子、アミノアントラキノン

類やアミノフルオレン類の場合についての最新の知見を以下に述べる。2-ピペリジノアントラキノン(2PA)は典型的なICT励起状態を有している。ICT励起状態では、主にピペリジノ基の窒素から分子内のカルボニル基中でも分子内電荷移動状態(Intra-molecular Charge Transfer State)で負電荷がカルボニル酸素原子に集中するので、例えばエタノールのような脂肪族アルコール分子は2PAのICT励起状態ではカルボニル酸素に、いわば飛びつくように強く相互作用し増強された分子間水素結合を通じて非常に効率よく無輻射失活を誘起する。2PAの蛍光はエタノールによって消光されるがその際、アルコール水酸基を-OHから-ODに変えると蛍光消光効果が減ずる重水素同位体効果が観測され、アルコール水酸基との分子間水素結合を介した無輻射失活過程であることが明確になっている。



フェムト秒レーザーを用いた詳細な動的観測と解析から平面内(In-plane)と平面外(Out-of-plane)相互作用の2種類が存在することなど分子レベルでの異方的相互作用が明らかにされている。さらには、アルコール型水酸基を有するヒドロペルオキシドROOHの場合には、分子間水素結合による2PAの無輻射失活に共役して、ヒドロペルオキシド

Out-of-plane mode and In-plane mode Hydrogen Bonding Interaction with ROH



が効率よく分解することも観測されている。無輻射失活—高振動エネルギーが超分子系内で伝達—反応誘起という化学反応エネルギー共役モデルとしての展開が期待される。

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
 - ・ 励起状態における分子間水素結合の異方性の詳細を解明する。
 - ・ これまでに見出されている分子以外についての事例をできるだけ多く発見する。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 芳香族分子—アルコール超分子系における異方的振動エネルギー伝達を解明する。
 - ・ ケミカルソリトンモデルとしての化学反応エネルギー共役系の構築を実現する。

キーワード

無輻射失活、水素結合、緩和、異方性、溶媒再配向

(執筆者：井上晴夫)

| | |
|----------|-----|
| 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） | |
| <p>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。</p> <p>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。</p> | <p style="text-align: center;">緩和過程と光化学の研究課題</p> |
| 現状と最前線 | |
| <p>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。</p> <p>1 緩和過程と競合する超高速光反応</p> <p>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。</p> | |

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

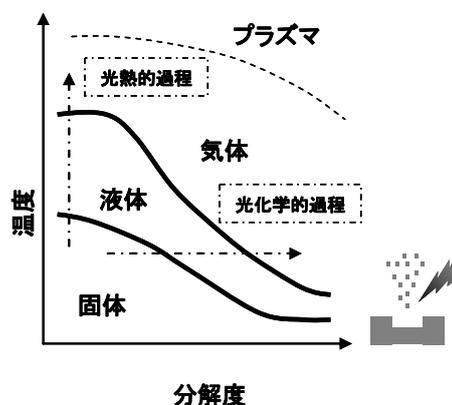
(執筆者: 岡田 正)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-5. レーザー光化学 |
| 小項目 | 1-5-1. アブレーション |

概要（200字以内）

レーザーパルスを固体表面に照射すると、物質の飛散が起こり、表面に痕跡が残る。光化学反応、光熱過程、衝撃波による機械的破断等が組み合わされて起こる複雑な現象であり、プラズマ生成を伴うこともある。溶液内アブレーションや透明固体内部における現象のメカニズムについては、完全に解明されているとはいえない。応用研究として、ナノ物質創製、様々の物質のレーザートランスファーが試みられている。光記録材料の開発にも関連している。



アブレーション条件下における物質状態

現状と最前線

レーザーアブレーションは、1980年代に新しい化学反応として提案された。そのメカニズムの解明が進むにつれ、光化学的な結合切断による低分子化と高圧発生、光熱過程によって発生した局所的高温状態、フォノン励起による衝撃波の発生に伴う機械的な物質の破断や噴出、電子放出とそれに伴うプラズマ発生など、様々の過程が複雑に絡み合って起こる物質飛散と表面の損傷が、総体としてアブレーションと呼ばれていることがわかってきた（図参照）。

現状では、液体や透明固体の内部におけるアブレーションは実用化のレベルにまで研究が進んでいる。しかしながらそのメカニズムの解明は、アブレーション領域のみを測定する技術上の困難から、あまり進んではいない。また、アブレーションによって生成するナノ粒子や、アブレーションで飛散する物質を別の表面に付着させ、デバイスへ利用する応用研究も行われている。ここでは、それぞれのトピックスについて最前線を紹介する。

① レーザートランスファー

アブレーションを利用して飛散する物質を対置する別の物質表面に付着させ、その元の物質と同じ物性を有する物質を再構成する方法は、古くからセラミック材料による金属の被服などに応用されてきた。最近では、複雑な構造を有する有機分子や生体物質を転写して、化学センサーやバイオセンサーを作製する試みがある。最近スイスの研究グループは、導電性高分子や蛍光分子を積層して、発光ディスプレイを試作することに成功している。

この方法は微細化も可能であり、サブマイクロメートル程度の分解能で蛍光性分子を高分子固体内に分散させることも可能である。

② 溶液内増感表面加工

ガラスなど光を吸収しない透明な材料をレーザーで加工するため、強い光吸収性分子を含む溶液を透明材料に接触させ、材料の背面からレーザー照射してエッチングする方法が産総研の新納によって開発され、実用化に耐えるレベルの微細加工法として世界的に認められている。加工表面にガラスが融解したような痕跡が認められるので、熱的な効果が大きいと考えられているが、表面に有機物質の分解により生成したと考えられるカーボンの層が見られることもあり、メカニズムは完全にはわかっていない。加工中の表面を観察する手法の開発が望まれている。

③ 溶液内ナノ粒子生成

適当な溶媒の無い有機色素、金属などをさまざまな溶媒に分散させるため、レーザーアブレーションが利用されている。分散している粒子はナノメートルオーダーまで小さくなっており、濁らない均一な溶液を得ることができる。しかし、凝集しない理由は単純に微粒子化だけによるのか、電荷を持つ副生成物の吸着等によるものか明らかでは無い。実際、有機化合物の場合には、ポリインの生成が認められることもあり、プラズマ状態で原子状炭素が生成している可能性がある。ごく最近、重水中に水銀微粒子をレーザーで分散させて、金への核変換に成功したとする研究も発表された。まだまだ新しい現象が期待できる分野である。

④ 透明固体内アブレーション

石英やポリカーボネートなどの透明固体に高開口角のレンズでレーザーを集光すると、固体内部でアブレーションが起こり3次元記録が可能となる。これを利用した高密度光記録材料の開発、フォトニック結晶の創製などが進められている。これらの現象のメカニズムも、基本的には従来のアブレーションと同じと考えられるが、それを確認するための方法が十分に開発されていない。

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

透明固体内加工、固液界面加工などのメカニズムが解明される。

ナノ粒子生成過程のメカニズム解明が行われる。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

レーザーの高エネルギー化とターゲットの最適化により、テーブル上で核変換が可能になる。フェムト秒パルス中性子の発生が可能になる。

キーワード

光熱過程 表面加工 ナノ粒子生成 レーザートランスファー 核変換

(執筆者: 福村裕史)

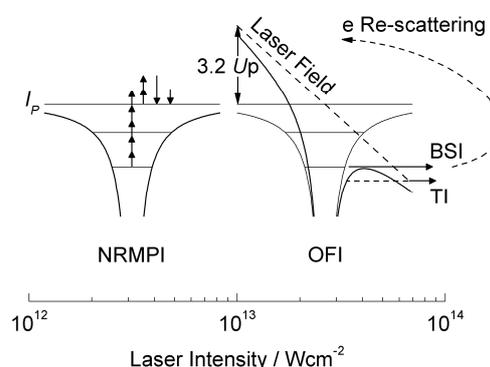
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|------------------|
| 大項目 | 1. 基礎光化学 |
| 中項目 | 1-5. レーザー光化学 |
| 小項目 | 1-5-2. 高強度レーザー化学 |

概要（200字以内）

フェムト秒、アト秒レーザー光化学の分野である。^{1,2)} 右図には諸現象を説明する模式図を示し、以下に内容を箇条書きした。

1. 多光子吸収とイオン化,
2. デザインされたパルスを用いた光反応制御,
3. 光電場によるイオン化,
4. 多電子電離とクーロン爆発,
5. 電子再衝突による高次高調波発生, 電子波動関数のトモグラフィー,
6. レーザービームの自己収束とこれに伴う光化学諸現象.



現状と最前線

$10^{10}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ のレーザーの強度領域と諸現象をとの関係を示す。尚、水素原子の 1 s 軌道の電子が受ける電場 $5.1 \times 10^{11} \text{ Vm}^{-1}$ であり、これに相当するレーザー強度は $3.5 \times 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ である。ここではこれ以下を高強度とし、これ以上を超強度と分類した。

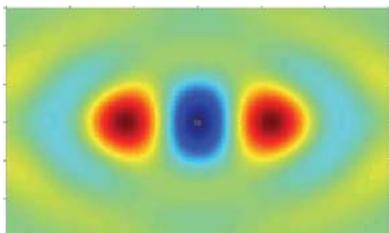
1. **多光子吸収とそれにつづく蛍光, イオン化**; $10^{10}-10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$; 概要の図で NRMPI (非共鳴多光子イオン化) の領域に相当する。量子力学的な 2 光子あるいは 3-8 光吸収が起き、時にはイオン化に至ることもある。多光子顕微鏡, 多光子励起とそれに続く反応, 多光子三次元ナノ加工 (マイクロマシーン, フォトニック結晶の作成) につながっている。水溶液では $10^{11-12} \text{ Wcm}^{-2}$ でイオン化が起き溶媒和電子が観測されている。

2. **デザインされたパルスを用いた光反応制御¹⁾**; $10^9-10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$; レーザーによる反応制御はここ数十年、レーザー化学の中で最もチャレンジャブルな目標であったが、強強度レーザーによる光化学反応により明確な成果と方向が示された。気相のイオン化における反応生成物分布の制御に応用された。溶液系では光合成系のエネルギー移動, 視覚の初期過程で重要なシストランス異性化反応の制御の報告がある。試行錯誤的アプローチが必要で、生物進化の過程を応用した遺伝的アルゴリズムを用いた「適応学習制御」で複雑な最適光パルス波形がデザインする。複雑な光パルスと反応経路の関係は必ずしも自明ではなく、理論的予測とフェムト秒レーザー装置, 制御技術の発展が車の両輪となって理解が深められているところである。

3. 光電場によるイオン化²⁾; $10^{13}-10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$; 概要の図で OFI (光電場によるイオン化) に相当する. 光電場により原子・分子のイオン化エネルギー近くあるいはそれ以下までポテンシャル曲線が歪められると, トンネルイオン化 (TI), 障壁越えイオン化 (BSI) が起きる. イオン化エネルギーが 10 eV (多くの有機分子) の場合, $0.4 \times 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$ 以上で BSI が起き, 分子は 100%イオン化される. パルス幅が数フェムト秒以下になると分子の分解が押さえられ, そのままイオン化される場合が多くなる. 質量分析への応用が期待できる.

4. 多電子電離とそれに続くクーロン爆発; $10^{14}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$; 多価イオンが生成され, クーロン反発により小片のイオンに分解される. 核の動きと爆発との関係が詳しく調べられている.

5. 電子再衝突による高次高調波発生, 電子波動関数のトムグラフィー; 10^{15} Wcm^{-2} ; 概要の図に示した e Re-scattering に伴う現象である. μb は動重力エネルギーと呼ばれ, 800 nm, 10^{15} Wcm^{-2} の場合, 60 eV である. 衝突最大エネルギー ($3.2 \mu\text{b}$) = 190 eV となり, 200 eV 程度までの



高調波に, 確率は低いが, 変換される. これは分子の波動関数と相互作用 (干渉) を起こすためであり, 波動関数を反映し高次高調波に変換される. 逆変換すればもとの波動関数が三次元的に構築できる. 左図には窒素分子の HOMO を示した. 中心と外側では位相が異なるが, この位相も含めて実験的に求められた.

6. レーザービームの自己収束とこれに伴う光化学諸現象; $10^{11}-10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$; レーザー照射では媒質の屈折率が増大する. 増大分は光強度 I , 非線形屈折率 n_2 として $n_2 I$ で表される. カーレンズモード同期, 超短パルス白色光の発生, レーザービームのフィラメント化の原因であり. 波長変換, 超短寿命中間体の検出に利用され, 多光子吸収 (2-8 々), イオン化が起きる.

引用文献

1. 『分子科学者がいどむ 12 の謎』, 分子科学研究所 編 化学同人 (2005).
2. 『フェムト秒テクノロジー—基礎と応用』, 平尾一之・邸建栄 編 化学同人 (2006).

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

多光子顕微鏡, 気相における有機分子のイオン化の制御が完成し, 質量分析への応用の道筋が完成, レーザー脱離イオン化の現象と応用, 光合成, レチナールの反応制御, 電子波動関数のトムグラフィーの進展

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

レーザーによる反応制御は気相のみならず溶液, 固相 (相転移) で実現, 励起状態, および, 大型分子の電子波動関数のトムグラフィー

キーワード

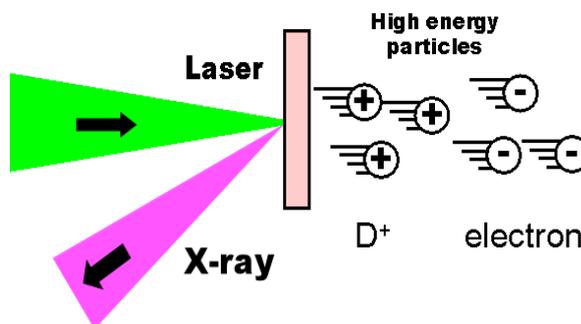
反応制御, 多光子吸収, トンネルイオン化, 電子再衝突, 電子波動関数のトムグラフィー

(執筆者: 中島信昭)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-5. レーザー光化学 |
| 小項目 | 1-5-3. X線過渡回折/相転移 |

| | |
|--------------|---|
| 概要 (200 字以内) | <p>フェムト秒レーザーパルスを固体、液体に集光照射することにより、量子放出と呼ばれる高エネルギーのパルス電子・イオン・光子 (X 線, γ 線) を発生することができる。これらを利用し化学反応、物質のダイナミックスの研究が始まっている。</p> <p>パルス X 線を用いた超高速時間分解 X 線回折法は物質の動的構造を決定できる。物質科学・生命科学両面から注目を集めている。研究の初期段階であるので、超短 X 線の高効率発生法の確立も含め、それを用いた回折法の研究が進められているところである。短波長 S O R 光の利用計画が進展している。</p> |
|--------------|---|

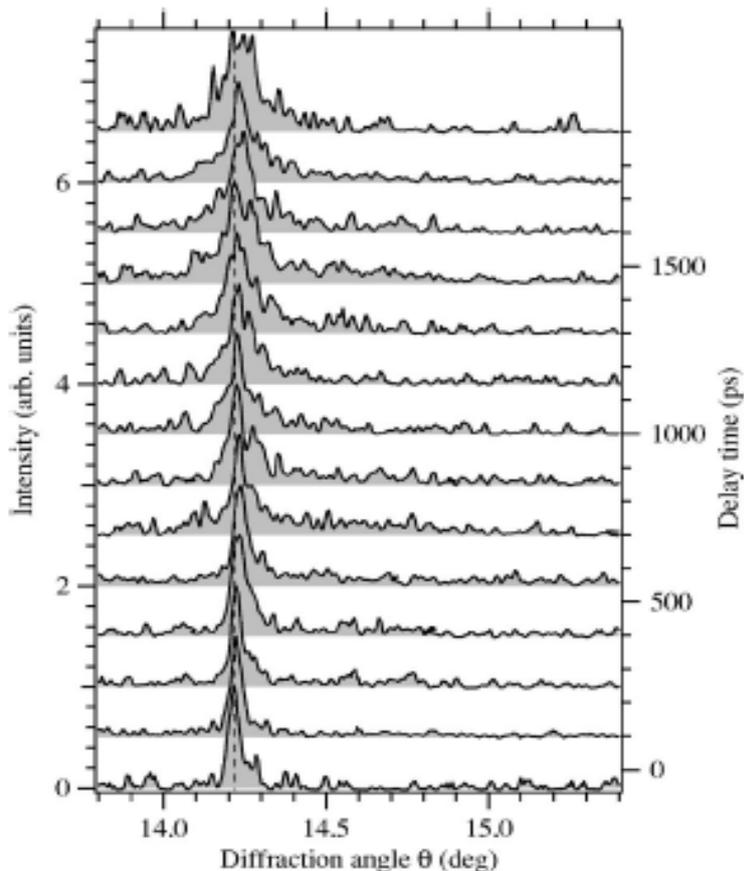


| | |
|--------|---|
| 現状と最前線 | <ol style="list-style-type: none"> 1. パルス X 線の発生その 1 : 50 fs のパルス幅のレーザー光を金属ターゲットに 10^{16} Wcm^{-2} 以上、具体例では $2 \times 10^{18} \text{ Wcm}^{-2}$ で銅箔などに集光照射すると $K\alpha$ X 線を発生させることができる。パルス幅は実測では 9 ps と測定されたが、これは測定装置の時間分解能で制限された値であって、実際はレーザーパルス幅と同程度と推定されている。 2. パルス X 線の発生その 2 : 水溶液に 10^{15} Wcm^{-2} の強度で照射しても、パルス X 線を発生させることができる。 3. 高エネルギー粒子の発生と応用 : D を含むターゲットから D^+ のビームを作ることができる。^{10}B に照射し、^{11}C を発生できる。^{11}C は陽電子を放出して崩壊する。その寿命は 20 分とされている。陽電子放出断層撮影 (PET) への応用に期待がある。 4. 超高速時間分解 X 線回折法と実験例 : 上述 1 の X 線を用いてシリコンの結晶格子の膨張する様子が約 100 ps の時間間隔で観測された。300 ps, 100 mJ, 790 nm のレーザーパルスでシリコンの (1, 1, 1) 面が照射され、レーザー衝撃圧縮が行われた。その後の変化は X 線の回折像として時間分解計測がなされた。その例を次頁の図に示した。初期には高角度側に少し回折され、その後低角度側にも回折される。これらは一端圧縮が起き、その後膨張していることを示している。 |
|--------|---|

5. 相転移の研究例

液体・固体相転移過程のダイナミクスが調べられている。Al 製金属セル内のガラスセルにベンゼンを入れ、その Al 表面にレーザーを照射、衝撃波（圧力波）を発生させている。その結果圧力誘起凝固反応が誘起される。これをナノ秒時間分解 CARS(Coherent Anti-Stokes Raman Scattering)法 が用いて、実時間計測がなされた。

Al 表面に照射するレーザーは YAG レーザーの基本波が用いられた。圧力は 3.7 GPa, CARS 測定には波長可変の 25 ps パルスが用いられた。液体のベンゼンの振動数から固体の振動数に変化することが観測されている。その時間は 25 ns かかることが明らかになった。



引用文献

強光子場科学の最前線, 強光子場科学研究懇談会編, 2005, ISBN4-902590-02-6
(引用した図は H. Kishimura ら†Phys. Rev, B **74**(2006)224301. より)

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
超高速時間分解 X 線回折法の充実
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
超高速時間分解 X 線回折法により, 相転移の測定, 反応追跡の測定
PET の試行

キーワード

超高速時間分解 X 線回折法, 相転移, PET

(執筆者: 中島信昭)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-6. 単位光反応 |
| 小項目 | 1-6-1. 光環化 |

概要

ナフタレン誘導体とアルケンとの光反応において、ナフタレン環の 4, 4a 位等への [2+2] 環化付加, 1, 3 位への [3+2] 環化付加, さらには二つの芳香環にまたがる [3+2] 環化付加反応等, 新しいタイプの光環化付加反応が近年開拓されている。今後, このような光環化付加反応を利用して, 新規な反応性中間体の創成, 天然物, 生理活性物質等の新規な合成経路の開発, 新規な光反応材料, 光応答材料等の開発等が期待される。

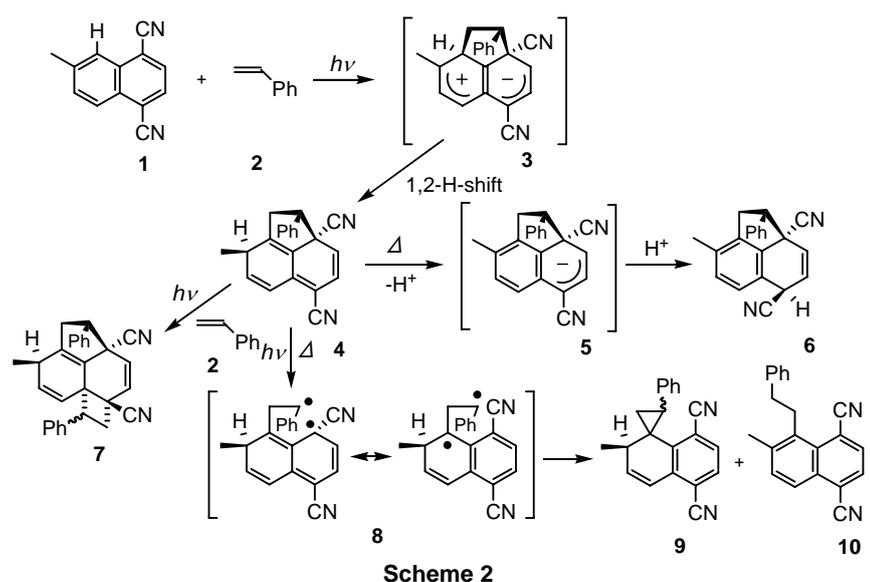
現状と最前線

4 員環炭素骨格をもつ化合物の合成は, 熱化学的には一般に困難であるが, 光化学的には [2+2] 環化付加反応を利用して 1 段階で達成可能である。このような観点から, 生理活性天然物の合成において炭素骨格を形成するキーステップとして利用することを念頭に, 芳香族化合物, カルボニル化合物, エノン, ピリミジンなどを含む広範な不飽和カルボニル化合物等と二重結合をもつ様々な化合物との [2+2] 環化付加反応が, これまで広範に研究されている。また, 光反応では, [2+2] 環化付加反応以外にも, 偶数の π 電子系が関与する [4+2], [4+4] 等の環化付加反応, さらに, 5 員環など奇数の環構造を作ることができることから合成化学的に重要な意味をもつ [3+2] 光環化付加反応が, ベンゼン誘導体の場合に限定されて研究されている (Scheme 1)。

Scheme 1

一方、近年、芳香族化合物とアルケンとの光環化付加反応の研究領域において、形式的には1重結合として表記されるナフタレン環の4, 4a位やフェナントレン環の8a, 9位へのアルケンの[2+2]環化付加反応、ナフタレン環の1, 3位へのアルケンの[3+2]光環化付加反応、さらにはナフタレン環の1, 8位、アントラセン環の8, 9位、フェナントレン環の8, 9位等、二つの芳香環にまたがったアルケンの[3+2]光環化付加反応等、従来には考えられなかった新しいタイプの光環化付加反応が次々と見出され、合成化学的に利用可能な光環化付加反応の範囲が格段に広がっている (Scheme 1)。特に、ナフタレン環の1, 8位等二つの芳香環にまたがるアルケンの

[3+2]光環化付加反応では、付加により二つの芳香環が同時に壊され、テトエン構造をもつ新規な反応性中間体が生成し、この中間体の熱反応、光反応を経由して様々なタイプの生成物を誘導することが可能である (Scheme 2)。



将来予測と方向性

以上のように、近年、新しいタイプの光環化付加反応が見出されているが、それらの反応には他の方法では合成が難しい新規な反応性中間体が関与しており、また、それらの中間体の反応挙動も従来ほとんど知られていないものである。現時点では、新しいタイプの光環化付加反応の機構がまだ十分に解明されていないが、今後、反応機構、反応の適応範囲、関与する中間体の反応挙動等が明確になれば、新しいタイプの光環化付加反応を利用した新規反応性中間体の創成、天然物、生理活性物質等の新規な合成経路の開発、新規な光反応材料、光応答材料等の開発が可能になると期待される。

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 新しいタイプの光環化付加反応のさらなる開拓、反応機構、適応範囲等の解明
 - ・ 新しいタイプの光環化付加反応を用いた新規反応性中間体の創成
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 新しいタイプの光環化付加反応を利用した天然物、生理活性物質等の新規な合成経路の開拓、新規光反応材料、光応答材料等の開発

キーワード

光化学、有機光化学、環化付加反応、反応性中間体、有機合成化学

(執筆者：久保恭男)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-6. 単位光反応 |
| 小項目 | 1-6-2. ポルフィリン・フタロシアニンの光化学 |

概要（200字以内）

ポルフィリン・フタロシアニン系分子の光化学反応は、光合成生物が持つクロロフィル誘導体の機能との関連から、国内外で幅広く研究されてきた。それらの研究を概観すると、①新規な誘導体の合成と物性、②光誘起電子移動の基礎研究、③励起エネルギー移動の基礎研究、④光化学的な物質合成、⑤光触媒的な物質分解反応、⑥光線力学療法に用いる増感剤、⑦光機能性新物質としての展開など、膨大な数に上る。これらは、単純な系から複雑な多量体・分子集合体・自己組織化体へと推移し、高度な研究への展開しつつある。

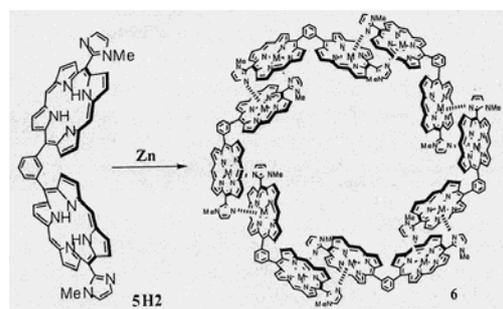


図 光合成モデル分子系の一例（奈良先端大：小夫家芳明ら）

現状と最前線

ポルフィリン・フタロシアニンの光化学に関する研究は、多くの光合成生物が持つクロロフィル誘導体の機能との関連から、膨大な数の研究がなされてきた。我が国では、1970年代から1980年代にかけて丸山、田伏、田附、三角、徳丸、本多、星野、長らの基礎研究に関する蓄積があり、その後、大須賀、古田、坂田、小林、渡辺、伊藤、福住、今堀、小夫家、藤平、民秋、瀬川ほか非常に多くの研究者がこの分野を牽引してきた。特に光合成初期過程を模倣した光誘起電子移動についてかなりの進歩があった。単純なドナーアクセプター分子系による電子移動理論の検証(又賀、大須賀ら)にはじまり、ポルフィリン・フタロシアニン連結分子系では今堀らによって秒のオーダーに達する電荷分離も実現している。その電子移動特性は、坂田、福住、今堀、伊藤らによってレーザー分光法を駆使して調べられ、この特異な電子移動特性が電子移動の重要な制御因子である再配向エネルギーに関係することが実験的に証明されている。また、電極上に単分子膜を形成し、光電変換特性を調べる研究や、生体の根幹機能を発現するシステムを人工的に構築することを目指し、光電荷分離中心と電子伝達鎖の各ユニットを構築し、最終的に光合成機能発現系を完成させる試み（例えば小夫家ら、図参照）がなされている。さらに、エネルギー蓄積型の光化学反応の実現に向けた試み（例えば井上ら）や、癌の光線力学療法への利用を目指した研究（例えば、平川、石井ら）が進んでいる。基礎研究の観点でも、中辻、平尾らにより厳密な分子軌道計算により励起状態の厳密な解釈が進みつつある。

これらを総合して得られる知見をもとに、電子、励起エネルギーを効率よく伝達する仕組みを利用して分子エレクトロニクス基礎につなげるという展開も期待できる。この他、光触媒(別項目)とも関連する研究が行なわれている。以下に、各項目ごとの研究展開の方向性を述べる。

①ポルフィリン誘導体の合成と物性

巨大分子合成と自己組織化の組み合わせによる分子組織体構築の流れは今後も続く。巨大な分子組織体についての分子軌道計算の精度も上がり、計算予測に基づいた分子設計・合成も将来的には可能になるだろう。また、ポルフィリン融合分子系やコンフューズドポルフィリンなど、多彩な誘導体が生み出されるだろう。今後は、どのような具体的機能性と結びつけるかが課題である。

②光誘起電子移動の基礎研究

光誘起電子移動は、必ずしもポルフィリンに限られるものではないが、中心金属の変換による物性制御や有機合成化学を駆使した配向制御により、他の分子系では実現できない多様な実験が可能であり、今後も多くの研究展開が期待される。

③励起エネルギー移動の基礎研究

民秋らのクロロフィル集合体や瀬川らのポルフィリンJ会合体LB膜に代表される自己組織化分子集合体の励起エネルギー移動の展開に期待がもたれる。

④光学的な物質合成

井上らの可視光による水を電子源とする人工光合成に期待がもたれる。また、光化学的な水素製造技術への展開も期待される。

⑤光触媒的な物質分解反応

白井らの抗菌繊維や、保田らの可視光殺菌光触媒としての利用が期待される。

⑥光線力学療法に用いる増感剤

平川らのリンポルフィリンを用いるDNA切断の新機能をはじめ、副作用の少ない抗癌剤としての展開に期待が持たれる。今後は、生体透過性の高い近赤外光吸収ポルフィリンを用いた活性酸素生成などが求められる。

⑦光機能性新物質としての応用展開

現状でも有機感光体や光記録材料としての利用があるが、山内、石井らのスピンの光化学的制御などへの新機能展開に期待が持たれる。

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

有機感光体や光記録材料の高機能化、光触媒機能、光線力学療法などへの具体的展開。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ソーラー水素の応用研究が開始される。関連研究として分子フォトンクスが発展。

キーワード

ポルフィリン、光合成、電子移動、エネルギー移動、光電気化学、光線力学療法

(執筆者：瀬川浩司)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-7. 反応中間体 |
| 小項目 | 1-7-1. ラジカルイオン |

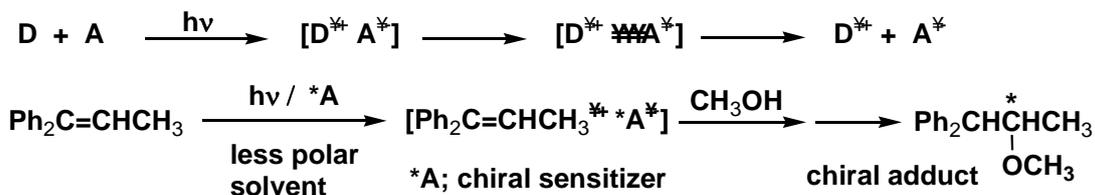
概要（200字以内）

光誘起電子移動反応では、電子供与性分子（D）から電子受容性分子（A）に一電子移動が起こって、Dのラジカルカチオン（D⁺）とAのラジカルアニオン（A⁻）がラジカルイオン対として生成する。一般に、これらのラジカルイオンは逆電子移動によって容易に失活するが、レドックス光増感反応や金属塩の添加によって、逆電子移動を抑制することができる。光励起によって開始されるD⁺を経由する極性付加反応、異性化反応や酸素化反応が数多く知られており、光反応のもっとも重要な中間体のひとつである。最近では、レーザーを用いたラジカルイオンの直接観測が行われ、実際に起こる光反応との関係が具体的に解明されつつある。



現状と最前線

電子供与性分子（D）と電子受容性分子（A）を含む溶液に光照射すると、DからAへの一電子移動が起こってDのラジカルカチオン（D⁺）とAのラジカルアニオン（A⁻）が生成する。これら一電子酸化または還元された反応中間体がラジカルイオンである。このようなラジカルイオンは他の方法（一電子酸化剤または還元剤、陽極酸化または陰極還元、γ線照射）でも発生させることが可能であるが、光化学的に発生するラジカルイオンは通常ラジカルイオン対として生成するのが特長である。従ってA⁻からD⁺への逆電子移動が極めて起こり易く、元のDとAに戻ることが多い。しかし最近では、生成したD⁺が結合の切断などによって異性化し、A⁻から異性化した新たなラジカルカチオン（D'⁺）への逆電子移動によって失活する反応系が数多く見出されている。ラジカルイオン対には、電子移動直後の接触ラジカルイオン対[D⁺A⁻]、溶媒和された分離型ラジカルイオン対[D⁺···A⁻]、フリーなラジカルイオン（D⁺+A⁻）を区別すべきであり、事実それぞれのラジカルイオン種は固有の反応性を示す。たとえば、無極性溶媒中における芳香族アルケンへのアルコールの極性付加の活性種は[D⁺A⁻]であり、Aがキラルな光増感剤の場合、付加体に不斉が発現する¹⁾。



(1) 光誘起電子移動反応におけるラジカルカチオンの反応性と逆電子移動の抑制

光誘起電子移動 (PET) 反応では D^+ と A^- が対として生成するが、一般に D^+ の関与する反応が多く見られる。アルケンへの求核剤の極性付加反応、シクロプロパンやメチレンシクロプロパンなどの小員環化合物の異性化反応および酸素化反応、有機ケイ素化合物を用いる炭素-炭素結合形成反応などはいずれも D^+ を経由する典型的な反応である。問題点はすでに述べたように逆電子移動による失活が速いことである。これを抑えるために、レドックス光増感反応が考案された²⁾。D-A 系の PET 反応に光増感剤として芳香族炭化水素 (ArH) を加えると、ArH から A への電子移動がまず起こり、つづいて ArH^+ から D へのホール移動によって D^+ が生成するが、その際に $[ArH \cdots D]^+$ が関与し、 A^- から D^+ への逆電子移動を抑制するとともに D^+ の安定化に寄与していると考えられている。一方、D-A 系の PET 反応に $Mg(ClO_4)_2$ のような金属塩を加えると、PET 反応が著しく促進される反応系が数多く見出されている³⁾。これは PET 反応によって生じたラジカルイオンが金属塩と相互作用してラジカルイオン種を安定化し、フリーな D^+ を経由する反応を促進しているものと考えられている。

(2) ラジカルイオンの直接観測と実際の光反応との関係

近年、反応中間体としての D^+ ならびに A^- から逆電子移動によって生じたラジカルやピラジカルがレーザー化学の進歩により容易に直接観測できるようになり、実際の光反応との関係が明らかにされ、反応機構の解明が飛躍的に進歩している。

生体系や有機材料系においてもラジカルイオンは重要な役割を果たしており、光の関わる基礎から応用にいたる幅広い分野で活発な研究が行われている。

1) a) K. Mizuno, I. Nakanishi, N. Ichinose, and Y. Otsuji, *Chem. Lett.*, **1989**, 1095. b) S. Asaoka, T. Kitazawa, T. Wada, and Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8486 (1999).

2) T. Majima, A. Nakasone, C. Pac, and H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4499 (1981).

3) K. Mizuno, N. Kamiyama, N. Ichinose, and Y. Otsuji, *Tetrahedron*, **41**, 2207 (1985).

4) H. Namai, H. Ikeda, Y. Hoshi, N. Kato, Y. Morishita, and K. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, in press (2007).

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) 光化学的に発生するラジカルイオンと他の方法で発生させたラジカルイオンの反応性の類似点と相違点を解明、(2) レーザー分光法によるラジカルイオンの簡便な解析と精度の高いデータの蓄積、(3) ラジカルイオンのより正確な理論計算法の確立

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題：(1) 光励起による長寿命ラジカルイオンの発生とその合成反応への利用、(2) 太陽光(可視光)を用いる高効率・高選択的光誘起電子移動反応、(3) 生体系におけるラジカルイオンの直接観測

キーワード

ラジカルイオン・ラジカルイオン対・電子移動・逆電子移動・反応中間体

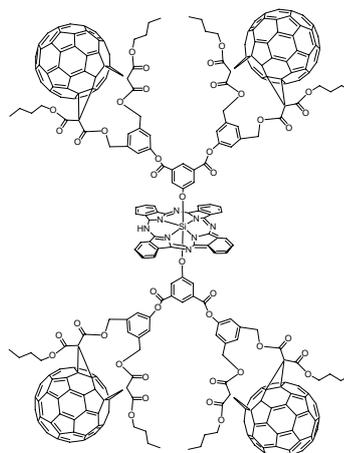
(執筆者： 水野一彦)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-8. 光反応場 |
| 小項目 | 1-8-1. 分子集合環境の光反応、 dendroliマー |

概要（200字以内）

dendroliマーは中心部（コア）、枝分かれ部位（ dendroliロン）、及び表面官能基からなる球状の巨大分子である。分子量が数千、数万の分子を単一分子として合成できる点、置換基を選ぶことにより各種機能を導入できる点など複合的な物性や反応性、機能性を有する新しいタイプの光反応場に成りうる。右の図はコアに光応答部位としてスチルベン、表面官能基として親水性のカルボキシル基を導入した dendroliマーを示した。



現状と最前線

合成化学の進歩と分離・分析技術の発展により、多くの dendroliマー型高分子が合成された。 dendroliマーの構造については、一般に高世代になると球状になるが、分子設計により星型やシリンダー状など多くの形状のものを合成できる。また、高世代では一般にフィルム状になるが液晶化も可能であり、また、水溶性の官能基の導入により単分子ミセルのように水溶性の単一有機分子を調製することもできる。

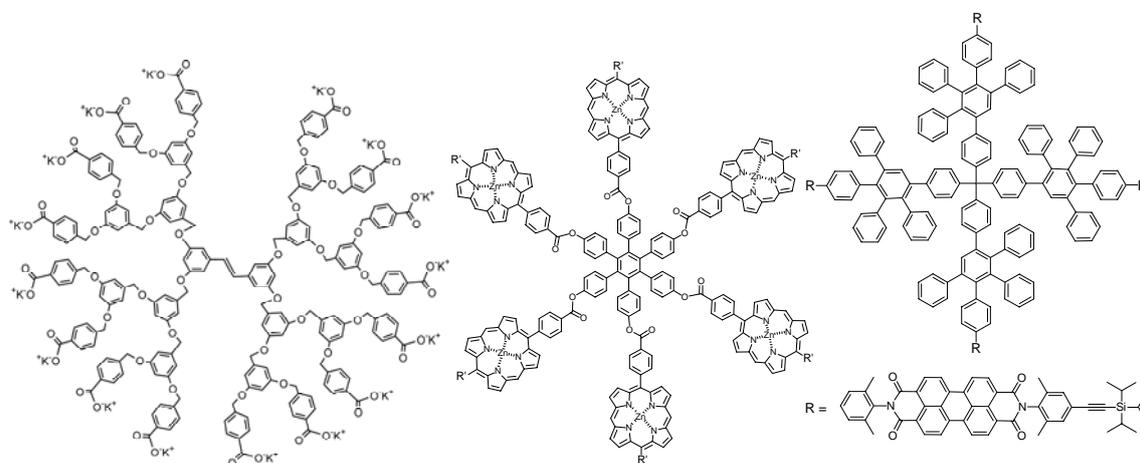
dendroliマーの機能としては、 dendroliマー構造自身の機能性を用いる場合と dendroliマー構造に望ましい機能部位を導入する場合がある。後者の場合には、 dendroliマーの中心に機能部位を導入するか、周辺に導入するか、いくつ導入するかなどにより dendroliマー機能の多様性をもたらすことができる。また、 dendroliマー内部や周辺近傍の微視的なナノ環境の相違を活用することや、二次構造、三次構造を巧みに制御・活用する研究が行われている。

最前線の光機能性に関する研究として、発光性の dendroliマー、光触媒、エネルギー捕集、ドラッグデリバリー、 dendroliマー中での特徴ある光反応などが挙げられる。

例えば、 dendroliマー構造に特有な現象として、赤外線捕集効果やその特異的方向へのエネルギー移動、光エネルギーの捕集、特有で奇妙な発光の観測、光異性化に伴う色素分子の取り込み制御など、通常分子系とは異なる現象が観測されている。

dendroliマーは、色素タンパク質のモデルとして、また、水溶液中の単分子有機化合物とし

での活用など新しい研究としての発展も可能である。また、巨大な構造変化を起こしうるフォトクロミック系の開拓が可能となる。1光子による大きな屈折率の変化、溶媒に対する溶解度、高速変化と遅い変化の組み合わせなど、フォトクロミック材料の新しい展開も期待される。



dendrimerを光反応場として活用することを考えたとき、水溶置換基を末端に導入した水溶性の dendrimerが有望である。内部の疎水場をうまく利用した光触媒反応への展開が期待される。

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) 単結晶化
- 2) 合成・精製のさらなる簡便化
- 3) dendrimer中で可能な光化学および光物理過程の明確化
- 4) ドラッグデリバリーシステムやガンの光治療への応用
- 5) 時間・空間制御の光反応ダイナミクスに関する展開
- 6) dendrimer内部の空間を光反応場として活用するための分子設計の指針

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) dendrimer構造のナノワイアー（高効率にエネルギーや電子を dendrimer内で移動させる）としての活用
- 2) エネルギーや電子のプールおよびエネルギー増幅
- 3) 光反応に伴う準安定状態の観測とその特性の活用
- 4) 色や発光の自在な変化と調節
- 5) 色素タンパク質のモデルとしての超高速過程の活用と応用

キーワード

光機能材料・エネルギー捕集・ドラッグデリバリー・生体反応場モデル・光反応場

(執筆者： 新井達郎)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-8. 光反応場 |
| 小項目 | 1-8-2. 超分子系の光反応 |

| | |
|---|---|
| <p>概要</p> <p>超分子光反応は、均一系に比較して弱い相互作用の協同効果などに基づく、高選択的、高効率な反応空間構築を実現するナノリアクターや超分子系ホストを利用した光反応制御法の一つで、特にキラル超分子を用いた超分子不斉光反応は近年重要な分野となっている。励起状態相互作用のみならず基底状態相互作用を利用し、光反応を制御する超分子光化学反応では、収率・選択性の向上に加え、低エントロピー環境等に基づく均一系とは大きく異なる反応性・選択性も報告され、新しい光反応制御法として基礎・応用両面から一層の研究発展が期待される。</p> | <p>超分子ホストの例</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>修飾ゼオライト</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ナノ多孔材料</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>キラルテンプレート</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>シクロデキストリン</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>ナノカプセル</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>DNA</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>タンパク質</p> </div> </div> |
| <p>現状と最前線</p> <p>電子の励起状態を経由して反応が進行し、広い温度範囲で反応機構が変化することなく、多環化合物や高歪み化合物など、特異な構造を有する化合物を一段階で合成できるなどの優れた特徴を有する光合成は、熱的合成と相補的な合成法として注目されている。しかし、二分子系反応や増感反応、そして光による不斉合成法、不斉光化学反応においては、反応選択性や反応効率を決定する最も重要な因子である励起状態相互作用は、励起状態寿命が短く、また励起状態相互作用も多くの系で強くはないため、一般的に効率良い反応制御は困難であると考えられてきた。</p> <p>一方、近年均一系より高効率な反応空間の構築を目的としたナノリアクターや超分子系ホスト化合物が注目されている。これら分子レベルのナノサイズ空孔系を有する規制反応空間においては、①局所濃度が向上する”濃度効果”、②分子間距離が接近する”距離効果”、③分子の散逸が抑制される”カゴ効果”、④”溶媒和や熱振動の減少”などの寄与により、大きな距離依存性を示す水素結合や、カチオン-π相互作用、van der Waals 相互作用などの弱い相互作用が、均一系に比較して、協同的かつ効果的に反応制御に寄与することが報告されている。</p> <p>超分子光反応は、上記光反応と超分子化学の特徴を融合し、励起状態相互作用のみならず、</p> | |

基底状態相互作用を利用して高効率・高選択的光反応の制御を実現する新しい方法論である。

超分子光反応は、立体選択性や収率の向上を目的とした光合成系への適用も報告されているが、主に検討されているのは光による不斉合成、不斉光化学反応系への適用であり、キラル超分子などを不斉反応場とする超分子不斉反応が代表的である。超分子不斉光化学反応系におけるキラル超分子ホスト分子としては、キラル修飾ゼオライトやメソポーラスシリカ、シクロデキストリンや金属錯体を用いたナノカプセルなど、多様な合成系分子が報告されている。また、最近、単純な構造を有する低分子キラルテンプレートを用いた不斉光反応が報告され、基底状態相互作用や光反応結果の解析も容易で、キラルテンプレートの合理的な設計・合成指針の確立も期待される系として注目されている。さらに生体高分子である、二重らせん DNA や、血清アルブミンなどのタンパク質を反応場とする超分子不斉光反応系も報告されている。蛋白質を不斉反応場とする熱的不斉合成は既に多く検討されており、比較的高い光学収率も報告されているが、熱反応が進行する高温において、蛋白質の変性や構造安定性の低下が誘起され、蛋白質構造が安定な低温においては熱反応が進行しないという、本質的で相反する重大な問題が存在し、有効な不斉合成法とは成り得ていない。一方、光不斉反応では、生体高分子の高次構造・不斉反応場が安定に存在する低温においても反応は十分に進行すると共に、生体高分子の吸収がなく、光反応基質のみが吸収する波長の光を選択照射する事により、生体高分子不斉反応場にダメージを与えることなく不斉光化学反応が進行することが報告され、生体高分子を活用した有効な合成法として期待されている。

従来、熱的不斉合成に比較して一般的に低い光学収率しか得られなかった不斉光化学反応でも、超分子不斉光化学反応を適用することにより 90%程度の光学収率が報告され、効果的な光反応制御法として注目されている。さらに、規制反応空間内での光反応の温度依存性の検討から、均一溶液系とは大きく異なる温度依存性を示す系も報告され、規制反応空間中における低エントロピー環境も提案され、新しい微視的環境因子による光反応制御の観点からも興味を持たれている。

このように超分子光反応は、主に「基底状態における分子認識」に主眼が置かれていた超分子化学と、光反応を融合した文字通り境界領域の新しい研究分野である。世界的に多くの優れた研究者が参入してきているが、日本はこの分野における先導的立場にあると考えられており、今後基礎・応用両面で一層オリジナリティーに富むグローバルスタンダードと成り得る優れた研究を重ね、先導的立場を確保し続ける必要があると考える。

将来予想と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

現在多くの系で基質に対し当量以上必要なキラルホスト・不斉補助剤の当量数の低減、超分子形成光反応基質の選択励起などを用いた真の触媒的不斉合成へ展開

繰り返し再利用可能な生体高分子キラル反応場を開発し、生分解性で不斉修飾金属触媒などと比較して格段に環境負荷が少なく、クリーンなエネルギーソースである光を駆動力とする 21 世紀環境調和型反応システムの構築

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

超分子（不斉）光反応適用基質の拡大

キラル超分子ホストのラショナルデザイン法の確立

超分子（不斉）光化学反応生成物の医薬品など実用化合物への応用展開

キーワード

・規制反応空間・基底状態相互作用・光反応制御・不斉光化学反応・弱い相互作用・低エントロピー環境

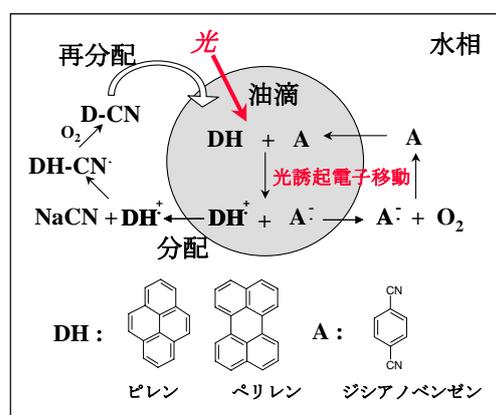
(執筆者：和田健彦)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-8. 光反応場 |
| 小項目 | 1-8-3. 界面光化学 |

概要（200字以内）

界面光化学反応の例として、半導体を含めた光触媒/溶液などの固/液界面光化学が古くから知られている。これに対し、近年、液/液界面の計測法や光化学反応系の研究が盛んになっている。界面計測法としては、全反射分光法、非線形光学応答などの研究が行われているとともに、光反応系としては芳香族炭化水素の光シアノ化反応（右図）や光アセトキシル化反応などが報告されている。界面光化学反応は、マイクロチャンネルチップ中の界面へ展開可能であり、今後、さらに発展することが期待される興味深い研究分野である。



現状と最前線

液/液界面の化学は細胞膜/溶液界面やタンパク質/溶液界面反応のモデルともなり得るために、これまで電気化学的、熱力学的な研究が盛んに行われてきた。また、固/液界面の反応は触媒化学反応の基盤であるため、研究の歴史は古い。しかしながら、界面化学反応の特徴をより詳細に明らかにするには、ナノメートル空間分解能を有する分光学的な手法による研究が望ましい。このような経緯により、全反射蛍光法や非線形光学応答に基づく液/液、固/液界面構造や機能に関する研究が盛んに行われている。たとえば、このような研究を通して、液/液界面の構造（厚さや平坦さなど）と界面機能との相関などの知見が得られるようになった。今後、ナノメートル空間分解能を有する様々な分光法による研究を通して、光化学機能を含めた異相界面の構造と機能が、より詳細に明らかになるものと期待され、それに基づく新しい光反応場の構築も可能になると思われる。

一方、界面が持つ様々な機能を化学反応場に利用する試みも行われてきた。典型的な例は液/液界面における相間移動触媒系である。しかしながら、液/液界面の機能を利用した光化学反応の研究は、これまで必ずしも十分では無かった。最近、液/液界面における光化学反応の新たな展開の例として、概要の図に示した、電子移動機構による、芳香族炭化水素（DH）の光シアノ化反応が報告されている。この系においては、水相中に分散させた微小油滴中に DH と

1,4-ジシアノベンゼンのような電子受容体(A)が溶解している。光照射に伴い、DH から A への電子移動反応が進行し、油滴中に DH のカチオンラジカルと A のアニオンラジカルが生成する。A のアニオンラジカルは酸素への電子移動により速やかに A に再生する一方、DH のカチオンラジカルは油滴から水相へ分配する。水相中にシアニ化ナトリウムが存在する場合、シアニ化物イオンは DH のカチオンラジカルを攻撃し、最終的に、DH のシアノ化生成物(D-CN)を与える。D-CN は水相には難溶性であるため、油滴中に分配される。このように、油滴中の光電子移動反応と溶質の油滴/水相間の分配をカップルさせることにより、電子移動反応生成物間の電荷分離効率が向上し、バルク系に比べ、極めて高効率な DH の光シアノ化反応が進行する。同様に、油水界面系における DH の光アセトキシ化反応も知られている。

一方、マイクロチャネル系において安定な油水界面を定常的に造りだすことが可能である。したがって、上記の DH の油水界面反応をマイクロチャネルチップに応用可能である。この場合、マイクロチャネル中の溶液の流れに沿って油水界面を経由した溶質の分配が起こるため、DH の光置換反応と同時に、生成物の連続的な液/液抽出が進行する。そのため、マイクロチップ中の油水界面は、光マイクロリアクター系における最適な反応場となる。

このように、界面光反応は大きな特徴と利点を有するが、その実験例は未だ限られている。これまで知られている DH のバルク系の様々な光置換反応を液/液二相界面系に適用することにより、新規な光反応系を構築できるものと考えられる。また、油水界面における物質分配を電子移動反応生成物の電荷分離や抽出に積極的に利用することにより、バルク系では達成することのできない高効率反応系を構築することが可能である。このような研究を通して、油/水界面反応に基づく光マイクロリアクターが確立することが望まれる。

参考文献

- 1) 光化学一般：「光化学 I」、井上晴夫、高木克彦、佐々木政子、朴鐘震 共著、丸善(1999)
- 2) 「光とナノテクノロジー」、第 16 回「大学と科学」公開シンポジウム講演収録集、クパブリック(2002)

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
異相界面（固/液、液/液、気/液など）構造と機能相関の解明
様々な油水界面光反応の探索と解明に基づく、新規な光反応場の開発
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
油水界面反応に基づく光マイクロリアクター系の確立

キーワード

・ 液/液界面光化学 ・ 油/水物質移動 ・ 生成物 ・ 電荷分離 ・ マイクロチャネルチップ

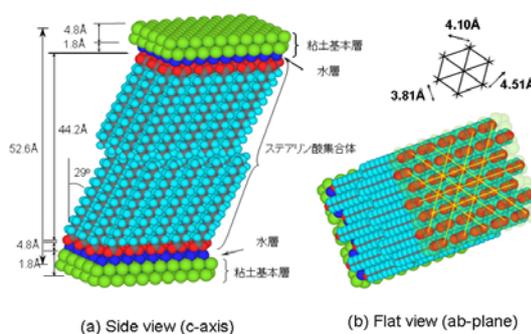
(執筆者： 喜多村昇)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-8. 光反応場 |
| 小項目 | 1-8-4. 有機／無機複合体中の光反応 |

概要（200字以内）

現状と最前線：炭化水素有機成分と金属酸化物無機成分の超分子複合体の設計とそのシナジー効果による光機能は、黎明期であり大展開が期待される。将来予測：結晶類のような空間異方性をもつ有機無機ナノ複合体を化学的手法で電極やシリカ基板に薄膜化し、ダイナミックな光機能化を発現させる。



現状と最前線

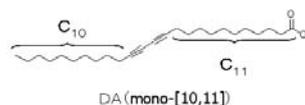
有機種は極めて多様な構造と機能性を持つが、一般に高温・酸素雰囲気安定性に欠ける。逆に、無機物質は熱的には安定だが多様な構造設計は困難である。従来、これらの相反する物性を持つ有機種と無機化合物を複合化して両者の優れた物性の他に新たなシナジー効果を発現させることが試みられているが、相反する化学反応性のため両者の複合化は困難であった。

近年、プラズモン共鳴を利用した電場増強現象や光誘発磁場変調を発現するナノテクノロジー材料として基板表面の光機能化が注目されている。このような研究動向の中、シリカを代表とする金属酸化物表面を機能性有機種による化学修飾技術が強く求められている。この種の複合化を実現するには、(1) 静電吸着や表面シラノール基を利用したインターカレーション法と(2) 層状化合物をナノシートに剥離し、再度、積層するLBL法がある。この種の複合化には、粘土鉱物、遷移金属酸化物、ペロブスカイト層状ニオブ酸などの層状無機物質が用いられる。これらはナノサイズの厚さの2次元平面層が幾重にも重なり合った構造をしており、(1)では層間対イオンを機能性有機種とイオン交換したり、表面シラノール基との化学結合により層間に複合化し、(2)では、基板の上にナノシートと有機種を交互に積層して複合化する技術である。それらの手法で得られる複合体には特徴があり、例えば、(1)では、複合体中に取り込まれた有機種は空間異方性を持ち、結晶としての特徴である偏光特性を示す場合が多い(図1. ステアリン酸・LDH粘土複合体の化学構造、参照)。一方、(2)では、積層する無機ナノシートの種類を変えたり、層毎に取り込む有機機能種を制御出来るため、積層方向

に各種物性の傾斜性を賦与することが出来る。

この他、ホストとしての無機化合物としては、ここに示した層状化合物の他に、3次元メソ細孔を持つメソポーラスシリカについても、(1)法により、細孔内への有機機能材料を取り込ませ、ナノ複合体の設計が出来る。

ここで、著者らの研究室での(1)法により複合化したサーモクロミック機能を発現するLDH粘土・ポリジアセチレン複合体の設計を例として本複合法の特徴を示す。アニオン交換性のLDH粘土は図1に示したアニオン界面活性剤のステアリン酸を高規則性で配向集合化する。また、ステアリン酸と類似の化学構造の長鎖ジアセチレンカルボン酸(DA)も(1)法により、高密度で高い配向規則性でLDH層間にインターカレーションされる。この複合体に開始剤を加えてDAを重合させると、



いわゆるテンプレート重合が起こり、青色を呈するポリジアセチレンカルボン酸(PDA)が得られる。層間で規則正しく配列したPDAは70°C以上に加熱するとオレンジ色に色変化する。しかし、室温に戻せば再び青色に変わる。このサーモクロミズム現象は、PDAが粘土層間に複合化されたときのみ発現し、PDA単独では非可逆な色変化となる。これは熱分析の結果、複合化によりPDAポリマー主鎖のコンフォメーションが加熱しても復元可能な変化に保たれるが単独では非可逆な変化になってしまうためである。(図2)

粘土とポリマーとの複合化は、構造材料としてポリマー自身の軟化温度やガスバリアー性など従来の物性を大きく変えることも見出されており、今後の展開が期待されている。

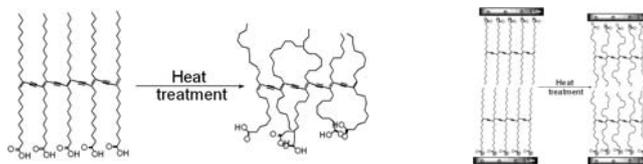


図2. PDAの熱的構造変化：(左) 粘土なし (右) 粘土層間

文献

1) K. Takagi and T. Shichi, Solid State and Surface Photochemistry, Chapter 2, pp 31-110, "Photophysics and Photochemistry in Clay Minerals," ed. By V. Ramammurthy and K.S. Schanze in Molecular and Supramolecular Photochemistry, Vo.,5, Marcel Dekker, Inc. New York,2000.

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：
(a) 層状化合物半導体のナノシート化 (b) 層間での電子移動・エネルギー移動の傾斜性制御
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
(a) 層状化合物半導体の色素太陽電池 (b) 高集積化センサーデバイスへの応用

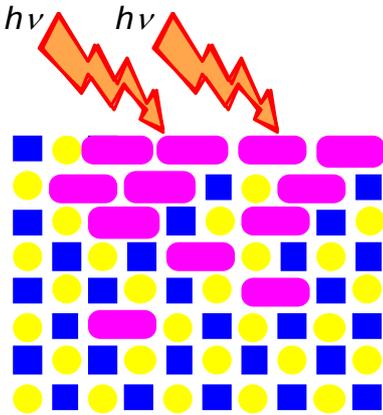
キーワード

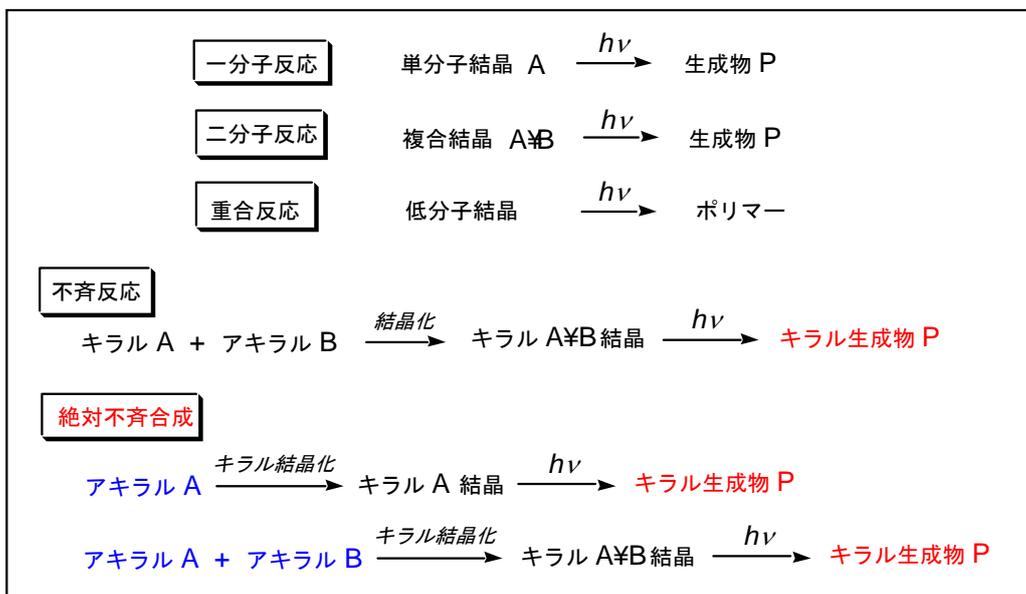
(a) 層状粘土化合物 (b) 高規則配向 (c) 分子集合体 (d) LBL法 (e) インターカレーション

(執筆者：高木克彦)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-8. 光反応場 |
| 小項目 | 1-8-5. 固相中の光反応 |

| | |
|--|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>固相中、とくに結晶中の光反応は、溶液中での光反応よりも高い位置選択性や立体選択性を示す。光二量化で始まった固相光反応は、今では様々な一分子反応、二分子反応、重合反応が開発され拡大している。また高エナンチオ選択的な不斉反応やアキラル分子から成るキラル結晶による絶対不斉合成も達成されている。超分子化学が進歩し、結晶構造解析が容易になった現在、有機結晶のデザインや結晶反応制御が可能になりつつある。</p> |  <p style="text-align: center;">固相光反応の概念図</p> |
| 現状と最前線 | |
| <p>固相中、とくに結晶中での光反応は、分子の性質ばかりではなく結晶構造にも依存しており、分子の動きが最小となるような反応が起きる。このため溶液中での光反応よりも高い位置選択性や立体選択性を示し、溶液反応では得られない化合物が生成するのが特徴である。1960年代から始まったトランス-ケイ皮酸の[2+2]光二量化についての、二重結合間の距離が4 Å以下であれば反応するというシュミット則は今も健在であるが、最近の固相光反応は、一分子（分子内）反応、二分子反応、重合反応へと範囲が拡大され、光反応の種類も、異性化、環化、開環、脱離、置換、酸化・還元など様々な反応が開発され発展してきている。</p> <p>電子供与体と電子受容体を組み合わせた複合結晶を用いることにより、新たな光反応性を誘導でき、付加、縮合、酸化・還元など、単分子結晶では起きない様々な二分子反応が実現されている。また重合反応としては、ジオレフィン化合物の逐次二量化によるポリマーの生成がよく知られているが、最近のトピックスとして、光1,3-ジエン化合物のトポケミカル光重合が挙げられる。</p> <p>単結晶状態を維持して反応する単結晶-単結晶反応もかなり見い出されており、結晶構造解析により反応過程が明らかにされた。</p> | |



また、結晶中の光反応は原理的に不斉反応に適していることから盛んに研究されてきた。代表例として、キラルなホスト化合物とアキラルなゲスト分子の包接結晶や、アキラルなカルボン酸とキラルなアミンとの塩結晶を用いた高エナンチオ選択的不斉導入が多数報告されている。中でも、アキラル分子から成るキラル結晶を用いた絶対不斉合成は、キラル源を加える必要のない次世代型不斉合成法としてこれからの進展が望まれる。

超分子化学の進展とともに分子間相互作用の理解が進んだこと、また最近では結晶構造解析が容易になって研究がし易くなり、有機結晶のデザインや結晶光反応の制御がある程度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
 - 有機結晶のデザインと結晶光反応の制御
 - 粉末結晶のX線回折による固相反応過程の解析
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 固相光反応による物質合成の実用化

キーワード

結晶構造、結晶相光反応、固相光重合、高選択的反応、不斉合成

(執筆者： 小島秀子)

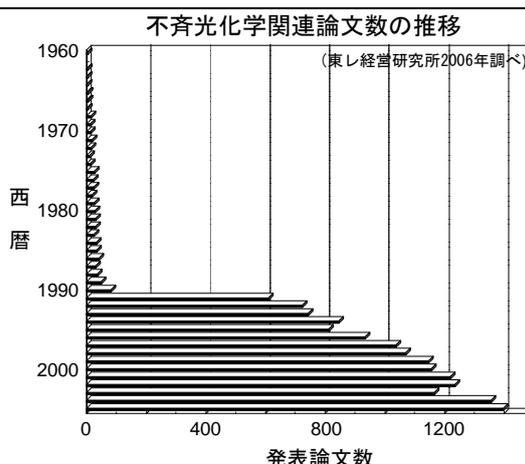
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|------------|
| 大項目 | 1. 基礎光化学 |
| 中項目 | 1-9. 不斉光化学 |
| 小項目 | |

概要（200字以内）

不斉光化学には、1) 円偏光を不斉源にできる（絶対不斉合成）、2) 熱的禁制反応が可能、2) 複数の不斉中心を持つ高ひずみ・特異骨格のキラル化合物の一段階合成、3) 直接照射、光増感（エネルギー移動、電子移動）など多彩な励起手法で様々な活性種を発生、4) 低温反応、5) 生体系など熱的に不安定な超分子ナノ材料を鋳型に利用可能など、多くの特徴がある^{1,2)}。特に、従来の触媒・酵素による熱的不斉合成の不得意とする分野で有効である。

そのため、右図に示すように、特に 90 年代以降、日本を発信源とした不斉光化学研究が活発化してきており、今後さらなる発展が期待される。



現状と最前線

不斉光化学では、80 年代末に不斉光増感に関して興味深い発見があり³⁾、それを一つの契機として急速にこの分野の研究が活発化してきている。

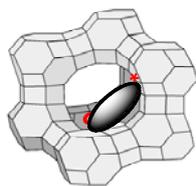
円偏光のみを不斉源とする絶対不斉合成は、アミノ酸や糖などの生体関連物質のホモキラリティー（鏡像異性体の極端な偏り）と、超新星爆発の後にできる中性子星からの円偏光シンクロトロン放射とを関連づけた Bonner 仮説の地上実証実験に注目が集まっている^{1,4)}。

実際の光不斉合成法としては、従来のキラル置換基導入ではなく、基質と光学活性化合物とのキラル錯体の選択光励起を行うことにより、より少量の不斉源で高い光学純度の生成物が得られるようになった。また、従来のジアステレオ区別光反応の光学収率も 95% を超え、実用的な不斉合成の一段階として組み込まれるまでになってきた¹⁾。

不斉光増感反応において、「生成物キラリティーが温度で逆転」し、「高温ほど光学収率が高くなる」という従来の不斉合成の常識を破る現象が報告された^{1,3)}。この予想外の挙動の原因は、遷移状態における活性化エントロピー差にあることが判明したが、さらに圧力や溶媒などのエントロピー関連因子についても同様の現象が見出された¹⁾。これらの発見は、弱い相互作用に基づく立体区別過程では、エントロピーが極めて重要で積極的な役割を演じていることを明確に示しており、エントロピーによるキラル反応制御への道を拓くものである。

これに伴い、過去 30 年以上低迷していた不斉光増感反応における光学収率も、最近飛躍的に向上し、光異性化反応では 90%、より困難な光付加反応でも 50% まで改善され、今後のさらなる研究により実用も視野に入ってきた。

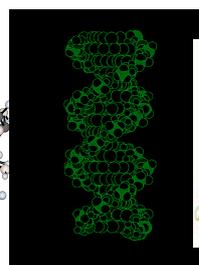
無機から生体系に至る様々な合成および天然のキラルホスト（右図）を用いたキラル超分子光化学の進展も目覚ましい。例えば、ケンプ酸誘導体をキラルテンプレートを用いた系で70%⁵⁾、ヒト血清アルブミン（HSA）を用いた系で90%のエナンチオマー過剰が報告された⁶⁾ことは特筆に値する。



Zeolite



Cyclodextrin



DNA



Protein

- 1) Y. Inoue and V. Ramamurthy (Eds), "Chiral Photochemistry," Marcel Dekker, New York (2004).
- 2) Y. Inoue, *Nature*, **436**, 1099 (2005).
- 3) Y. Inoue, T. Yokoyama, N. Yamasaki, and A. Tai, *Nature*, **341**, 225 (1989).
- 4) H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, N. Aoki, K. Miyauchi, H. Shitomi, H. Onuki, and Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11618 (2002).
- 5) A. Bauer, F. Westkämper, S. Grimme, and T. Bach, *Nature*, **436**, 1139 (2005).
- 6) M. Nishijima, T. Wada, T. Mori, T. G. S. Pace, G. Bohne, and Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3478 (2007).

将来予測と方向性

不斉光化学は、ここ20年足らずの間に急速な進展を遂げているが、熱的不斉合成に比べて極めて遅いスタートしか切れなかった理由は、1960年代の初期の研究が低い光学収率しか与えないことを報告していたことと、弱い相互作用しか期待できない短寿命の電子的励起状態においては、高い不斉認識は期待できないのではないかという先入観のためでもあった。

しかし、上記のように、不斉光化学でこそ励起状態反応の特徴を活かせることが明らかになり、それがこの分野を活性化している。原理的には、既知の光反応の多くにキラルな置換基、増感剤、環境を導入すれば“不斉化”できる。この事実は、不斉光化学の分野の前途が大きく開け、可能性に満ちていることを明確に示すものである。さらに、それらの研究を通して新たな原理や概念に至る実験結果を得る可能性も高く、不斉光化学はまさに未開拓の大きなフロンティアと考えられる。

超分子不斉光化学も、キラルナノ材料科学・生体機能関連化学の分野と連携して今後大いに発展が期待される領域である。無機から生体高分子に至るさまざまな新規キラル超分子は、今後ますます広く利用可能になることは確実なので、それらをキラルナノ反応場とする超分子不斉光化学反応には、光化学以外の分野からの参入も予測される。

環境調和型光不斉合成の観点からも、有害な遷移金属を用いる触媒的な不斉合成よりも、本質的にクリーンな光を用いるキラル光化学は、医薬をはじめとする精密化学製品やその中間体の不斉合成において将来重要な役割を演じるものと考えられる。

キーワード

キラリティー、励起状態、不斉合成、エントロピー制御、環境調和型化学

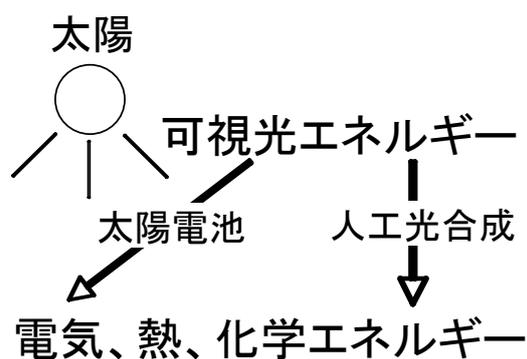
(執筆者：井上佳久)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-10. 可視光化学 |
| 小項目 | |

| | |
|---|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>可視光とは、おおよそ 380～760 nm の波長の光であり非常に身近なものである。太陽光の波長は、300-3000 nm にも及ぶが、紫外線量は少なく、赤外線は単位量当たりのエネルギーが小さいため、可視光はエネルギー源として極めて重要である。すなわち、色素増感太陽電池や人工光合成研究など可視光エネルギーを有効利用しようとする課題は重要性が高い。また、可視光に関する技術は、表示材料、記録材料等の材料分野でも主要な役割を果たす。機能性色素のみならず、光の屈折、干渉、しみだし等を利用した材料の進展も著しい。可視光領域に関わる高性能材料の開発は、非常に波及効果大きい。</p> | <p style="text-align: center;">可視光化学 エネルギー (太陽電池、人工光合成等) 表示・記録媒体 (機能性色素、 屈折・干渉などの利用等)</p> |
| 現状と最前線 | |
| <p>生命活動の源である植物の光合成反応は主に可視光領域のエネルギーを利用している。人間の視覚も文字通り可視光を認識しており、情報の伝達や記録には可視光が不可欠である。これらの例からも解るように、可視光に関わるサイエンスは人間社会にとって本質的に重要である。太陽光のエネルギー量は莫大であり、地球表面に到達するエネルギー量は世界のエネルギー総需要量と比べて数千倍以上に及ぶ。紫外線は約 6%と量が少なく、赤外線は単位量当たりのエネルギーが小さいため、可視光の有効利用は大変重要である。エネルギー問題に関連して、色素増感太陽電池、人工光合成系の探索など幅広い研究がなされている。色素増感太陽電池は、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換する。人工光合成系では、主として太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する。それぞれのシステムに長所があり、人類の将来を考えた時、両方の技術の確立が望まれる。可視光のエネルギーを他の形態のエネルギーに変換する技術は人類にとって必須の技術になると思われる。現代社会は理想的なエネルギーの循環方法を追求しているが、可視光の有効利用はその最有力候補の一つである。</p> <p>色素増感太陽電池は、第四世代太陽電池ともいわれ、低コスト、高効率な電池として近い将来の実用化が期待される。色素増感太陽電池用色素として、可視から近赤外領域にわたる吸収を持つ色素が盛んに研究されている。さらに吸収波長の異なる太陽電池をスタックさせた多接合型太陽電池の開発など、高い変換効率を目指した研究が進んでいる。一方、可視域に吸収を持つ半導体の研究も精力的になされており、可視光を有効利用する試みが進んでいる。</p> | |

一方、人工光合成系の探索においては、水の完全分解反応をはじめ、水素発生反応、二酸化炭素固定反応、水を電子源とする反応など、多岐にわたる研究が進展している。酸化還元両末端で有効な反応を起こし、エネルギー蓄積型の反応とすることが重要である。太陽電池に比べると実用化には遠いのが現状であるが、長期的視野に基づいた着実な研究の進展が必須である。



将来の社会情勢に応じて適宜選択可能な数多くの有効な単位反応の提案・確立が必要である。また、可視光のエネルギーを有効に利用するために二光子利用などの技術を発展させることも重要である。地表における太陽光エネルギーの密度がそれほど高くない事から、各家庭などオンサイトでの利用を意識した開発も重要だと考えられる。

表示材料、記録材料の分野では可視光領域の光が極めて重要であるが、近年、短波長側の有効利用で多大な進展が見られる。青色発光ダイオードの確立に伴い、省エネルギー表示材料の開発などが進んでいる。CD や DVD に代表される光学式記憶デバイスに用いる光の波長も短波長化が進み、大容量化がなされている。利用波長が短波長化する事で、色素の耐久性をより高める必要性が生じるなど、技術の進展に伴う色素材料の開発が必要である。特に今後は、分子レベルでの色素集合状態の制御や、他の材料との複合化等、色素材料においてもナノテクノロジーの技術が必須となるであろう。適切な色素分子の開発と、三次元記録、近接場の利用などの技術が連携した発展が期待される。また、光化学ホールバーニングメモリ、フォトクロミック光メモリに用いる色素も開発が進んでいるが、特にフォトクロミック色素の開発では日本は世界に先行している。表示材料分野では、液晶ディスプレイ、EL 表示材料などで急速な進展が見られる。近年、光の屈折、干渉などを利用した素材の進展も著しい。フォトニック結晶などで興味深い現象が観察されている。ここでは一部の例のみ記述したが、可視光領域に関与する材料は、印刷用色素、光感応性色素、表示用色素、光記録媒体色素、調光用色素など極めて広範な領域で重要な役割を担っており、社会的波及効果が大きい重要な研究分野である。

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
 - 色素増感太陽電池など、可視光エネルギーを有効利用できる新デバイスの実用化
 - 省エネルギー表示材料、高密度光記憶装置などの低価格化、普及
 - 各種色素材料の高耐久化、長寿命化、省エネルギー化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 可視光エネルギーを化学エネルギーに変換できるデバイスの提案、構築

キーワード

可視光、色素、太陽エネルギー、色素増感太陽電池、人工光合成

(執筆者：高木慎介)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-11. 金属錯体光化学 |
| 小項目 | |

| | |
|---|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>現状と最前線将来予測</p> <p>これまで金属錯体への認識を覆すような励起電子状態の解明と併行して、励起状態ダイナミクスの詳細が特に超高速分光的手段によって明らかにされつつある。また一方、有機化合物との差別化の意識が進み、応用を視野にいった光機能性を求める傾向が強まった。結晶中や第3遷移金属錯体など取り扱う物質系も広がった。今後、光多重機能性など応用面との連携を求める方向と量子力学に基づく確固たる基礎の解明が進むと期待される。</p> | |
| | |
| <p>現状と最前線</p> <p>【金属錯体光励起状態の超高速ダイナミクス】金属錯体の中にはこれまで中心金属の常磁性やあるいは大きなスピン軌道相互作用のため、緩和が速く第一励起状態であるにも関わらずその挙動が部分的にしか明らかでないものが多くあった。特に第2, 第3遷移金属錯体は反磁性種であっても配位子の蛍光でさえ観測されないのが通常とされてきた。ところが最近年、超高速分光法が適用され、これらの光物理的過程が直接観測されるようになった。特に複雑な過程ではなく、非常に基本的且つ重要な場合のダイナミクスが明らかになってきた。例えば、ルテニウムトリスビビリジン錯体では電荷移動励起一重項状態から励起三重項状態への項間交差過程は全く謎であったが百フェムト秒オーダーでの過程が明らかになった。また、銅(I)のフェナントロリン誘導体錯体では、光励起に伴う、中心金属の銅イオン価数変化と連動した基底状態：正四面体—励起状態：平面の構造変化の時間分解ダイナミクスが明らかにされた。これらの問題は自然科学の根本的な原理と深く関係し、金属錯体光化学の、特にその物理化学的側面における位置付けをかえるものと考えられる。</p> <p>【光機能性錯体】金属錯体光化学の分野的な意味付けとして、光機能性を重視する方向が強まってきた。特に有機化合物では難しいあるいは不可能な機能を実現する、あるいははるかに効率よくという意味で応用を目指した研究も多くなってきた。</p> <p>数年前までは①金属錯体の光誘起スピンクロスオーバー現象に基づく光メモリー材料への応用と②ルテニウム錯体を用いたグレッツェルセルによる太陽光エネルギーの電気エネルギー変換等が目立ったが、最近ではEL（エレクトロルミネッセンス）や水素発生触媒、また発光性</p> | |

| |
|--|
| <p>を機能につなげた金属錯体等への期待が高まっている。おそらく、将来、金属錯体に特有の酸化還元能や配位子交換能とのくみあわせた多重機能性錯体への方向へと進む可能性が高いのではないかと推察される。</p> |
| <p>【電子移動、エネルギー移動】比較的単純な二化学種間の電子移動反応のダイナミクスやメカニズムに関する研究は少なり、エネルギー移動と競争する過程や、あるいは機能性と関連する研究が増加している。一方、エネルギー移動に関しては、特にエネルギー共鳴現象(ドナーとアクセプターの強い相互作用)と古典的なエネルギー移動 (Förster や Dexter 機構で説明可能な弱い相互作用) の場合の中間的な場合についての研究が光合成の光集光系のメカニズムと関連して広がっている。</p> |
| <p>【スピンと磁性】高周波・高磁場 ESR の発展と時間分解 ESR 法の成熟に伴い、常磁性金属錯体の励起状態とそのダイナミクス、また、金属錯体を含む光反応の中間体のラジカル・不対電子種の検出の進展が期待される。昨年、基底状態で常磁性の金属錯体の光励起状態におけるスピン分極の観測が時間分解 ESR 法によって初めて報告された。また、磁性については光誘起のスピンクロスオーバー現象においてマクロな立場でもアプローチが進み特に協同効果が注目を集めている。</p> |
| <p>【結晶中での発光挙動】金属錯体単結晶中において、近接するユニットの金属イオン間及び配位子間の相互作用によって新たな電子励起状態が生じ、発光が観測される例が多く報告されるようになった。特に結晶内のパッキングが温度、圧力、蒸気圧に含まれる溶媒の結晶中への取り込みによって変化し、それゆえに可逆的に発光特性(波長、収量)が変化する金属錯体の光化学が進展した。</p> |
| <p>【第二、第三遷移金属錯体】特に Ir, Pt を中心金属として第二、第三遷移金属イオンを含む錯体が盛んに取り扱われるようになった。Ir (III) は特にフェニルピリジン誘導体との錯体が EL 素子への応用を視野にいれ企業での研究も行われている。また Pt (II) 錯体は光駆動の水素発生触媒として期待が寄せられている。これまで余り知られていなかった第三遷移金属イオンをもつ錯体の光科学的な新しい性質・機能が見出されて、またそれに連動して新規の錯体が合成されつつある。</p> |
| <p>将来予測と方向性</p> |
| <ul style="list-style-type: none"> ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> 二発光中心をもつ多核錯体での二重発光のメカニズムの解明 励起一重項—三重項の速い項間交差など基礎光物理化学過程の高速ダイナミクスの解明 光誘起の多重機能性をもつ錯体系の創出 ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題 <ul style="list-style-type: none"> スピン副準位を含めた金属錯体励起多重項のダイナミクスの解明 金属錯体をクリーンな触媒とする太陽エネルギー利用(水素発生を含む)媒質(溶媒、結晶)との相互作用による光物理・光化学過程の解明 共鳴現象を含んだエネルギー移動、電子移動の解明 |
| <p>キーワード</p> |
| <p>機能性、エネルギー、超高速分光、スピン、結晶</p> |

(執筆者：浅野素子)

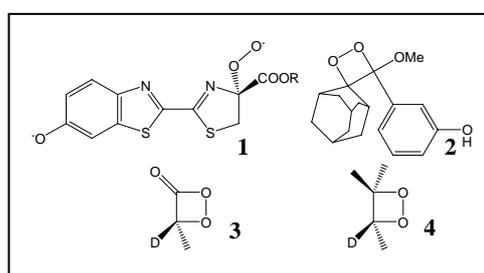
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 1. 基礎光化学 |
| 中項目 | 1-12. 化学発光 |
| 小項目 | 1-12-1. ジオキセタン類 |

概要（200字以内）

化学発光は生物発光の謎を解く鍵を与えられている。しかるに化学発光で究明したい問題は以下のようなものになるであろう。

1. 化学発光効率を蛍の高い発光効率にする
2. 高い発光効率の化学励起の機構解明
3. 偏光性化学発光の実現
4. 再生可能な化学発光系の構築



その他に分析、医療への応用を目指した研究が進行

中である。天然の蛍の発光には有機物の酸化反応で得られる過酸化物 **1** が関与していると考えられている。蛍の系ではジオキセタン骨格 **3** が、化学発光系 **2** ではその母骨格に当たるジオキセタン **4** が鍵となる。安定なジオキセタン **2** は発光効率が20%を超える高い効率の化学発光系である。この熱エネルギーの光エネルギーへの変換機構に関して現在も熱い議論が行われている。また蛍の幼虫の発光器官からの光は偏光する。偏光性の化学発光を実現するにはどうしたらよいかなど今熱い化学発光の現状と解決時期の予想してみた。

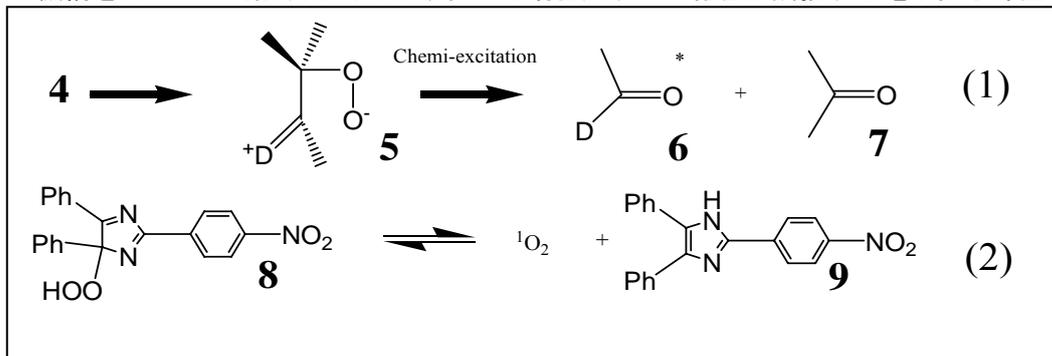
現状と最前線

化学発光の最前線では Chemi-excitation (化学励起) の機構がどうなっているのかを探っているところである。ジオキセタン中間体を想定すると説明のつく化学発光系が数多くあり、蛍の発光にはジオキセタン **3** の関与が、また化学発光の最初の例となるロフィン類はジオキセタン **4** が化学励起の鍵中間体と考えられている。高効率発光系 (例えば **2**) と低効率発光系とは励起状態にある発光体の電子状態が異なり、前者は一重項で後者は主に三重項状態である。高効率系は一般に電子供与部 (D) がある。D の関与する化学励起には電子移動—逆電子移動で説明される CIEEL 機構が G. B. Schuster により提唱され、電気化学の発光 (EL) と結び付けられて理解されるようになった。しかし電気化学的な機構では一重項励起状態は25%程度しか期待出来ない。蛍に見られるような高い効率 (ほぼ100%) の発光を CIEEL 機構で説明することは出来ない。

ジオキセタンの解裂に関しては計算化学で詳細に検討されつつある。最近ではジオキセタンの協奏的解裂の可能性も再登場しているが、この場合励起状態のエネルギー面と基底状態のエネルギー面の交差を可能にするコニカルインターセクションが存在するであろう。反応課程で励起状態が生ずる直前にはビラジカル状態が発生すると考えられ、電子移動が起き励起状態に

移行する化学励起機構も充分考えられるところである。

次なる問題、蛍の系やロフィン類の発光系では中間体に**3**や**4**が存在すると信じられているが証拠がない点である。ほとんど問題視されていないが、化学励起に於いて**3**や**4**が必須かどうかを故 E. H. White が論議している。たとえばジオキセタン**4**から励起状態のケトン**6**が生成する機構を式(1)で説明してみよう。この場合先ず C-O 結合が隣接する電子供与部位(D)



から電子の押し込みを受けて解裂し続いて電子移動もしくは電荷移動を伴いながら**4**の励起状態のようなものを通して解裂し、励起生成物**6**が出来るという機構である。これを証明するのは簡単なことではないが非対称的に置換したロフィンペルオキシドの位置異性体の発光収率を比較すればジオキセタン**4**が化学励起にどう関わることが明らかになる。さて化学発光反応は大抵が不可逆反応で、蛍光物質の蛍光発光の様に繰り返しが利かない。我々は最近**4**を色素増感酸化反応で収率良く**8**にした後、**8**を塩基で処理すると一重項酸素発生がほぼ定量的に発生する系を見出した。この反応形式は昔から知られているものであるが、しっかりみてみれば比較的単純な可逆的の化学発光系であることが判る。酸素の一重項は赤外部での発光なので見えないのが残念である。今後見える可逆的の化学発光系の開発が望まれる。また蛍の幼虫の発光器官からの発光は偏光である。ロフィン類(例えば**8**)は不斉中心があるのでこのを使えば化学発光の偏光性についても確かめられる筈である。これまで混沌として殆ど新しい局面の見えなかった化学発光に光が見えて来た、今後10年が楽しみな分野である。

参考になる総説 : F. McCapra, Method in Enzymology, **305**, 3 (2000)

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. 高効率化学発光系の化学励起機構の解明
 2. ジオキセタン中間体を通らない化学発光機構の証明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. 生物発光の励起機構の確立
 2. 偏光性化学発光の確認

キーワード

化学発光、化学励起、偏光性化学発光、反応機構、蛍

(執筆者 : 木村 勝)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-13. 光生命科学 |
| 小項目 | 1-13-1. 光合成反応中心 |

概要（200字以内）

酸素発生型光合成生物の場合、X線構造解析により機能分子の空間配置は分解能 2.5 Å（還元側の光化学系 I）、3.0 Å（酸化側の光化学系 II）で判明した（それぞれ 2001、2005 年）。今後さらに解像度を上げた計測が望まれる。コア機能分子群の電子エネルギー準位（レドックス電位）については、光化学系 I の P700 は 2004 年ごろ精密に決定されたが、光化学系 II の P680 は推定値があるのみで、信頼すべき測定値はない。こんごの計測により、酸素発生メカニズムの解明が望まれる。

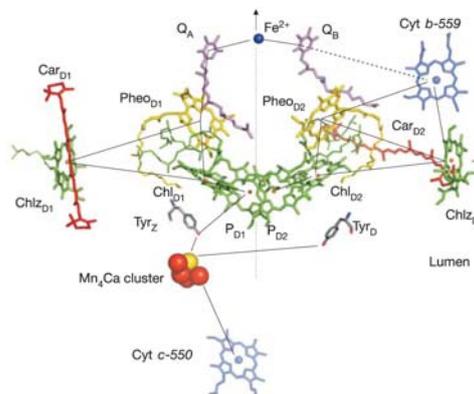


図 1. 分解能 3.0 Å で見たラン藻 *Th. elongatus* 系 II 反応中心の分子構築 (Loll 他, *Nature*, 438).

現状と最前線

①機能分子の空間配置

タンパク質の結晶化と X 線結晶学により、反応中心を 1 種だけもつ光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* 反応中心の分子配置は 1980 年代にドイツの Deisenhofer、Huber、Michel が解析し、1988 年度ノーベル化学賞を受賞している。

ラン藻以上の酸素発生型生物も 90 年代の後半から同様な解析が行われてきた。2001 年、ベルリン工科大のグループが好熱性ラン藻 *Th. elongatus* の光化学系 I（PS I=還元側）を分解能 2.5 Å で解析することに成功し、一次電子供与体 P700 がクロロフィル（Chl）*a* と *a'* のヘテロダイマーであることを明らかにした。ちなみに Chl *a'* は、高速液体クロマトグラフィーなどにより光合成の 1 機能単位あたり 1 分子だけ検出されてきた分子で、その機能が最終的に、確定したことになる¹⁾。

PS II（酸化側）については 21 世紀に入ってから構造解析が進み、やはりベルリン工科大のグループが 2005 年に同じ好熱性ラン藻の X 線データを分解能 3.0 Å で報じた（図 1）。従来 P680 と呼ばれてきた一次電子供与体は Chl *a* のややゆるいダイマーであること、酸素発生（水の酸化）を担うと思われるサイトは従来説の Mn₄ クラスターではなく Mn₄Ca クラスターであることなどが新たに判明した。電子受容体のフェオフィチン *a* やキノン類、β-カロテン、昨日不明なシトクロム c-550 などの空間配置も明らかになっている。

②機能分子の電子エネルギー準位（レドックス電位）

数十段階のエネルギー・電子移動を経ながら総量子収率が1になるという驚異の効率を支える電子エネルギー相関には不明な部分が多い。たとえばP700の電位は従来、+350~+520 mV vs. SHEの範囲で報告値がバラついてきた。しかし2004年ごろから分光電気化学法により±3 mVの計測が可能になって、正確な値が得られつつある。また、従来は見過ごされてきた生物種依存性も詳細に検討されようとしている。

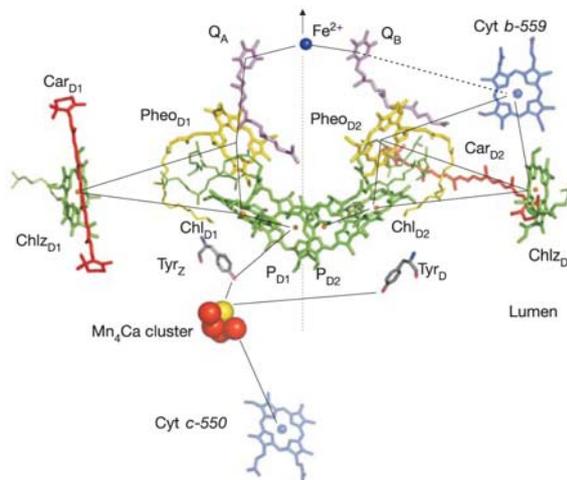


図1. 分解能 3.0 Å で見たラン藻 *Th. elongatus* 系 II 反応中心の分子構築 (Loll 他, *Nature*, **438**, 1040-44, 2005).

系 II 反応中心（図1）のコアをなす一次電子供与体のレドックス電位についてはまだ信頼できる測定値は存在しない。水から電子を奪う強烈な酸化力をもつはずだが、測定は水溶液系で行うため、溶媒自身の酸化に隠れて計測しがたい。酸素発生の過電圧が大きい電極の利用が必須だろう。系 II コアの最小ユニット（D₁・D₂ヘテロ複合体）に関する予備的な分光電気化学計測により、少なくとも一電子酸化で680 nmに吸光度現象を示す成分（いわゆるP680）のレドックス電位は400 mV vs. SHE 台にとどまり、水を酸化する能力はもたないと推定されている。こうした事情により、酸素発生の分子メカニズムはいまのところ完全なブラックボックスにとどまっているといつてよい。

1) 渡辺 正、仲村亮正、小林正美、現代化学、No. 374, 45-51 (2002).

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) 分解能 2 Å 程度の X 線結晶構造解析（系 I・系 II とも）
 - (2) 系 I 反応中心 P700 のレドックス電位が生物種依存性を示す理由の解明
 - (3) 水の酸化にかかわる機能分子群のレドックス電位計測
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - (4) 酸素発生の分子メカニズム解明
 - (5) 以上を総合的に模倣した人工的光エネルギー変換系の設計・試作

キーワード

反応中心 クロロフィル レドックス電位 酸素発生機構 X線結晶構造解析

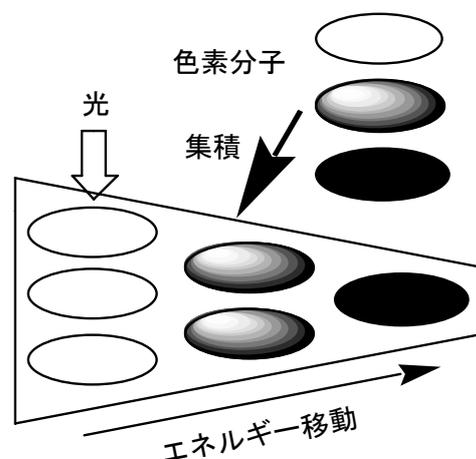
(執筆: 渡辺 正)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-13. 光生命科学 |
| 小項目 | 1-13-2. 光捕集系 |

概要（200字以内）

光合成で光を吸収し伝達する器官である光捕集系では、その超分子構造のいくつかは解明されたものの、その多様性からまだ多くは未解明である。そのエネルギー伝達も、構成色素分子の分散した系では既存の機構から解釈が可能であるが、色素分子が集密した強相関係ではまだその解釈が難しい。今後、様々な超分子構築原理を利用したモデル系を用いて、光捕集系の構造と機能を解明することが急務である。



現状と最前線

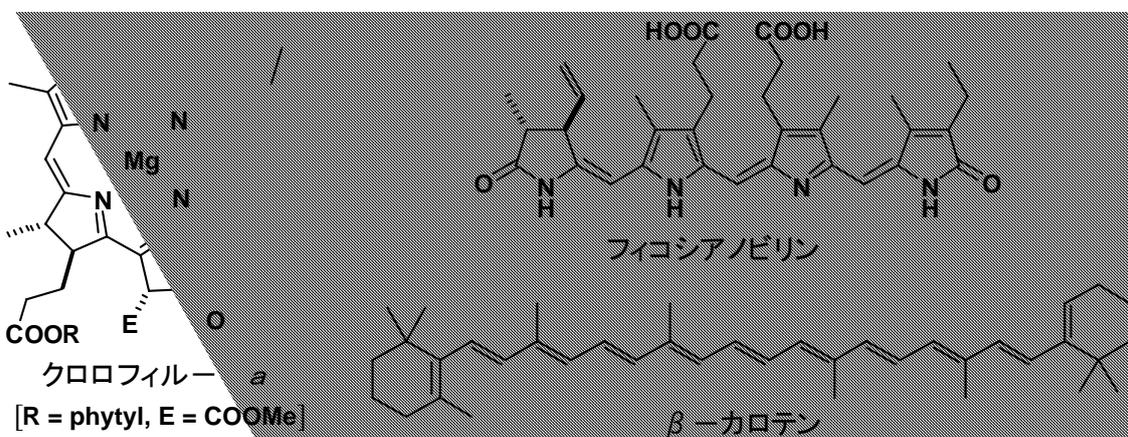
光合成初期過程では、太陽からの光エネルギーの吸収とその励起エネルギーの伝達、ならびにそのエネルギーによる電子移動反応が行われる。これらのエネルギー変換反応は、光化学系と呼ばれている器官で行われ、前二者はアンテナ部で、最後の反応は反応中心部で行われる。光合成アンテナ部は、光を集めているので光収穫部もしくは光捕集部とも呼ばれている。その器官の分子レベルでの構造は、X線結晶構造解析法を利用して精力的に行われており、様々な形式のものが解明されている。反応中心部は種類が多くないこともあってかなりその構造は解明されてきているが、アンテナ部はその多様性からまだ完全な解明には至っていない。

太陽光のエネルギー密度は低く、その照射も断続的であるので、光を収穫するアンテナ部が、反応中心部の回りに配置されて、効率的な光エネルギー変換を達成している。太陽光は、主としてペリフェラルアンテナ部で吸収され、その励起エネルギーは、コアアンテナ部に伝達され、最終的に、コアアンテナ部から反応中心部に伝達される。コアアンテナと反応中心は、複合体として機能しており、その量論比は常に一定であるが、ペリフェラルアンテナは、環境に応じてその大きさや量を変化させている。

一般的には、アンテナ部は、多数の光を吸収する色素分子とオリゴペプチドとの複合体であるが、中には、色素分子だけで構成されているものが、ペリフェラルアンテナにあることが判ってきた。

光合成アンテナ部で光吸収を行っている色素分子には、クロロフィルとフィコビルンとカロテノイドとがあげられる(代表例として下図参照)。いずれの色素分子も、 π 共役系を拡げることで、可視部に吸収を有するようになっている。これらの色素分子を多量に含んで、アンテナ部は構成されており、光エネルギーの吸収と伝達を担っている。色素分子がある程度離れて配置されている場合には、既存の機構(フェルスター型とデキスター型)でそのエネルギー移動を解釈することができるが、強く相関しているような場合にはその解釈が複雑で議論が続いている。

人工アンテナ系の構築を目指した研究が、超分子系の構築原理を利用して行われつつあるが、まだ始まったばかりであり、実用化にはまだ程遠い。その中でも合成ポルフィリンを用いた人工系は比較的進んでいるが、企図したものを予定通りに構築するためには多大なエネルギー



ーが必要であり、天然系を模した自発集積による色素分子の集合によるアンテナ系の構築が望まれている。

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
 - 天然光捕集系の超分子構造の解明(結晶構造解析法などによる)
 - 多様な色素分子の集積による人工光捕集系の構築(エネルギー移動媒体の創製)
 - 強相関超分子系での光励起エネルギー移動機構の解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 光捕集系の生合成経路の解明(自発集積原理の解明を含む)
 - 光捕集系間や光捕集-反応中心系間の接合を考慮した超器官の創製(人工光合成の構築)

キーワード

光合成 アンテナ 集光 励起子 エネルギー移動

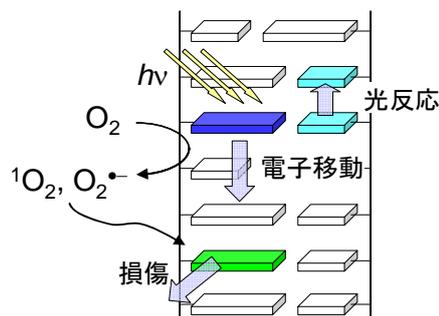
(執筆者: 民秋 均)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-13. 光生命科学 |
| 小項目 | 1-13-3. DNA 光化学 |

概要（200字以内）

光によって誘起される化学反応、特に光誘起電子移動反応は、生命現象の本質に深く関わる重要な反応素過程である。時間分解過渡吸収測定法を主な手段として、DNAを反応場とした光誘起反応過程の理解は急速に深まりつつある。また、光反応は本質的に時間的・空間的に制御できる特徴を有しているため、DNAの構造研究、化学反応の理解、さらにはDNAの機能制御に至るまで、光反応は幅広い領域で重要な手法となっている。



現状と最前線

光とDNAの相互作用によって誘起される化学反応は、DNA損傷の重要な反応素過程の一つである。また、光化学は、DNAの化学的性質を制御する方法として、またDNAの化学的・物理的性質を明らかにするための重要な手法となっている。

核酸塩基の光反応性を理解するためには、まずは、核酸自身の励起状態の性質を明らかにすることが不可欠である。DNA自身の物理化学的特性に着目すると、核酸塩基は無蛍光性の分子であり、その励起状態の寿命は非常に短いことが知られている。近年、超高速時間分解分光法によって、核酸塩基モノマーの励起状態の寿命が正確に決定され、二本鎖中では塩基間のスタッキングを反映して寿命が変化することまで明らかとされている。DNA二重らせん構造における塩基間のスタッキングは、核酸塩基の酸化還元状態の変化の原因となり、電子移動反応においても重要な役割を果たすことも明らかとなっている。核酸塩基の光励起によって生じる光反応生成物としては、光二量反応で生じるピリミジンダイマーが主要な生成物である。ダイマー生成の速度論的な理解が進んではいるものの、複数核酸塩基を区別することが困難であるため局所構造などを反映したDNA二本鎖構造における速度論的研究はそれほど進んではない。

核酸塩基以外の分子の励起状態からの光反応においては、光増感剤によるDNAの一電子酸化反応と酸素活性種とDNAの反応がある。光によって細胞死を引き起こすことでがん治療を行う光線力学療法では、ターゲットとなるがん細胞のDNAの破壊において一重項酸素発生機構が重要な役割を果たしている。これに加えて近年、一電子酸化反応による高効率なDNA切断の方法論が確立されつつある。また、2波長2レーザーを用いた一電子酸化反応による空間選択的な

高効率 DNA 切断法の開発も行われており、配列選択性、細胞特異性を持たせた新しい光線力学療法の開発が医療の分野へ大きく貢献していくと期待される。

核酸塩基のレドックス性は低く、DNA 核酸塩基自身の励起によって引き起こされる電子移動反応の反応性は低い。しかしながら、DNA に修飾した機能分子の光励起から進行する光誘起電子移動反応は DNA の特徴を反映した興味深い現象を示し、近年の研究トピックの一つとなっている。光酸化によって DNA 内に生じる正電荷(ホール)は、DNA 内の核酸塩基を通じて自由に長距離移動することが示されており、その機構ならびに速度論も大部分が明らかとなっている。DNA には、配列認識能を利用することで、配列に応じてナノレベルで構造を制御できるという特徴があり、それらの性質をうまく組み合わせた光 DNA デバイスの作製が行われている。一方、光還元によって DNA 内に生じた過剰電子の移動の研究はそれほど進んでいない。過剰電子は移動するのだろうか、という基本的なことに関しても確実な実験データが得られているわけではなく結論は出ていない。もし DNA 中の過剰電子移動が効率よく起こるのであれば、チミンダイマーなどの光損傷体の修復にも関与している可能性があり、今後注目すべき研究課題の一つである。最近、核酸塩基の励起状態からの還元反応が進行することが報告され、核酸塩基自身の励起状態の反応性も明らかにする必要がある。

核酸塩基の修飾による発光性の付与、あるいは発光性分子の位置特異的な修飾を行い、発光をプローブすることで、DNA の構造変化やダイナミクスを観測することができる。近年、これらの性質を持つ新規な蛍光性修飾核酸の開発が急速に進んでいる。これらの分子を使うことで、蛍光応答から DNA の局所構造や環境情報を読み出すことができる。さらに、相手となる塩基がマッチかミスマッチかによって蛍光応答が変化する分子も数多く開発され、蛍光による一塩基多型検出への応用も視野に入れた研究が現在進行中である。

光異性化分子や光脱離性分子などを遺伝子発現に関わる領域に組み込むことで、光反応によって DNA の機能発現の制御を行うことができる。光をトリガーとすることで、反応を時間的、空間的に制御することができる。DNA の機能制御が可能となれば、細胞内における生体プロセスの制御・理解へとつながっていくと予想される。

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
DNA の動的ダイナミクスと光化学反応の関係性
DNA 内光電子移動機構の解明とその生物学的役割
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
細胞内における DNA 機能発現の光化学制御
光 DNA デバイスの開発

キーワード

DNA・光損傷・光制御・バイオセンサー・光デバイス・光反応・光酸化還元・光電子移動反応・光二量化反応

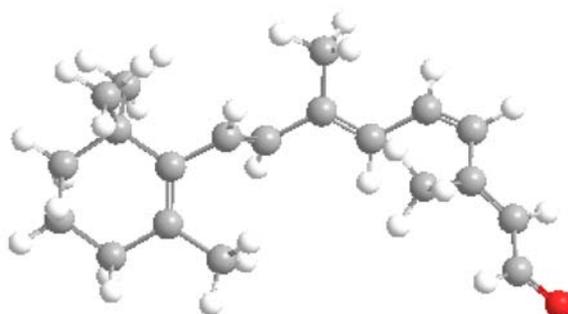
(執筆者： 真嶋哲朗)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-13. 光生命科学 |
| 小項目 | 1-13-4. 視覚光化学 |

概要（200字以内）

視物質であるロドプシンは 11-シスレチナール（右図）とオプシンに分けて構造と機能の研究がされてきた。レチナールの光シス・トランス異性化に Hula Twist モデルが提唱された。光受容部の標識によって蛋白質の構造や分子環境を求めると、水分子のネットワークの存在が観測され、機能と関連付けられた。



ロドプシンの光反応における短寿命中間体検出の中でコヒーレントな振動が蛋白質場を表す指標となることが示された。シグナル伝達に関与するピノプシンの発見は視覚の光化学に寿命の長いかつ振動応答の化学への新展開を予想させ、ロドプシンの X 線構造解析の成功が構造化学の精密化を一層加速するのは必然性を予見させた。

現状と最前線

視覚の光化学に登場する主役分子は**ロドプシン蛋白質**である。研究の中心は、その構造と機能にある。対象とする分子骨格からみると、光受容部のレチナールと蛋白質分子の二つに大別される。両者の関係はアゴニストとレセプターとの関係と捉える薬学的な視点が導入されている。近年の化学分野において、これらの分子に関連した光反応、短寿命中間体検出、蛋白質立体構造解明において大きな進展があった。

具体的に、光受容部の光シス・トランス異性化反応に対して、Liu らは **Hula Twist モデル** を新しく提唱した。これは蛋白質の中の狭い空間での光異性化では大きく置換基が回転することなく、エネルギー的に不利であっても両端の固定された状態で中央でのみ回転すると自然な考えである。この説を実証するために種々展開されたが、最近、末永らのカーボンナノチューブ内でフラレンに結合したレチナール単一分子を電子顕微鏡観察して光異性化の動画を捉えたと報告された。

有機合成的な戦略として、中西らによる**光親和ラベル**や**同位体標識**されたレチナールアナログの合成手法を取り上げる。合成レチナールアナログはアゴニストとしてオプシンと結合して標識化ロドプシンアナログを形成する。その光反応によって、蛋白質の立体構造が変化し、標識部分を物理化学的検出してロドプシンの構造解明が可能となる一化学的手法となった。

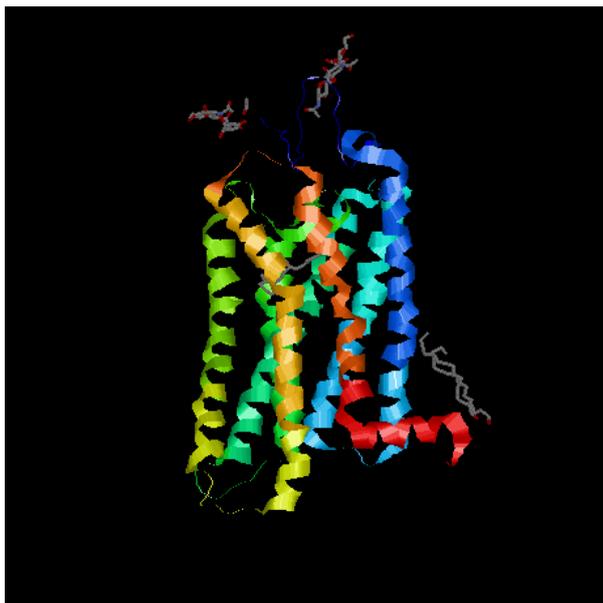
この手法と呼応する、NMR や Raman 分析がなされた。特に、神取らの FT-IR によるロドプシ

ンの光反応の検出は、水分子の位置とネットワークがシグナル伝達に深く関係していると意味付けされた。

一方、Liposome を用いた細胞のモデル化実験がされ、脂質のラフトモデルが考えられたが、シグナル伝達系構築までには至っていない。

他方、吉沢らによる**短寿命中間体**の検出は新たな展開を見た。すなわち七田らによってフェムト秒におけるコヒーレント性が提唱され、中間体に関して、遺伝子工学技術を駆使し、どのアミノ酸残基が振動に関与しているかを分子的に議論された。

視覚の光化学において、この十年に、極めて大きな発見と解析があった。すなわち、時間生物学に関連する**ピノプシンの発見とロドプシンの X 線構造解析**である。前者は深田らによって発見されサーカディアンリズム蛋白質分子として「時を刻む分子」の幕開けであり、¹⁾ 後者は、積年の課題であったロドプシン自体の構造が岡田らによって初めて明らかにされた。(右図) これらは視覚の光化学が新たなステージへの展開を多分に示唆している。²⁾



1) T. Okano and Y. Fukada, “Chicktacking Pineal Clock”, *J. Biochem*, **2003**, *134*, 791-797.

2) T. P. Sakmar, S. T. Menon, E. P. Marin, and E. S. Awad, “RHODOPSIN: Insights from Recent Structural Studies”, *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **2002**, *31*, 443-484.

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

ロドプシン 1 分子の構造変化の電子顕微鏡写真の動画、アゴニストとしてのレチナールの GPCR (G-protein coupled receptor) への分子構造的寄与、

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

光照射によるロドプシンのシグナル伝達におけるコヒーレントな周期性の分子的解釈、ロドプシン再生と視覚復活の化学的プロセス説明

キーワード

レチナール、ロドプシン・標識分子・コヒーレント・サーカディアンリズム

(執筆者： 辻本和雄)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-13. 光生命科学 |
| 小項目 | 1-13-5. 光化学の医学・医療への応用 |

| | |
|--|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>光化学の医学・医療への応用は大きく二つに大きく分けられる。</p> <p>第1は光照射による治療、つまり光による医学治療である。光は生体反応場に内在性あるいは外来性分子に吸収され光化学反応を誘起し、これが病気に治療効果をもたらす。</p> <p>第2は光による医学診断である。</p> <p>光は生体信号のモニターとして使われ、病態が診断される。また、医学診断は、病気の予知・予防手段ともなり得る。</p> | <p>図1 光の医学・医療への展開 光（紫外/可視/赤外）利用</p> <p style="text-align: center;">光療法と光診断</p> <p style="text-align: center;">光源の開発 新しい光技術</p> <p>* 日本光生物学協会編 “光による医学治療”, “光による医学診断”, “生命科学を拓く新しい光技術” 共立出版</p> |

| | |
|---|------------------------------|
| 現状と最前線 | |
| <p>光を利用する治療法</p> <p>第1の光療法は光線療法あるいはライトセラピーともよばれ、治療法としては外部から光を照射するだけである。ヒトは朝目覚めて太陽光や室内光を浴びると、脳内松果体器官によって暗所で血流中に分泌されるメラトニンの分泌が抑制され 24 時間の生体リズムを整える。近年、高照度照射療法では高齢者やうつ病患者あるいは時差ボケ解消などに高照度光を照射し、体内時計を調節する。なお、様々な疾患に対するレーザー治療が実用段階に入っている。</p> <p>第2の光化学療法は体外から光感受性物質をとりこませ、この物質が吸収する光を照射して病変細胞に光毒性反応を起こさせて疾患を治す療法である。照射光には通常皮膚発がんの危険性がない UV-A 紫外光:290~320nm が使われる。光感受性物質には、UV-A 光では決して光アレルギー性反応を起こさず、光毒性反応だけを起こす物質が使用される。この療法の代表例は、PUVA (Psoralens の頭文字 P+紫外光 UV-A) 光化学療法である。PUVA 療法の適用例は数多いが、尋常性乾癬治療が最も普及している。この皮膚疾患は発病因子が完全には解明されておらず、慢性、難治性、再発性で、患者は日本に2~3万人、米国では200~800万人と推定されている。PUVA 光化学療法は細胞異常増殖に対して抑制効果があり、PUVA 療法の主反応機構は DNA 複製阻害による表皮細胞の異常増殖抑制と考察される。この反応機構を踏まえて、皮膚T細胞リンパ腫のフォトフェレシスが実用化されている。なお、最近では、PUVA に変わる UV-B 光のみを照射する光療法も開発され成果を挙げつつある。</p> | <p>(表1に示すように大きく3つに分類される)</p> |

第3の PDT (Photodynamic therapy) として知られる光線力学的治療法は、腫瘍細胞に親和性のある感光色素を投与した後に、その感光性色素の発する蛍光をモニターとして、病変部を特定しここにレーザー光を照射し腫瘍細胞を選択的に破壊する療法である。代表例は、感光色素ヘマトポルフィリン誘導体 (HpD) を用いる PDT で、管腔臓器や体表面の固形腫瘍—肺がん、食道がん、胃がん、膀胱がんなどの転移前の早期治療に現在 8 割を上回る好成績を上げている。

光を利用する診断法

光診断の利点は人体の非破壊検査、つまり生体組織の切開、切除のない無侵襲性にある。無侵襲性病変診断は従来から尿中の蛍光性排泄物の同定、肌色や皮膚様相による診断などがある。しかし、いま開発が進められている光診断法は、生体組織や病変組織が発する光信号を実時間画像として提示し診断に使う手法である。細胞のエネルギー状態、特定イオン濃度や特定遺伝子のモニターとなる種々の光造影剤、蛍光剤などが開発されつつある。光 CT (Optical Computed Tomography) も今世紀半ばには実用段階に達すると期待される。表 1

| 療 法 | 適用症例 | 作用光と適用光源 |
|---------------|---|--|
| 光療法 | 季節性感情障害 レーザー屈折矯正 糖尿病網膜症 むし歯 あざ 新生児黄疸 | 高照度白色光 (2500 から 10000 ルックス) 193nm : エキシマーレーザー 488nm, 514nm : Ar, 647nm:Kr レーザーなど 2.94・m : Er:YAG レーザー 各種連続発振、パルスレーザー 400~700nm : 昼光色, 青白色蛍光ランプ 400~550nm : ハロゲンランプ |
| 光化学療法 (PUVA) | 尋常性乾癬 アトピー性皮膚炎 | 320~400nm : ブラックライト |
| 光線力学的治療 (PDT) | 表在性がん | 650nm, 664nm : エキシマーダイレーザー |

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

光療法として実用化されている療法の殆どは、光化学反応機構の解明には至っていない。この解明に光化学研究者の積極的参加が望まれる。なお、PDT も含め増感剤のがん組織へのターゲティングとナノテクノロジーのさらなる融合が期待される。

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

将来、疾患 DNA が見つければ病気を起こさせなくできる遺伝子治療に、光を利用する新しい研究が進展する。なお、光免疫抑制の医学治療への展開が期待されている。

この分野の研究は、新光源と新しい光技術との共同的展開であり、日進月歩である。

キーワード

光源、光療法、光化学療法、光線力学療法、光診断

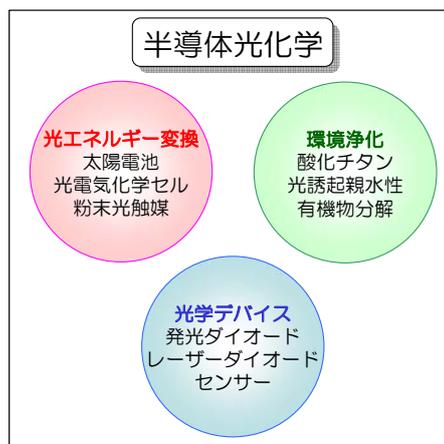
(執筆者： 佐々木政子)

| | |
|----------|-----|
| 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 | 1-14. 半導体光化学 |
| 小項目 | |

概要（200字以内）

半導体光化学は、光エネルギー変換、環境浄化、光学デバイスなどの様々な研究分野において近年目覚ましい発展を遂げている。とりわけ、太陽電池、光電気化学セル、そして粉末光触媒を用いた光エネルギー変換に関しては、太陽エネルギーの有効利用や再生可能なクリーンエネルギー製造の観点から、近年特に重要な課題として認識され、盛んに研究が行われている。



現状と最前線

半導体光化学は、光エネルギー変換、環境浄化、発光ダイオードに代表される光学デバイスなど、様々な研究分野において、目覚ましい発展を遂げている。その中でも太陽電池や半導体光触媒を用いた光エネルギー変換は、太陽エネルギーの有効利用や化石燃料の代替するクリーンエネルギー獲得の観点から、近年特に重要なテーマとなっている。

よく知られているように、太陽電池は光起電力効果を利用することで、光エネルギーを直接電気エネルギーに変換するデバイスである。シリコン、あるいはガリウム-ヒ素などの III-V 族系の半導体をベースとした太陽電池では、20~30%を超える高い変換効率が達成されており、すでに多方面で実用化されている。また、現状での変換効率は Si 系や III-V 族系のものと比べて低いが、安価で製造が簡便な太陽電池として色素増感太陽電池も注目されている。

現在我々の生活は、化石燃料の大量消費によるエネルギー生産によって成り立っているが、化石燃料の枯渇化やその消費に伴う環境問題への懸念から、化石燃料に代わる新たなエネルギー生産システムの構築が求められている。太陽エネルギーと半導体光触媒を利用した水の分解反応は、クリーンで再生可能な水素エネルギーを生産する究極の反応として注目され、近年では可視光で駆動する材料の開発が盛んに行われている。III-V 族系の半導体を複数積層させたものを作用極とした光電気化学セルは、変換効率 10~20%で水を分解して水素を製造することが

可能である。また、光電気化学セルに比べると現状での効率は低いが、大規模な展開が期待される反応系として、粉末光触媒による水の直接分解も近年盛んに行われている。

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

1. 動作メカニズムの詳細な解明、及び性能の向上（全般）
2. 製造コストの低減・大表面積への展開（太陽電池・光電気化学セル）
3. 変換効率の向上・有効波長の長波長化（粉末光触媒）

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

化石燃料に代替するエネルギー生産システムの構築
色素増感太陽電池の大規模な実用化

キーワード

エネルギー変換・太陽電池・光触媒・光電気化学セル

（執筆者：前田和彦・堂免一成）

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-1. 光触媒 |
| 小項目 | |

| | |
|--|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>光触媒研究は酸化チタンを中心に、水の光分解、光誘起分解・親水化反応について進められてきたが、これらの反応が進行するためには、屋外の太陽光程度の紫外光が必要である。すでに約30種類の光触媒製品が市販されているが、そのほとんどが屋外用途のものである。よって、生活空間にある蛍光灯などの光源で、効率よく機能を発揮する可視光応答光触媒材料が切望され、実現可能な材料が作製され始めている。実現すれば屋内用途だけでなくエネルギー製造や環境浄化など多方面への展開が期待される。</p> | |
| <p>現状と最前線</p> <p>酸化チタンを励起して光触媒反応を起こさせるには、380nm以下の紫外光が必要であるため、屋外の太陽光にふくまれる紫外線であれば、光誘起親水化反応や光誘起分解反応から発揮されるセルフクリーニング効果や防曇効果、抗菌効果を得ることができる。実用化された製品も外装建材や自動車ドアミラーなど屋外用途のものが多い。空気清浄機など室内で使われるものは、装置に紫外線ランプを組み込むなどして、機能を発揮させている。太陽光や蛍光灯にふくまれる可視光に応答する光触媒材料が作製できれば、室内でのセルフクリーニング効果・空気浄化・抗菌効果などが得られる内装建材に応用可能になるだけでなく、水の光分解でのエネルギー獲得効率の向上や環境汚染物質の効率的な無害化にも展開できる。</p> <p>水分解を目的とした材料ではなく、大気中や水中で光誘起分解反応や光誘起親水化反応を行う可視光応答光触媒材料としては、現在のところ、アニオンドープ型の酸化チタンと白金塩化物担持酸化チタンの大きく2種類があり、一部市販もされている。前者のアニオンドープ型酸化チタンは、窒素を酸化チタンにドープした材料が2001年に <i>Science</i> に報告されてから、窒素の他にも硫黄や炭素などをドープした材料が次々と報告され、研究されてきた。これらの材料の可視光応答起源は、アニオンのp軌道からなる準位が酸化チタンの価電子帯の少し上方に形成されることによる（上図）。この軌道が孤立したミニバンドをバンド間に形成するのか、あるいは、主として酸素のp軌道から形成されている酸化チタンの価電子帯と縮退してバンド</p> | |

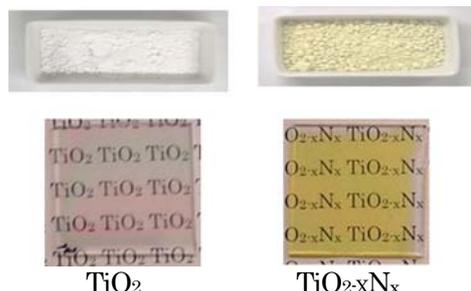


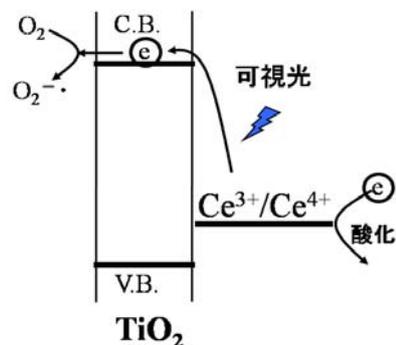
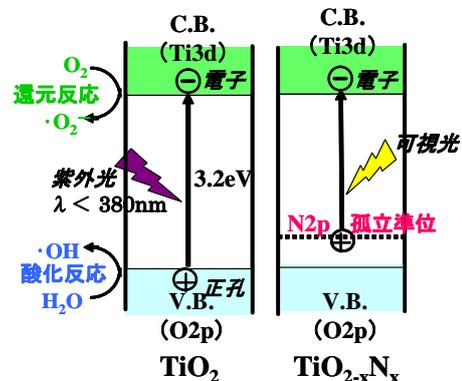
図 従来の酸化チタン(左)と可視光応答型酸化チタン(右)

の狭窄が起きるのは、アニオンのドーピング量に依存する。ドーピング量が多いほど可視光吸収は強くなるが、一方で光励起により発生する酸化力が弱まることになり、有機物分解に十分な酸化力を持たせるためには、孤立したミニバンドが形成している程度のかかなり低いレベルのドーピング量でなければならない。しかし、ミニバンドではバンド分散が小さいため正孔の移動度が低く、その結果、光触媒活性は紫外光励起の場合に比べ、量子効率で一桁程度小さくなってしまふ。そのため、可視光活性は十分ではなく、室内光のみで機能させるためには更なる高活性化が必要となる。

後者の白金塩化物担持酸化チタンは、可視光により白金塩化物が励起され、その後、酸化チタンに電子が移動するという初期過程を経るので、色素増感型に類似する。しかし、単なる色素増感型の反応ではなく、下記のような光誘起不均化反応が起き、強い酸化力を持つ白金錯体 ($\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}^0\text{Cl}_3^-$) が中間体として生成し、酸化反応を起こしているものと推測される。この材料は、現在報告されている中で最も高い可視光活性を示す。



さらに、新しい材料として、上記の白金塩化物が 高コストであるため、他の金属イオン、たとえば $\text{Ce}(\text{III})$ を酸化チタン表面に担持させた触媒を作製したところ高い可視光活性が得られた。これは、 $\text{Ce}(\text{III})$ から酸化チタン伝導帯への直接電荷移動(MMCT)という新しい増感機構によるものと考えられる(下図)。この光触媒は表面に吸着している金属イオンが酸化反応の活性中心となるため安定性も高く、正孔移動度も考慮することのないなど、設計自由度が極めて高いとの特徴を持っており、今後さらに高活性の可視光応答光触媒を得ることができると期待される。



上図 酸化チタンと窒素ドーピング酸化チタンのバンド構造

下図 金属イオン担持光触媒の反応機構

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

生活空間にある蛍光灯などの光源で、光誘起分解反応・光誘起親水化反応が進行し、十分な機能が得られる低コストな光触媒材料の創製

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

上記の光触媒材料の室内内装建材などへの実用化

自然界からエネルギーを取り出せる光触媒材料とそのシステムの創製

キーワード

酸化チタン、可視光応答光触媒、アニオンドーピング型酸化チタン、白金塩化物担持型酸化チタン

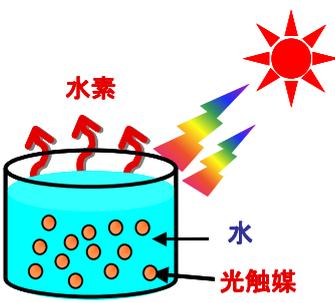
(執筆者： 橋本和仁)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-1. 光触媒 |
| 小項目 | 2-1-1. 水の光分解 |

概要（200字以内）

光触媒を用いた水の分解反応は、脱化石燃料という観点から、画期的な水素製造プロセスになり可能性がある。現時点では、Ru/SrTiO₃-BiVO₄やCr-Rh/GaN:ZnO光触媒が高い活性を示す。10年後には、太陽光エネルギー変換効率5%、約15L/h・m²の水素製造能力を有する光触媒系の開発が望まれる。これと同時に、光触媒水素製造システム的设计・構築を行うことが必要とされる。



光触媒を用いた水からのソーラー水素製造

特徴：

- 水が水素源
- CO₂を排出しない
- 常温常圧でのプロセス
- 大表面積化が容易
- 電極・電線が不要
- シンプル

現状と最前線

本研究の目的は、化石燃料から脱却した革新的水素製造プロセスを開発することである。すなわち、化石燃料を消費しない、二酸化炭素を排出しない、環境負荷の少ない、水素製造法の基盤技術の確立を目的とする。水と太陽光から得られるソーラーハイドロジェンは理想的な燃料であり、かつ工業基幹原料にもなりうる。これによって、クリーンな地球を築いていく。また、水の分解反応は定太陽光エネルギー変換反応であることから、人工光合成と呼ぶことができる。このように、この技術開発は、社会的にも学問的にも意義がある。そして、エネルギー革命を引き起こす可能性を秘めている（図1）。

現在までに、数多くの光触媒が開発されている。約35年前に本多-藤嶋効果が発表されて以来、半導体電極や粉末光触媒を用いた水の分解反応の研究が盛んに行われた。当初は、二酸化チタンを主とする研究がほとんどであった。しかし、なかなか良い材料が見つからず、この研究は一時下火になった。しかし、10年前ぐらいから、地球環境問題が大きくクローズアップされるようになってから、再びこの研究分野が盛んになってきた。まだ、実用化には到っていないものの、10年前に比べると、光触媒材料開発において、目覚ましい進展がみられる。たとえば、タンタル酸ナトリウム光触媒は、紫外光照射下では高い効率で水を分解できる。この光触媒は、粉末光触媒を用いても高効率の水分解が可能であることを実証した。また、近年になって、ようやく可視光照射下（波長>420nm）で水の分解に活性を示すRu/SrTiO₃-BiVO₄や

Cr-Rh/GaN:ZnO等の光触媒が開発された。これらの光触媒系は、可視光照射下において約3%の量子収率を与える。これらの活性は、粉末系光触媒としては世界最高である。

この研究分野は、世界的に見ても日本がリードしていることは疑いのないところである。しかし、アメリカではソーラーハイドロジェンプロジェクトが走っており、この研究分野が再燃している。そのレポートを見る限りでは、主に半導体電極系に力が注がれているまた、粉末系光触媒の研究もターゲットになっているが、調査や追試に留まっており、新たな成果は見られない。ヨーロッパでも、色素増感太陽電池とナノ酸化物電極を組み合わせた系の開発が行われており、水分解に関する粉末系光触媒の成果は全く見られない。一方、中国、台湾、韓国の研究者もこの技術に大きな関心を寄せており、今後の動向が気になるところである。

太陽光と水からのソーラーハイドロジェン製造技術として、光触媒的水分解以外にも、太陽電池や風力発電を用いた水電解などもある。しかし、それぞれ一長一短なところがある。1つの技術にこだわらず、いくつもの技術を育て適材適所で活用できるようにすることが将来重要となる。

- (1) 理想的な水素製造 (ソーラー水素製造)
 - ⇒ エネルギー・地球環境問題の解決
- (2) 人工光合成 (光エネルギー変換) の実現
 - ⇒ 化学における大きなテーマ
 - 高難度反応への挑戦
- (3) 材料開発の宝探しの面白さ
 - ↓
 - ・ エネルギー・地球環境問題を解決する究極の化学反応
 - ・ 究極の**グリーンケミストリー**
 - エネルギー革命を引き起こすことができる。

図1 光触媒を用いた水の分解の意義

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
高効率化、利用波長範囲の拡大を考慮した多様な光触媒材料の開発と光触媒水素製造システムの設計・構築
応答波長500nmで量子収率5%、水素製造能力：0.5L/h・m²、安定性：3ヶ月以上
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
応答波長600nmで量子収率10-30%、太陽光エネルギー変換効率1.5-5%、約15L/h・m²の水素製造
安定性：1年以上

キーワード

光触媒, 水分解, 水素, ソーラーハイドロジェン, 可視光応答

(執筆: 工藤昭彦)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-1. 光触媒 |
| 小項目 | 2-1-2. 光水素製造 |

概要（200字以内）

可視光応答性金属硫化物光触媒は、自然界に存在する硫黄資源や廃硫黄化合物と再生可能なエネルギーである太陽光を利用して、水溶液から水素を製造することができる。現時点では、ZnS-AgInS₂-CuInS₂ 固溶体光触媒が高い活性を示す。10年後には、水素製造能力が40L/h・m²が金属硫化物光触媒を開発することが望まれる。これと同時に、光触媒水素製造システムのプラントを稼働させることが期待される。

光触媒を用いた硫黄化合物水溶液からのソーラー水素製造

現状と最前線

光触媒を用いた水の完全分解反応は、化石燃料に依存せず、太陽光を利用して水素を製造するクリーンな技術として注目を集めている。そのための可視光応答性光触媒として、ドーピング光触媒や金属硫化物光触媒が開発されている。

いくつかの金属硫化物光触媒は、犠牲試薬として硫化物イオンや亜硫酸イオンなどの還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に、可視光照射下でも高い活性を示す。この犠牲試薬を用いた反応は、水の完全分解反応(光エネルギー変換反応)ではない。しかし、石油精製工業や鉱業などにおいて大量に副生される廃硫黄化合物を還元剤として有効利用できれば、水素製造用の光触媒として、その機能を発揮することができる(図1)。すなわち、廃硫黄化合物と再生可能なエネルギーである太陽光を利用して、光触媒反応により水を還元して水素を回収する、クリーンな技術としての応用に期待が持たれる。また、自然界にも亜硫酸ガスなどの硫黄を含むガスは大量に存在し、それらを利用することも可能であろう。この技術は、脱化石燃料、CO₂排出なし、常温プロセスという観点から、画期的な水素製造プロセスになり可能性がある。古くから研究されている水素生成金属硫化物光触媒として、CdSとZnSがある。CdSは可視光照射下で高い活性を示すが、毒性に問題がある。ZnSも高い活性を示すが、バンドギャップが広いため、紫外光しか使えない。これに対して、最近数多くの可視光応答性金属硫化物光触媒が開発された。Ni, Cu, PbをドーピングしたZnS光触媒は、可視光照射下で水素生成活性を示す。

また、AgGaS₂(BG:2.6eV) および CuGaS₂(BG:2.3eV) も高い活性を示す。さらに、ZnS-AgInS₂-CuInS₂ 固溶体光触媒は、約 700nm までの幅広い可視光を利用でき、疑似太陽光 (AM-1.5) 照射下で 8L/h・m²の活性を示す。活性は数十時間安定である。さらに、全可視光を吸収し近赤外の光を使えるブラックフォトキャタリストも開発されている。

可視光応答性光触媒を開発するために、遷移金属ドーピングがしばしば行われる。この手法により、アルコールなどの還元剤を含む水溶液からの水素生成反応に活性な可視光応答性金属硫化物光触媒が開発されている。Rh ドーピング、Cr と Sb, Ta 共ドーピング SrTiO₃が比較的高い活性を示す。これは、将来常温常圧下でのバイオマスからの水素製造などに用いることができると期待される。

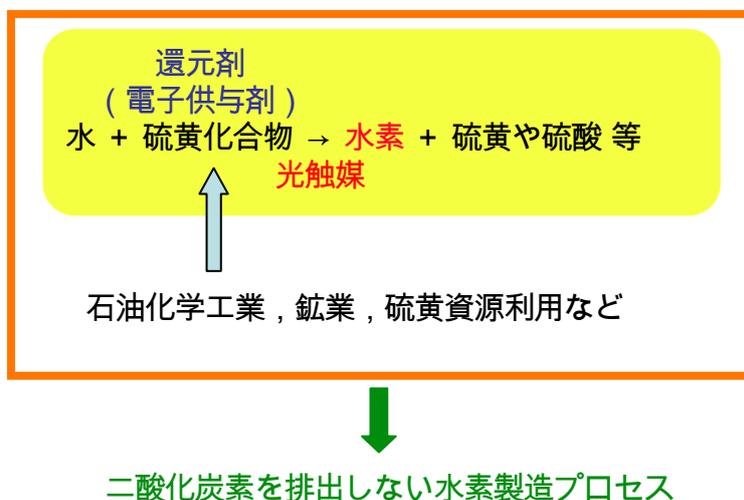


図 1 光触媒による廃硫黄化合物と太陽光を利用した水素製造

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

光触媒材料の高効率化、利用波長範囲の拡大、コスト面を考慮した多様な光触媒材料の開発
水素製造能力：20L/h・m²，安定性：6ヶ月以上，硫黄の酸化生成物の同定

光触媒水素製造システムの設計・構築

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水素製造能力：40L/h・m²，安定性：1年以上

キーワード

光触媒, 水素, 金属硫化物, 硫黄化合物, ソーラーハイドロジェン

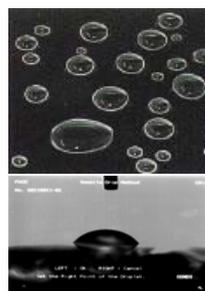
(執筆者：工藤昭彦)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-1. 光触媒 |
| 小項目 | 2-1-3. 光親水性 |

概要（200字以内）

酸化チタン表面は、紫外光照射によって非常に水との濡れ性がよくなる光誘起超親水性を示す。この特性により、酸化チタンは防曇・セルフクリーニング材料として商品化されている。しかしながら、この超親水性が発現するためには、比較的強い紫外光が必要である。そのため太陽光を光源とする屋外では防曇・セルフクリーニング効果が十分に機能するが、蛍光灯を光源とする屋内では機能しない。従って、屋内での $1 \cdot \text{W}/\text{cm}^2$ 程度の微弱な紫外光のもと超親水化する酸化チタンが望まれ、実現すれば屋内用途への展開が可能となる。



紫外光照射前



紫外光照射後

図 酸化チタン表面における光誘起超親水性発現

現状と最前線

清浄な条件下で十分に暗所に放置しておいた酸化チタン表面の水接触角は通常 $20 \sim 40$ 度の値を示す。このような酸化チタン表面に紫外光を照射すると接触角は徐々に低下し、最終的には 0 度の超親水性を示す。これを光誘起超親水化現象と呼ぶ。この現象が見出されたことにより、雨水や放水によるセルフクリーニング、防曇（図に示す）、冷却などの新たな機能を材料に与え、酸化チタンコーティング材料の応用範囲を大きく広げることになった。その結果、酸化チタンは、防曇・セルフクリーニング材料として既に商品化されている。

しかしながら、光誘起超親水化発現には数百 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の紫外光強度が必要である。太陽光を光源として利用できる屋外では、曇天・雨天の日でも得ることができるため、屋外用途では光誘起超親水化現象を利用した光触媒製品はすでに市販されている。一方、屋内光源である蛍光灯は紫外光強度 $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度であり、このような微弱紫外光照射下では光誘起超親水化には至らないため、商品化には至っていない。屋内用途でも水周りにおいて、防曇ミラーやセルフクリーニングタイルといった光誘起超親水性を利用した製品が求められている。そこで、光誘起超親水化現象の屋内用途への展開を目指して、微弱な紫外光のもとで超親水化する高感度酸化チタンの研究が精力的に行われている。このような高感度酸化チタンが実現できれば、酸化チタンを屋内用途へと展開でき、応用範囲がさらに広がっていくと期待される。

微弱な紫外光のもとで超親水化する高感度酸化チタンの研究は、様々なアプローチによって

行なわれている。例えば酸化タンゲステンとの複合化である。光誘起超親水性は光誘起された正孔が酸化チタン表面上に到達することによって起こるため、生成した正孔を効率的に酸化チタン表面に拡散することができれば（電荷分離効率の向上）、親水性は向上するはずである。そこで、電荷分離効率向上の見込まれる光触媒の複合化に着目し、酸化チタンと酸化タンゲステンと複合化す

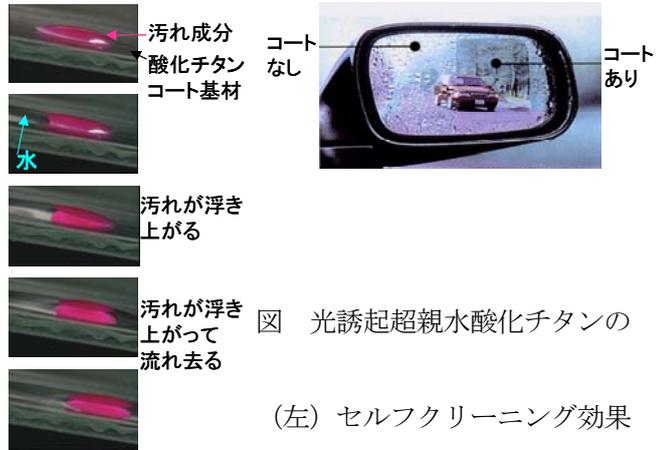


図 光誘起超親水酸化チタンの
(左) セルフクリーニング効果

ることにより、光誘起によって生じた正孔が効率よく酸化チタンに移動し（電子は酸化タンゲステン側へ移動）、蛍光灯照射のもと（紫外光強度 $1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）で超親水化する材料の開発に成功している。しかしながら、酸化タンゲステンの密着性に課題が残されており、今後の技術開発が望まれている。また、酸化チタン表面にナノスケールの構造を導入することによって親水化が進行しやすい結晶面を露出する方法や、酸化チタン製膜中に残留引っ張り応力を導入する方法が検討されている。

光誘起超親水化現象に関するもうひとつの研究課題は、その発現機構である。通常の光触媒酸化分解反応により酸化チタン表面に吸着している有機物が分解除去されて、清浄表面が露出するために親水性が現れるという機構と、紫外光照射により酸化チタン表面が比較的長い寿命をもつ準安定状態（酸化チタン表面の不安定水酸基量が増加することによる表面エネルギーの高い状態）に変化するために親水性が現れるという機構が提唱されている。光誘起超親水化発現機構を明らかにするためには、表面光化学的なアプローチが必要不可欠である。そのような研究によって超親水性の発現機構が明らかになること、また表面光化学分野が発展することが期待される。

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

$1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 程度の微弱な紫外光のもとで超親水化する高感度酸化チタンの創出
表面光化学的なアプローチによる光誘起超親水化発現機構の解明

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

酸化チタン防曇・セルフクリーニング材料の室内用途への展開

超親水性を利用する冷却機能（都市温暖化防止、省エネルギー技術）の展開

キーワード

酸化チタン、光誘起超親水性、セルフクリーニング、防曇、高感度化

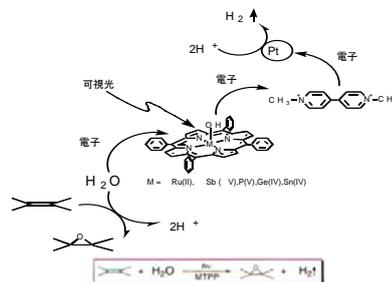
（執筆者： 入江 寛）

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-2. 光エネルギー |
| 小項目 | 2-2-1. 人工光合成 |

概要（200字以内）

地球上に於ける理想的な「物質変換およびエネルギー変換システム」である植物の営む光合成は水分子から電子を二酸化炭素に移動させる反応である。人工的な光合成をフラスコの中で実現することは人類の夢であり世界中で研究されているが、実現は未だ疑問視されてきた。その最大の問題は水分子から電子を取ることが困難な点にあった。そのような背景で、最近特別の金属錯体に可視光を当てると水分子を電子源、酸素源とする物質変換反応が誘起されることが見出されている。二酸化炭素の光還元反応との共役による人工光合成反応系の構築が期待される。

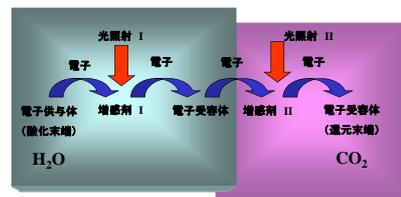


J. Am. Chem. Soc., 118, 6311(1996), 119, 8712(1997), 125, 5734 (2003).

現状と最前線

地球上に於ける理想的な「物質変換およびエネルギー変換システム」である植物の営む光合成は水分子から電子を二酸化炭素に移動させる反応である。地球温暖化の主因とされる二酸化炭素を化学的に固定するには還元剤（電子源）が必要である。しかし固定化するための還元反応が新たな汚染物質を生成するのでは意味がなくなる。人工的な光合成をフラスコの中で実現することは人類の夢であり世界中で研究されているが、実現は未だ疑問視されてきた。その最大の問題は水分子から電子を取ることが困難な点にあった。エネルギー的にも物質循環の視点からも理想的な電子源としての水分子に着目することが必要不可欠である。これまでに世界中で展開されてきた人工光合成研究は主に次の二つに分類することができる。

人工光合成への化学的アプローチ



水電子源 二酸化炭素の還元

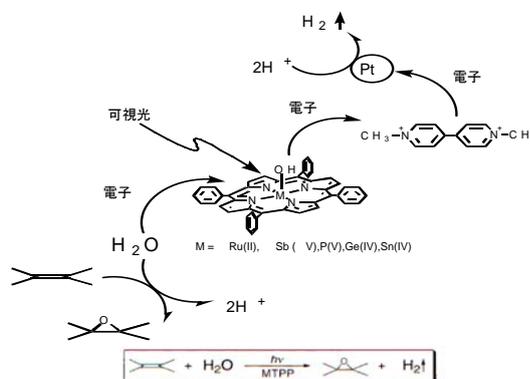
1) 半導体への光照射による人工光合成とホンダ-フジシマ効果

人工光合成研究の歴史は長いが最初の大きいブレークスルーはわが国で発見された水中、半導体二酸化チタン (TiO₂) への紫外光照射による酸素と水素の発生である。発見者の名前を取って、ホンダ-フジシマ効果 (A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238, 37 (1972).) と呼ばれている。画期的な発見であったが、効果が紫

外光に限られることから人工光合成としての展開は可視光感受性が課題となっている。最近、可視光感受性についての新しい可能性が報告されており今後の一層の展開が期待される。

2) 有機色素、金属錯体などへの光照射による人工光合成

Marcus, Weller, Mataga 等をはじめとして、光照射による分子間電子移動に関する多くの基礎研究を背景に、可視光による水素発生、酸素発生に関する研究が多く報告されてきた。しかし、その殆どが電子を出しやすい分子を電子供与体に用いた水素発生や、電子を受け取りやすい分子を電子受容体に用いた酸素発生（一方的に分解するのでこれを犠牲試薬と呼ぶ）のモデル反応の報告にとどまっており、酸素発生などの酸化末端と水素発生などの還元



J. Am. Chem. Soc., **118**, 6311(1996). **119**, 8712(1997).
125, 5734 (2003).

末端のいずれか半分の反応（半反応）に限られており、同時に両末端が共役して可視光により駆動される反応系は殆ど見られない。過去数10年の人工光合成研究を第一世代の人工光合成研究と呼ぶことができるが、現在までに未解決の課題として 1) 光捕集系の構築：反応中心との共役、2) 高効率電子移動) 水分子を電子供与体とする光酸化還元、4) 反応中間体の制御、5) 反応系のシステム化 などを挙げるができる。なかでも、3) 水分子を電子供与体とする光酸化還元、は最も重要な解決すべき課題とされてきた。そのような背景で、最近特別の金属錯体に可視光を当てると水分子を電子源、酸素源とする物質変換反応が誘起されることが見出されている。二酸化炭素の光還元反応については、最近、可視光による高効率光還元も報告されており (Ishitani et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2023 (2008).) 水分子を電子源とする酸化反応系との共役による人工光合成反応系の構築が期待される。

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
 - ・ 水を電子源、酸素源とする可視光酸素化反応と可視光二酸化炭素還元反応を完全共役させる。
 - ・ 元素戦略の視点から、増感剤等に含まれる金属元素の多様化を実現する。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 水酸化系、二酸化炭素還元系に共役する物質変換系を統合するシステムを完成する。
 - ・ 社会が人工光合成の経済性を議論し得る段階まで高効率化、システム化する。

キーワード

人工光合成、水、二酸化炭素、可視光、太陽光、エネルギー、多電子酸化還元

(執筆者：井上晴夫)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-2. 光エネルギー |
| 小項目 | 2-2-2. 色素増感太陽電池 |

概要

二酸化チタン等の半導体のナノ多孔膜に色素が単分子膜吸着した色素増感半導体電極を、電気化学界面で光励起することで発電を行う光電気化学セルである (Grätzel らが考案、1992 年)。ヨウ素/ヨウ素イオンを酸化還元剤とする有機電解液を用いて太陽光 1 kW/m² 照射に対するエネルギー変換効率は 11% に到達している (最大電圧 0.87V、光電流密度 20 mA/cm²)。大気中で作れる低コストの実用型太陽電池として、将来は Si 型固体太陽電池の置き換えをねらう。

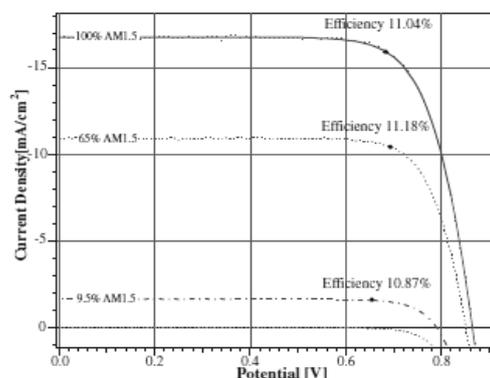
色素増感太陽電池の構造と光発電のしくみ

現状と最前線

電気化学界面における半導体の光電極反応を色素の吸着によって増感する方法は、写真用ハロゲン化銀の色素分光増感の応用として 1968 年には確立し¹⁾、吸着面積の大きい焼結半導体を使って色素増感太陽電池 (DSC) を作る最初の試みが 1976 年に大阪大学によって²⁾、ナノ多孔膜を使うことで比表面積と効率を飛躍的に技術が 1992 年にローザンヌ連邦工科大学の Grätzel らによって発表された³⁾。DSC の開発と特許出願は世界的にも日本が最も盛んである。太陽光の入射エネルギーに対する変換効率は、ガラス基板を用いた小型セルで、2005 年には Grätzel らにより 11% 以上 (薄膜シリコン太陽電池と同等) に達した⁴⁾。セルの出力 (電圧、光電流) において光電流の内部量子効率は高効率 DSC ではすでに 1 に近く、今後の効率向上には、光吸収波長帯域の拡大 (長波長化) と電圧の増加が必要とされる。一般的に DSC の光電極 (アノード) は、TiO₂ ナノ結晶を含む塗布膜を 450°C~550°C で焼成してナノ多孔膜とし、これに色素を吸着して作る。これを、電解液層を挟んで対極 (カソード) と組み合わせてセルが完成する。電解液にはヨウ素/ヨウ化物を酸化還元剤として含む有機電解液を用いる。高効率セルには Ru ビピリジル錯体系色素が用いられ、最大 900 nm まで吸収して光電変換する。電極用透明ガラス基板にはフッ素ドーパド酸化スズ被覆導電ガラス (FTO) が用いられる。耐久性において DSC は 60~85°C の高温下の加速試験において 1000 時間以上の耐久性を持つことが報告される。企業で性能上、シリコン太陽電池に比べて非直射の散乱光の利用率が高いことが優位とされている。

DSC の新しい研究として、DSC のプラスチック化と固体化がある。前者は軽量フレキシブル化による安全性確保と用途の拡大、後者は耐久性の向上を目的としている。プラスチック化に必要な技術としてはTiO₂を低温で成膜するための特殊TiO₂ペーストの製造⁵⁾と機械的プレスを利用した成膜法があり5~7%の変換効率が得られている。透明電極にはITO導電膜を担持したプラスチックフィルムが用いられる。金属箔を基板に使うDSCも試作され、フレキシブルな基板に印刷法によってTiO₂層、封止材等を順次被覆するロール搬送式の連続工程も企業によって実施されている。固体化においては、電解液に換えて、p型無機半導体(CuIなど)、高分子正孔輸送材、高分子ゲル、ナノカーボン材料等を用いる方法があり、高分子/カーボンの複合材料を使った方法では4%以上の効率が得られている⁶⁾。イオン液体で構成される不揮発性・不燃性の電解液の使用する例もある。また、対極の作製において、カソード触媒として一般に用いる白金を、大気中塗布の可能な安価な材料に置き換える研究も進んでおり、触媒にカーボン材料やPEDOTなどの導電性高分子が用いられている。

DSCの開発の目標は、実用化しているシリコン太陽電池を効率・コスト・寿命の総合評価で凌駕することである。プラスチック型ではその応用分野が携帯機器等の電池の置き換えを包含することから許容される効率と寿命の範囲が広い。



DSCの光電流-電圧特性の例(Grätzelら⁴⁾)

1. H. Gerischer and H. Tributsch, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.*, **72**, 437(1968).
2. H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, and T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).
3. O'Regan and Grätzel, *Nature*, **335**, 737 (1991).
4. M. Grätzel, *Chem. Lett.*, **34**, 8(2005).
5. T. Miyasaka, Y. Kijitori, M. Ikegami, *Electrochemistry*, **75**, 2 (2007).
6. T. Miyasaka, N. Ikeda, T. N. Murakami, and K. Teshima, *Chem. Lett.*, **36**, 480(2007).

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
エネルギー変換効率を結晶シリコンと同等以上の15%に高める。
耐久性を高め、環境加速試験に基づいて15年以上の屋外耐久性(寿命)を実証する。
色素等の素材と作製工程を低コスト化して、エネルギー価格100円/W以下を実現する。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
電解液を固体材料で置き換えたセルによってエネルギー変換効率12%以上、20年以上の寿命、エネルギー価格75円/W以下を実現する。

キーワード:

光電気化学、色素増感、半導体、エネルギー、ナノ粒子

(執筆者: 宮坂 力)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-2. 光エネルギー |
| 小項目 | 2-2-3. 湿式太陽電池 |

概要（200字以内）

湿式太陽電池の基本的な原理は、本多藤嶋効果で代表されるように、本多、藤嶋、坪村、松村らによって1960年代から研究されてきた。このなかでも、低コスト太陽電池として期待される色素増感太陽電池は比較的実用化が近いと考えられる。現在、エネルギー変換効率向上と耐久性向上、全固体型や電解液をゲル化させたタイプなど、多くの研究がなされている。また、カラフルでフレキシブルな太陽電池、ロールツーロールで作成できる太陽電池、印刷でできる太陽電池、光が当たると電気をためて蓄電もできる太陽電池など、新たな展開が湿式太陽電池を中心に進んでいる。

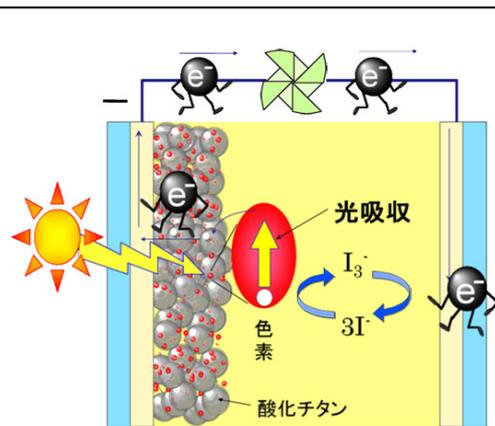


図 湿式太陽電池の一例（グレッツェルセル）

現状と最前線

化石燃料に替わる再生可能エネルギーの獲得が、今世紀の重要課題となっている。再生可能エネルギーの中でも太陽エネルギーは地球上に不偏的かつ無尽蔵に存在し、環境に負担をかけない点でも未来のエネルギーとして最も有力な候補である。太陽電池は、太陽光エネルギーを直接電力に変換するので、自然エネルギーを利用するツールの中では最も使いやすいものである。しかしながら、既存の太陽電池の原料は高純度シリコンをベースにしており、低価格化が要求されるエネルギー生産の方法としてはコスト的に見あうものではない。この問題を解決できる可能性を持つものとして、最近「色素増感太陽電池」(Dye-sensitized Solar Cell, DSSC、図参照)が注目を集めている。

その基本的な原理は、本多藤嶋効果を中心として、我が国では本多、藤嶋、坪村、松村らによって1960年代から研究されてきた湿式太陽電池が原型で¹⁾、ワイドバンドギャップ半導体表面に色素を吸着させ可視光増感作用を利用したものが、色素増感太陽電池である。ただし、初期の湿式太陽電池は大量の電解液を使用しておりエネルギー変換効率も低く、「太陽電池」というよりは「光電気化学セル」と言ったほうが正しく、実用的太陽電池の形はとっていなかった。湿式太陽電池は、半導体のバンド間励起によって吸収した光エネルギーを使って電気化学反応を起こすものである。ところが、当初の湿式太陽電池に使われた ZnO、n-TiO₂などのワイ

ドバンドギャップ半導体は可視光を吸収せず紫外光しか利用できなかった。これを解決するために半導体表面に色素を吸着させ可視光増感作用を利用したものが、色素増感太陽電池である²⁾。ところが、1990年代に入ってスイス EPFL のグレッツェルが実用的な太陽電池としての「色素増感太陽電池」を発表して状況は一変した。既に 1970 年代から多孔質半導体電極を用いると多少光エネルギー変換効率が向上することは知られていたが³⁾、グレッツェルらの TiO₂ 多孔質薄膜を用いた色素増感太陽電池による 7% を優に超える光エネルギー変換効率は衝撃的であった⁴⁾。その後も改良が進められ、現在では 10% を超える高い効率を報告している⁵⁾。これらの研究の波及効果は大きく、我が国では、柳田、荒川、宮坂、早瀬、箕浦、昆野、内田らによってエネルギー変換効率向上と耐久性向上、全固体型や電解液をゲル化させたタイプなど、応用面を重視した研究が数多くなされている^{6, 7)}。また、この色素増感太陽電池の多機能化の一環として、ITO-PET フィルム上に TiO₂ を焼結させたフィルム型色素増感太陽電池の研究が行われている⁸⁾。さらに、大型のモジュールも試作されている。グレッツェルセルは、これまでの湿式太陽電池と比べると高い効率を持ち、耐久性も向上しつつある。また、カラフルにしたりフィルムにしたりできるという形状自由度の高さから、従来の太陽電池にはできない機能を付与することができる⁹⁾。一方、太陽電池は一般に光強度に依存して出力が変動する。例えば日中の太陽光下では出力は最大となるが、暗闇では出力は得られない。このため、太陽電池は外部二次電池と組み合わせて用いられることが多い。ところが、色素増感太陽電池をはじめとする湿式太陽電池は、既存の p-n 接合太陽電池とは異なり、光エネルギーをいったん化学エネルギーに変換した後に電気エネルギーに変換する独特な反応機構のため、工夫すれば二次電池との一体化が可能になる。瀬川らはこの点に着目し、太陽電池そのものに蓄電できる「エネルギー貯蔵型色素増感太陽電池」を開発した¹⁰⁾。今後は、耐久性向上とともに、光エネルギー変換効率の向上に向けた近赤外光吸収色素の開発が重要になる。

1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972). 2) H. Tsubomura, M. Matsumura, Y. Nomura, T. Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976). 3) Goodenough et al., *Nature* (1979). 4) B. O' Regan and M. Gratzel, *Nature*, **353**, 737 (1991). 5) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Gratzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993). 6) T. Tennakone, G. R. R. A. Kumara, I. R. M. Kottegeda, K. G. U. Wijajantha, U. P. S. Perera, *J. Phys. D.*, **31**, 1492 (1998). 7) S. Murai, S. Mikoshiba, H. Sumino, and S. Hayase, *J. Photochem. Photobiol.*, **148**, 33 (2002). 8) Lindstrom, A. Holmberg, E. Magnusson, S. E. Lindquist, L. Malmqvist and A. Hagfeldt, *Nanolett.*, **1**, 97 (2001). 9) 吉田 司, 箕浦秀樹, *機能材料*, **23**, 5-18, 83 (2003). 10) H. Nagai, H. Segawa, *Chem. Commun.*, 974 (2004).

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
光合成型太陽電池としての色素増感太陽電池が一部民生用に実用化。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
本格的な家庭用発電モジュールなどが実用化。

キーワード

湿式太陽電池、色素増感太陽電池、低コスト太陽電池、本多藤嶋効果、光電気化学反応、光蓄電池

(執筆者：瀬川浩司)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-2. 光エネルギー |
| 小項目 | 2-2-4. 有機固体太陽電池 |

| | |
|---|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>有機固体太陽電池は、薄膜とした電子供与体（あるいは p 型半導体）と電子受容体（あるいは n 型半導体）の2種の物質のいずれか、あるいは双方を太陽光の照射により励起し、その励起状態と他方の有機物質との間で電荷を分離させ、分離された正および負の電荷をそれぞれの電極に輸送して起電力を発生する電池である（図）。すでに実用化されているシリコン太陽電池と補完的な役割を果たすべく研究開発が進められている。</p> | <p>電極 DDDDD AAAAA 電極 ↓ 光励起 電極 DDDDD⁺ A⁻AAAA 電極 ↓ 電荷輸送 電極 D⁺DDDD AAAAA⁻ 電極 ↓ 起電力発生 (+)電極 DDDDD AAAAA 電極(-) ↓ _____ 電流発生 _____ ↑ D:電子供与体(p 型); A:電子受容体(n 型)</p> |

| |
|--|
| 現状と最前線 |
| <p>二つの電極のうち、正極に近い側に電子供与体（固体物理では p 型半導体; D と記す）の薄膜を、また負極に近い側に電子受容体（固体物理では n 型半導体; A と記す）の薄膜を作成し、これら二種の物質のいずれか、あるいは双方の境界面に近い領域を太陽光で照射する。光吸収により生成したいずれかの励起状態あるいは励起子は、短い距離であれば、他の物質との界面に移動して、電荷の移動を起こし、電子供与体は一電子酸化体 (D⁺ と記す)、すなわちホールを、また電子受容体は一電子還元体 (A⁻ と記す)、すなわち電子を生成する。</p> <p>$D + h\nu \rightarrow D^*$; $A + h\nu \rightarrow A^*$; $D^* + A \rightarrow D^+ + A^-$; $D + A^* \rightarrow D^+ + A^-$;</p> <p>このようにして生成した正電荷あるいは負電荷はそれぞれ電子供与体の層、あるいは電子受容体の層を輸送されて、それぞれ正極あるいは負極に達し、両極の間で起電力を発生し、その間で電流を生じる（上図）。</p> <p>電子供与体としては、フタロシアニン類、ポリ(アルキルチオフェン)、ポリ(アルコキシ-p-フェニレンビニレン) 等、また電子受容体としては、ペリレンテトラカルボン酸の誘導体、フラーレン類等が用いられる。</p> <p>素子の構造としては、光照射により生成した励起状態あるいは励起子が電子供与体の層と電子受容体の層の界面に効率よく到達させるために、各層は薄くし、さらに界面における電</p> |

荷分離により生成した正電荷あるいは負電荷をそれぞれの極に移動させるために、それぞれの物質の層が電極まで連続して存在することが必要である。このために、薄膜の形態を制御するために、各層を柱状に作成するなど、また電極の金属の隣接する層への拡散の防止等、さまざまな試みが行われている。

現在小型の素子を用いて、照射光のある波長における光子の電流への変換の量子効率、照射波長によりかなり高いが、入射光量全体に対する変換効果は現在最高 5 % 程度である。

素子の作成に際しては、高分子以外の多くの有機物質は基板上に蒸着積層できるが、高分子材料を用いる場合や大型のモジュールの作成では、塗布やインクジェット等のウエットプロセスにより基板上に積層させる。また基板としても柔らかく折曲げることのできるフレキシブルな素材が求められる。

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) 入射光量全体に対する電流への変換効果の一層の向上。

(2) 素子の大型化と、その高い変換効率の達成

(3) 実用化の実現

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

さらなる効率の向上と市場の形成

キーワード

固体太陽電池、変換効率、有機半導体

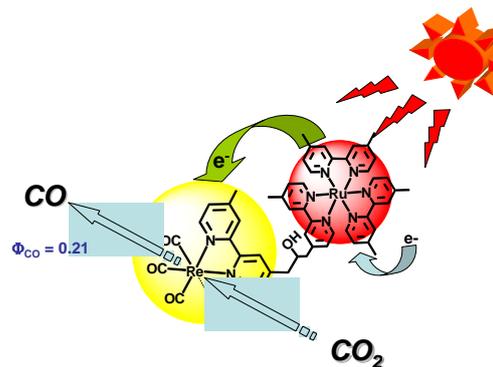
(執筆者：徳丸克己)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-2. 光エネルギー |
| 小項目 | 2-2-5. 二酸化炭素光還元 |

概要（200字以内）

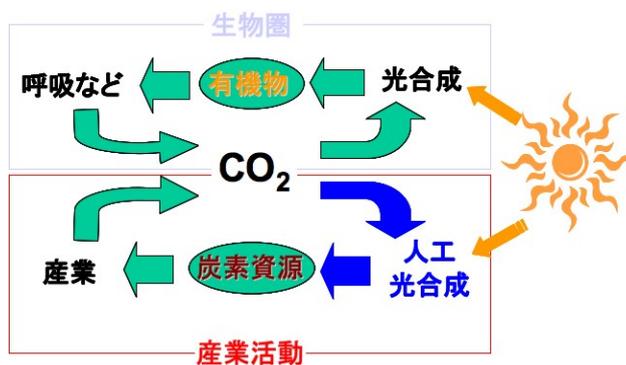
二酸化炭素光還元触媒として、金属錯体を用いる研究が進展している。電子移動を駆動する光増感剤と多電子還元触媒を混合した複合系を用いた二酸化炭素還元の量子収率は14%、単独でその両方の働きをするレニウム(I)錯体を用いた場合、36%が最高の値として報告されている。最近、光増感剤と多電子還元触媒を連結した超分子錯体光触媒が開発され、21%の量子収率が報告された。今後、水の光酸化触媒の開発が必要である。またそれと、二酸化炭素還元光触媒を連結するために、人工Zスキーム系の開発が望まれる。



現状と最前線

地球温暖化と化石燃料の枯渇の問題は、お互いにリンクしながら人類の将来に暗い影を落としている。太陽光をエネルギー源とし、二酸化炭素を還元資源化する光触媒の開発は、その対策として魅力的な研究課題である。金属錯体を光触媒として用いると、二酸化炭素の中心金属への配位というプロセスを活用することで、高い生成物選択性と反応効率を両立することが出来る。

地球温暖化 ↔ エネルギー問題 ↔ 炭素資源の枯渇



二酸化炭素を安定な還元生成物に変換するためには、2電子以上を注入しなければならない。すなわち、二酸化炭素の多電子還元が可能な錯体触媒が必須となる。また、光によってこの反応が駆動しなければならないので、 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) を代表例とする電子移動を駆動する光増感剤と組み合わせて用いる系がほとんどであった。このような複合光触媒系では、光増感剤による電子の汲み上げと触媒への電子移動のフラックスが同期しなければ

ならず、効率や触媒の安定性を向上させることは容易ではない。これまでに報告された最高の量子収率は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$ を触媒として用いた場合の 14% である。

例外的な錯体光触媒として注目されているのが、ルテニウム(I) ジイミン錯体群である。この錯体は、単独で二酸化炭素を還元する光触媒として働くことができる。また、水が共存する条件でも水素はほとんど発生せず、高い効率で CO_2 から CO が選択的に生成するという優れた特徴も有している。 CO 生成の量子収率は、これまで報告された均一系光触媒では最高の 36% が達成されている。

もう一つの試みとして、光増感剤と触媒を連結することで超分子光触媒の開発が行われている。報告されたほとんどの連結系は、そのモデル単核錯体の混合系より反応の効率が低下するものであったが、最近、ルテニウム(II) 錯体とルテニウム(I) 錯体を非共役系の架橋配位子で連結することにより、飛躍的に反応の効率を向上させた超分子光触媒が開発された (図)。この系の生成物選択性は高く、二酸化炭素は一酸化炭素へとほぼ選択的に還元され、水素発生はほとんど起こらない。また、 CO 生成の量子収率は 21% と高い値が報告されている。

【参考文献】

佐藤俊介、石谷 治、触媒、49, 48-53 (2007).

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

水の酸化を駆動する錯体光触媒の開発が望まれる。これが達成するためには、4電子移動を駆動する錯体光触媒を創製しなければならない。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

水の還元と二酸化炭素還元機能の融合が必要である。そのために、2光子を順次的に吸収し、より高いエネルギーを必要とする化学反応を駆動する光触媒、すなわち人工Zスキーム系の開発が望まれる。2種の半導体を混合した系で、人工Zスキーム型の水の分解システムが開発されているが、電子の流れを制御する仕組みが本質的に作りにくい系であり、高効率は見込めない。太陽光利用に有利で、しかも二酸化炭素還元には強い金属錯体と酸化サイトとして能力の高い半導体の組み合わせが有望である。

錯体光触媒による二酸化炭素還元では、現在のところ2電子還元生成物、すなわち一酸化炭素とギ酸しか得られていない。最も望まれている生成物は6電子還元生成物であるメタノールであり、4電子以上の移動を駆動する錯体光触媒系の創製が望まれている。

キーワード

光触媒、多電子酸化還元、超分子錯体光触媒、二酸化炭素還元

(執筆者： 石谷 治)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-3. フォトニクス |
| 小項目 | 2-3-1. 超微細加工 |

| | |
|---|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>半導体微細加工に用いられているフォトリソグラフィ技術は、光源の短波長化や液浸レンズの利用により進化を遂げ、現状で45 nmの量産プロセスを実現させた。一方、可視・近赤外波長域のフェムト秒レーザービームの集光照射によって物質の多光子吸収を誘起し、回折限界を超えた波長以下のナノ加工が可能となっている。また、フェムト秒レーザー加工法は、リソグラフィでは実現できない立体加工技術としても応用されている。</p> | |
| <p>現状と最前線</p> | |
| <p>半導体微細加工に用いられているフォトリソグラフィ技術は、光化学を基礎とした重要な基盤産業技術である。フォトリソグラフィは、主に紫外波長域に感光性を持つ樹脂（レジスト）をシリコンなどの基板の上に塗布した後、フォトマスクと呼ばれる光を透過する、または透過しないマスクパターンを通して露光し、その後化学的な現象を行ってレジスト膜の微細な凹凸パターンを基板の上に形成する技術である。フォトリソグラフィによってレジスト膜が取り除かれた部分は基板が露出しているため、それぞれの基板に対応するエッチャント（エッチング剤）によってエッチングされ、基板の凹凸構造を形成することができる。これらの方法は、極めて精緻な半導体集積回路、ディスプレイパネル、さらにマイクロマシンの作製などに広く利用されている。光を用いて加工を行うフォトリソグラフィの加工分解能は、光の回折から逃れることができず、主に用いた光源の波長によって決まる。したがって、回路の集積密度の向上は、光源を短波長化し、より微細な回路パターンを描画することによって実現されてきた。現在、ArF エキシマーレーザー（波長 193 nm）と液浸レンズを用いた縮小露光光学系により 65 nm ノードの量産化が進められており、さらにその先にある 45 nm ノードの量産化も射程範囲内にある。一方、極端紫外光 (EUV) と呼ばれる波長 13~14 nm の軟 X 線を用いたリソグラフィ技術の開発も進められているが、装置のコストダウンなどが大きな問題となっている。</p> | |

光源の短波長化による加工分解能の向上とは異なり、可視光を用いても近接場光や物質の多光子吸収を利用することにより、光の回折限界を超えた超微細加工も可能となる。フェムト秒レーザービームは、短いパルス幅内（7～500 fs）において極めて高い光子密度を有するため、物質との非線形的な相互作用が容易に観測される。たとえば、物質の吸収帯よりも長波長の波長領域であっても、フェムト秒レーザーを集光照射すると、集光スポットにおいては時間的にも空間的にも高い光子密度状態が形成されているため、2光子吸収を含む物質の多光子吸収がスポットにおいて容易に誘起される。このような集光フェムト秒レーザーパルス（波長 800 nm、パルス幅：140 fs）をサファイア基板内に照射することにより、結晶内部に直径 200 nm ほどの真円状の微小空洞を形成することが可能であることも報告されている。このフェムト秒レーザー加工技術は、難加工性材料（サファイア、シリコンカーバイド、ダイヤモンドなど）の表面、或いは内部加工に有用な技術となるものと期待されている。

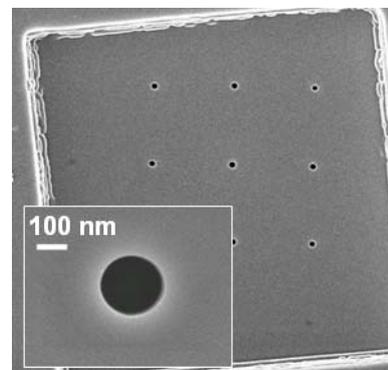


図1 集光フェムト秒レーザービームによるサファイア基板内部への加工（集束イオンビーム加工により加工部位を露出して電子顕微鏡観察を行った結果）

三澤弘明, *レーザー研究*, **30**, 239 (2001).

S. Juodkazis, H. Misawa et al. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 166101 (2006).

S. Juodkazis, H. Misawa et al. *Adv. Mater.* **18**, 1361 (2006).

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) 波長 193 nm 光源／液浸レンズ系リソグラフィーにおける 32 nm ノードの実現（量産化）
- 2) EUV（極端紫外光）リソグラフィー技術の確立と装置の低コスト化
- 3) ダイヤモンドやシリコンカーバイドを対象としたフェムト秒レーザー加工

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 4) EUV リソグラフィー技術における～10 nm 高分解加工の実現
- 5) フェムト秒レーザーによる高速 3 次元加工技術の実用化（高繰り返しレーザーによる加工の高速化）

キーワード

光リソグラフィー・回折限界・多光子吸収・フェムト秒レーザー・難加工性材料

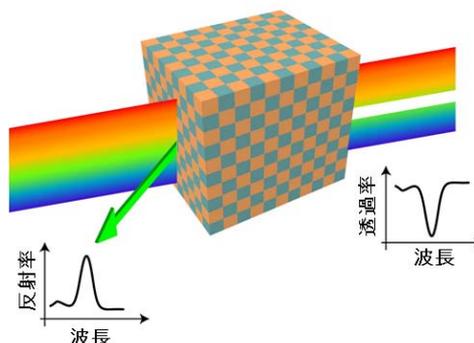
（執筆者： 三澤弘明）

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-3. フォトニクス |
| 小項目 | 2-3-2. フォトニックバンド |

概要（200字以内）

光を閉じ込める、或いは光の群速度制御することが可能なフォトニック結晶は、無閾値でのレーザー発振の実現や、光と分子を強く相互作用させることができる新しい光化学反応場としても注目されている。特に、3次元フォトニック結晶は、高い光閉じ込め効果を示すことが理論的に示されており、半導体加工のみならず、微粒子の集積化や、レーザーを用いた2光子重合反応による構造形成など、化学的手法による作製も試みられている。

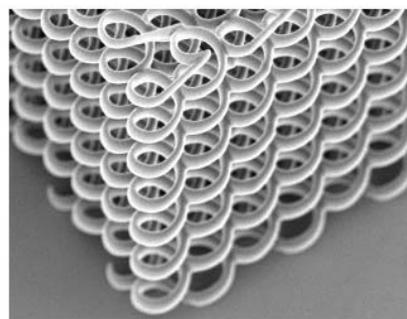


現状と最前線

誘電体の周期構造と電磁波は特異的な相互作用を示し、その誘電率や周期に対応した波長帯域の電磁波の伝播は強く抑制される。このような帯域はフォトニックバンドギャップ、またその誘電体の周期構造はフォトニック結晶と呼ばれる。フォトニック結晶は光導波路や低閾値レーザーへの応用が期待され、これまでに半導体加工技術、あるいは微粒子の自己組織化を用いた作製法が開発され、活発に研究が進められている。さらに、フォトニック結晶内に任意に欠陥構造を導入することにより、欠陥部位に極めて効果的に光を局在化させることも可能である。これを利用して高いQ値を有する無閾値レーザーの実現や、最近では欠陥において光と分子を強く相互作用させて光化学反応を行う光反応場への展開も期待されている。フォトニック結晶には、その周期構造の空間次元性によって1次元、2次元、3次元構造が存在するが、3次元フォトニック結晶はあらゆる方位に対して光の伝搬を制御するフォトニックバンドが形成される可能性があるため、理論や実験など様々な角度から広く研究が行われている。特にダイヤモンド構造の結晶形を有する周期構造は全方位に対してフォトニックバンドを形成することが理論的な研究から示されているが、現在の微細加工技術や、微粒子の自己組織化によってダイヤモンド構造を有するフォトニック結晶を忠実に作製することは極めて困難である。一方、ウッドパイル、またはログパイルと呼ばれる構造は、ダイヤモンド結晶構造の近似的な構造体であり、この構造体によって完全フォトニックバンドを形成させることが可能であることが理論的に予測されている。ログパイル構造とは、第1層目の等間隔に配列させた直線的な棒状構造

と直交するように第2層目の棒状構造を配置し、第3層目は第1層目と同じ方向ではあるが、半周期構造を移動して配置させ、微細な棒状構造をあたかもキャンプファイアの薪のように配列させた構造である。このようにログパイル構造は、各層ごとに加工し積み上げられる layer-by-layer 構造であるため、これまでに半導体加工技術を用いて作製され、その光学特性も明らかにされている。

一方、フェムト秒レーザーを用いた光造形法により、ログパイル構造に加えて、螺旋構造を有する3次元フォトニック結晶の作製も報告されている（下図参照）。螺旋構造もダイヤモンド構造の近似構造であるが、ログパイル構造と比較して、よりダイヤモンド構造に近く、優れた光学特性を示すことが理論的に予想されている。しかし、これまで半導体加工技術で作製することは極めて困難であった。一方、光造形法は、高分子材料への加工であるため、半導体のような高屈折率材料での直接的な作製は不可能であるが、光造形法により作製した構造を鋳型とし、化学気相成長法（CVD法）によってシリコンなどの高屈折率材料による3次元フォトニック結晶の作製も試みられている。



1 μm

レーザー光造形法により作製した螺旋型3次元フォトニック結晶

K. K. Seet, H. Misawa et al. *Adv. Mater.* **17**, 541 (2005).

上野貢生, 三澤弘明 *光化学* **36**, 128 (2005).

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) 光造形法で作製した構造を鋳型とした高屈折率材料によるフォトニック結晶の作製
 - 2) 低閾値レーザー媒体の実用化
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 3) 欠陥モードを利用した高Q値・無閾値レーザーデバイスの実現
 - 4) 短時間・大面積への3次元ダイヤモンド型フォトニック結晶の作製技術の確立

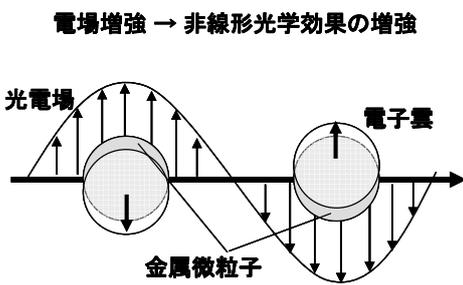
キーワード

3次元フォトニック結晶・フォトニックバンドギャップ・光閉じ込め・無閾値レーザー・レーザー光造形法

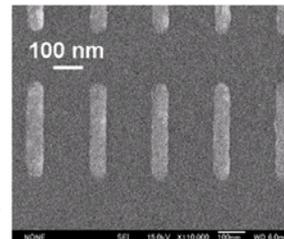
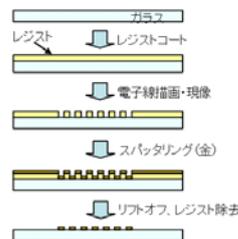
(執筆者： 三澤弘明)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-3. フォトニクス |
| 小項目 | 2-3-3. 金属ナノ粒子集団、プラズモン |

| | |
|--|--|
| <p>概要（200字以内）</p> <p>金や銀などの金属ナノ微粒子が示す色彩は、金属微粒子内の電子波が光と相互作用して共鳴する局在プラズモン共鳴に起因する。最近では、化学的手法のみならず、半導体微細加工法を駆使して作製した金属ナノ微粒子を用い、局在プラズモン共鳴の本質を理解する研究も進められている。また、金属ナノ微粒子近傍で誘起される光電場増強に関する研究も活発に進められており、そのセンサーへの応用などにも期待が寄せられている。</p> |  <p style="text-align: center;">電場増強 → 非線形光学効果の増強</p> <p style="text-align: center;">化学センサー・光エネルギー変換素子</p> |
| <p>現状と最前線</p> <p>光の波長よりも小さい金属ナノ微粒子（金・銀など）は、光と相互作用して局在型の表面プラズモン共鳴を示し、呈色と微粒子表面に局所的な電場増強を誘起する。局在プラズモン励起の摂動は、有機分子などの光吸収と同様に光の振動電界によって誘起される。共鳴した光の電場成分が、金属微粒子中の自由電子の集団運動を誘起し、金属微粒子表面に電気的な分極を引き起こして双極子を形成する。共鳴する波長は、金属ナノ微粒子のサイズ、形状、配列、微粒子間距離などに大きく依存し、可視から赤外領域における様々な波長域において局在プラズモン共鳴バンドが観測される。また、金属微粒子表面においては、入射光電場に対して数倍から数10倍の大きさの光電場増強が誘起される。この光電場増強によって表面増強ラマン散乱や、高効率高調波発生などの非線形光学現象が容易に誘起されるため、高感度化学センサーや高効率光エネルギー変換素子など、種々の応用技術への展開が期待されている。これまで、化学的（光化学、電気化学的手法）な方法により合成された球形の金属ナノ微粒子、あるいは棒型をした金属ナノロッド構造などが局在プラズモンの研究に広く用いられてきた。しかし、局在表面プラズモンの光学特性は、上述した微粒子のサイズ、形状、配列、微粒子間距離などに強く依存するため、様々な応用技術へ展開するためには構造を高度に制御できる金属ナノ構造作製技術を確立することが必要不可欠である。特に、金属ナノ微粒子が数ナノメートルの微粒子間距離で近接した場合、プラズモンの双極子-双極子相互作用により微粒子間において$10^5 \sim 10^6$</p> | |

倍に及ぶ著しい光電場増強が誘起されることが理論的に示されており、精緻な加工技術による構造作製方法の確立が強く求められている。これまでに右図に示すような電子線リソグラフィ／リフトオフ技術を用いることにより、数ナノメートルの加工分解能で金ナノ構造を作製することが可能であることが報告されている。ナノメートルの分解能で精密に作製され



電子線リソグラフィ／リフトオフ技術による金ナノブロック構造の作製

た金属ナノ構造は、未だ明らかにされていない表面増強ラマン散乱の詳細なメカニズムの解明や、光と分子との相互作用を極限にまで高めた新しい光反応場への応用、あるいは局在表面プラズモン共鳴センサー（誘電率変化に基づく共鳴波長のシフトにより検出）、表面増強ラマン散乱センサー、ナノ光リソグラフィ技術の開発など、基礎から応用まで幅広い用途への展開が期待されている。

上野 貢生, 三澤 弘明, *プラズモンナノ材料の設計と応用技術*, 103 (2006). (シーエムシー出版、分担執筆)

K. Ueno, H. Misawa et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 14226 (2006).

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) 表面増強ラマン散乱における電磁的な増強機構の解明
 - 2) 局在表面プラズモン共鳴センサー・高感度表面増強ラマン散乱センサーの実用化
 - 3) 光反応場や光エネルギー変換素子における基礎技術の確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 4) ナノインプリントによるナノメートル制御金属ナノアレイ構造の大量生産技術開発
 - 5) 光合成を上回る高効率な光化学反応を実現する新しい反応場への展開

キーワード

金属ナノ微粒子・局在表面プラズモン・非線形光学効果の増強・表面増強ラマン散乱・ナノインプリント製造技術

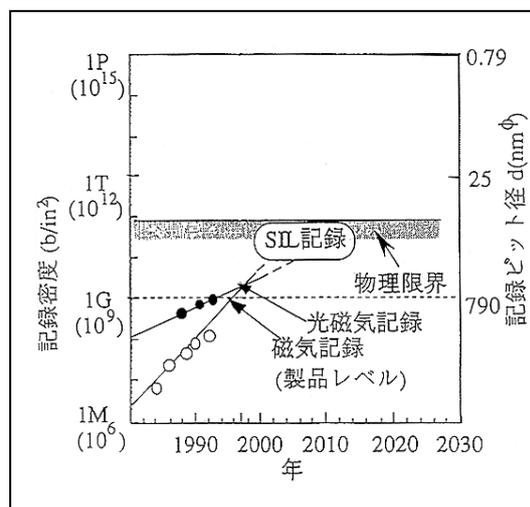
(執筆者： 三澤弘明)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-------------|
| 大項目 | 2. 光化学の展開応用 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | |

概要（200字以内）

光化学反応あるいは光物理過程を光機能デバイスへ応用することは、長い誘導期を経てようやく実現性をおびてきた。すでに広義の光反応（光加熱分解）をもちいたデバイスとしてCD-RあるいはDVD-Rがある。また、有機ELデバイスは大きく発展しようとしている。今後は、フォトクロミック反応をもちいた、光記録素子、スイッチ素子、さらにはアクチュエーターなどへの展開も期待される。光磁性材料もスピトロニクス分野において活躍が期待される。



現状と最前線

光機能材料として現在最も広範囲にもちいられているのは、フォトレジストである。半導体製造プロセスに必須の材料であり、超微細加工がすすんでも、その重要性は変わらない。短波長対応の材料開発がすすんでいる。光反応が最終製品として使われているのは、CD-R、DVD-Rである。これらにおいては、色素が光加熱され分解することにより記録ピットが形成されている。現在、記録密度の向上をめざして2光子記録やホログラフィック記録の開発がすすめられているが、これらの光記録においては、光加熱記録（ヒートモード記録）でなく、真の光化学反応記録（フォトンモード記録）が検討されている。究極の超高密度光記録は、単一分子光メモリである。この実現へ向けて、単一分子フォトクロミック反応の研究が行われている。

有機EL表示はすでに多くの分野において使われはじめている。将来のテレビあるいは、省エネルギー照明への応用をめざして活発な研究開発がすすめられている。課題は、変換効率の向上と耐久性である。変換効率の向上は、より良い3重項発光材料の開発にかかっている。耐久性の向上には、色素の基礎物性の解明が欠かせない。

フォトクロミック材料の最近の性能向上は著しく、これまで夢物語と思われてきた様々の応用の可能性が見えてきた。その一つは、上の述べた単一分子光メモリである。これが実現

すれば、現状の100万倍の大容量化の可能性がある。分子レベルでのエレクトロニクス、スピトロニクスなどの分野においても、重要な役割をはたすと期待されている。フォトクロミック分子一つを、ナノメートル間隔の金電極間に挟み込み、光照射により電流を制御することに成功している。最近では、結晶状態においても安定にフォトクロミック反応する化合物が見出され、固体物性を光制御することも試みられている。

光エネルギーを力学エネルギーに変換する材料の開発もすすんでいる。21世紀に入り、はじめて、液晶エラストマーをもちいることにより光照射により可逆に変形する高分子材料が見出された。高分子表面のモルフォロジーを光により可逆に変え、ホログラフィックメモリへ応用することも試みられている。フォトクロミック分子結晶が、光により可逆に変形することも見出され、この材料は光駆動アクチュエーターへの応用が期待されている。

光磁性材料は、今後幅広く展開することが期待されているスピトロニクス分野への応用の可能性をもっている。

参考文献

1. T. Shiono et al., J. J. Appl. Phys. 46, 3873 (2007)
2. M. Irie et al., Nature, 420, 759 (2002)
3. H. Finkelmann et al., Phys. Rev. Lett., 87, 015501 (2001)
4. H. Jiang et al., Adv. Mater., 18, 1471 (2006)
5. S. Kobatake et al., Nature, 446, 778 (2007)

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
2光子光反応材料の開発、耐久性有機EL用色素の開発、単一分子光反応の基礎過程
単結晶フォトクロミズムの基礎過程、分子素子の基礎過程
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
単一分子光メモリ、光駆動アクチュエーター、有機ELによる省エネルギー照明

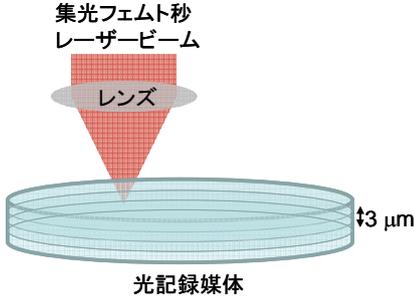
キーワード

光メモリ、フォトクロミズム、有機EL、アクチュエーター、フォトニクス

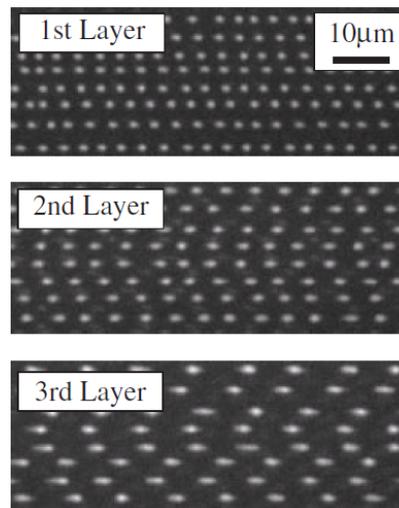
(執筆者：入江正浩)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-1. 光記録材料、ヒートモード、フォトンモード |

| | |
|--|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>情報化社会の急速な進展に伴い、高密度光記録が注目されている。光記録に広く用いられている相変化型記録材料は、ヒートモードによる光記録のため記録速度・密度の限界が見えつつある。一方、フォトクロミック材料は、光反応により高速な物性変化を誘起するフォトンモード記録材料として注目されている。また、光の回折に制限されない光記録密度を実現するため、近接場光や多光子吸収による記録方式の研究も進められている。</p> | <p>3次元光記録技術</p>  |
| 現状と最前線 | |
| <p>光と物質の相互作用は多種多様である。特に、光に応答して可逆的な構造変化を示すフォトクロミック分子は、高度情報化社会の基盤となる超高密度光記録材料などへの応用が期待されている。フォトクロミック分子の多くは、単一の化学種が光を吸収することにより分子量を変え、異なる吸収帯を有する別の構造の異性体へ変化する。そのため、近接場光などによって分子サイズにまで光を絞り込むことが可能になれば、一分子の空間分解能で光記録が行える究極の光メモリーになると期待されている。</p> <p>情報記録はハードディスクに代表されるような磁気記録と光記録とが記録速度、密度、可搬性、価格などを競い合いながらこれまで進化を遂げてきた。現在では、どちらかが駆逐されるといった状況ではなく、適材適所にそれぞれの記録方式が用いられている。高密度光記録技術は、優れた相変化記録材料の開発や短波長レーザーの開発なども相まって急速に進展し、第一世代の4.7 GB(DVD)、さらに第二世代の30 GB(Blue-lay Disc)にまで実用化技術としてすでに到達している。また、第三世代として100 GBの要求もあり、新たな方法論の開発なども注目されている。他方、相変化記録材料は、レーザー光照射による昇温・冷却時に生じる結晶・アモルファス間の可逆的構造変化をメモリーに応用したものであり、光エネルギーを記録媒体上で一旦熱エネルギーに変換して記録する記録方式である。この方式は、ヒートモードと呼ばれており、記録速度や記録密度の限界が指摘されている。一方、前述のフォトクロミック材料の</p> | |

ように、光反応によって可逆的な物性変化を誘起して記録する方式は、フォトンモード記録と呼ばれている。フォトクロミック材料は、分子設計によって高い繰り返し耐久性を達成しつつ、かつ高感度、高速記録、高分解能、などの特徴を実現できる、次世代の光記録方式として現在盛んに研究が進められている。一方、光記録材料の開発のみならず、光の回折によって記録密度が制限されない光記録技術も重要な開発課題となっている。現在、近接場光による高密度記録や記録材料の多光子吸収を利用した多層3次元記録などの方法が提案され、各方面の研究者らによって研究が展開されている。最近では、集光されたフェムト秒レーザー光による多光子吸収を利用して、光応答性蛍光色素をドーブしたアクリル系樹脂中において 160 Tbits/cm³ の記録密度を実現した 3 次元光メモリーも報告されている（右図参照）。これらの研究から、100 GB を超える高密度光記録技術の開発が訪れる日も近いと予想される。



集光フェムト秒レーザー照射により形成した3次元蛍光ビット像（各層の間隔は3µm）

三澤弘明, *光技術コンタクト* 36,124 (1998).

T. Mizuno, H. Misawa et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1640 (2006).

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) フォトクロミック分子による書き換え可能なメモリー技術の実用化・量産化
 - 2) 第三世代 (100 GB) の光記録技術の実現
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 3) 近接場光、または3次元多層技術による光記録技術の実用化
 - 4) 実用化に向けた一分子光記録技術に関する基礎研究の達成

キーワード

相変化記録材料・フォトクロミック分子・フォトンモード・3次元光メモリー・一分子光記録技術

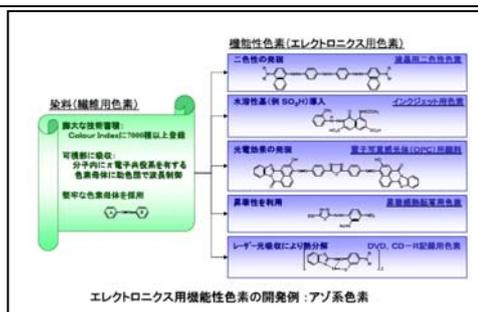
(執筆者： 三澤弘明)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-2. 光記録用色素 |

概要（200字以内）

機能性色素の研究開発は、日本の強みが発揮でき、化学技術の知恵で勝負できる分野である。有機色素の大きな特徴は、多数の元素の組合せが可能で材料設計の自由度が広いことである。光メモリが生き残るためには、ポスト・ブルーレーザを担う新しい光メモリ技術が注目されている。有機色素を用いたフォトンモード記録もその有力な候補の一つである。



現状と最前線

1980 年前後頃から、エレクトロニクス技術の発展に伴い、これまでの染色・着色するという用途以外に、色素分子がπ電子共役結合を有するという特徴を生かした、いわゆる“機能性色素”に関する開発研究が活発化してきた。有機分子を用いたエレクトロニクス関連分野への応用例としては、水溶性色素を用いたバブルジェットプリンターの原理特許（1977 年）、昇華感熱転写方式プリンターの提案（1982 年）、近赤外吸収色素を用いたCD-R光ディスク規格の提案（1988 年）など、色素を用いる新しいエレクトロニクス関連用途が提案され、今日では、身近な私共のオフィスや家庭において、それらの数多くの実用例を見ることができる。

アゾ色素は、繊維用染料の約半数を占め、古くからなじみのある色素骨格ですが、図に示すように数多くのエレクトロニクス用機能性色素が実用化されている。半導体レーザー光を吸収し熱エネルギーに変換するDVD、CD-Rなどの光メモリ用色素もその一つである。光メモリは、安価で大容量そして、容易に待ち運びが可能な記録媒体として、音楽、映像、コンピューターのデータなど様々な分野で広く使用されるようになった。1877年のエジソンの発明以降、120年間も愛用されてきたレコードがほんの3、4年の瞬く間にCDに置き換わってしまったという衝撃は記憶に新しく、その後のCD-Rの急激な普及と、今また記録型DVDがビデオテープに取って代わっている。現在実用化されている記録可能型色素系光ディスクは、すべて記録に熱を用いている。すなわち、レーザを媒体に集光し、記録層において光エネルギーを熱エネルギーに変換し、記録材料自身の状態を熱反応により変化させて記録が行われている。ヒートモード記録には、しきい値があるために光出力を調節することにより、非破壊的に

読み取りが可能なことから光記録方式として簡便であり、信頼性も高い。しかしながら、このようなヒートモード記録方法では、ピット間の熱干渉があるため、ピットサイズを小さくするには、限界がある。更に、より高密度化、高感度、高速の応答性を得るには、光エネルギーをそのまま反応に用いるフォトンモード記録のような新しい光記録方式が提案されている。フォトンモード記録の特徴は、熱拡散などが伴わずに記録が行われるので、精密な記録マークが形成できることである。また、光の特性（偏光、位相、波長など）を生かすことにより大容量化が可能であり、高速応答性をもつことなどが期待されている。

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

次世代のテラバイト級光メモリ技術としては、「ホログラムメモリ」や「多層メモリ」など三次元光記録方式が関心を集めている。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

光メモリが生き残るためには、高密度化のパラダイムに対する根本的な変革が必要で、新しい発想、従来の枠に捕われない、光の特性を生かした魅力的な光メモリの開発が求められている。

キーワード

アゾ色素、CD-R、DVD-R、ホログラムメモリ、多層メモリ

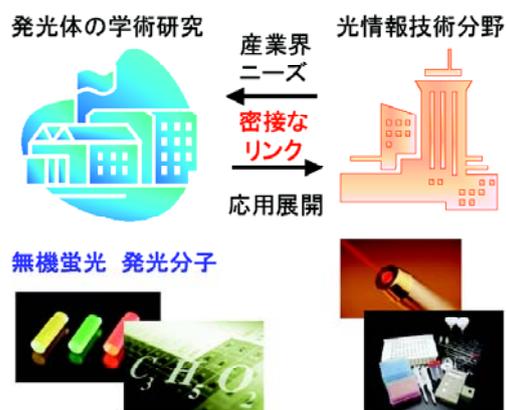
(執筆者：前田修一)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-3. 発光材料 |

概要（200字以内）

21世紀の光情報化社会発展は発光材料の開発が鍵となる。無機蛍光体の研究開発に関してはナノ化合物半導体、希土類ドーパ無機蛍光体の研究が主流であり、光電子産業分野および照明関連分野への応用展開が期待される。発光分子の研究開発については、特に発光性イリジウム錯体と希土類錯体が注目されており、バイオ関連分野への展開も期待されている。この発光材料の基盤&開発研究は今後益々活発になっていくと予想される。



現状と最前線

発光材料は活発な研究・技術分野の一つであり、その研究開発報告の増加は近年著しい。これは、1) 画像表示関連技術の急速な進歩に伴う発光色材技術の急速な成長、2) 電子工学や情報科学分野と発光に関する研究が強く結びつき始めたためと推測される。

この発光材料は発光分子と無機蛍光体の2つに大別することができ、現在の研究開発は1) 発光機構解明、2) 発光材料設計、3) 応用&素子化の観点から進められている。無機蛍光体に関しては、ナノサイズ化合物半導体の研究が主流であり、様々な量子井戸構造を持つ発光体の創成やオプトエレクトロニクス素子への応用が進められている。一方、希土類ドーパ無機蛍光体も盛んに研究されており、これらはディスプレイや照明材料として応用展開される。その中でも特に注目されているのが、光励起を止めてから数時間光続ける「蓄光材料」である。無機蛍光体は実用的なものも多く報告されているが、研究総数はあまり変化なく(図1)、その発光機構については明らか

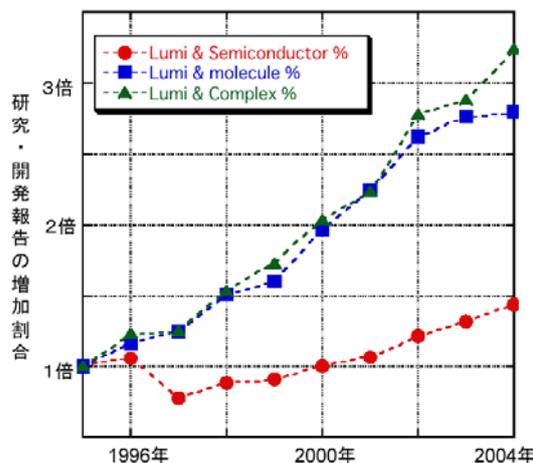


図1 発光材料に関する研究発表動向

にされていないものも多い。

これに対し、発光分子に関する研究開発の報告は極めて多い（10年前に比べて約3倍増加：図1）。これは、1）自在な分子設計により発光特性の制御が可能、2）高分子材料への展開が容易、3）大きな吸光係数による高い発光強度、4）バイオ関連分野への展開も可能、といった特徴を有するためである。発光分子の中でも特に注目されているのがイリジウム錯体と希土類錯体である。イリジウム錯体は有機 EL 素子の発光材料として極めて有用であり、大学と企業で精力的に研究が行われている（図2）。希土類錯体は高色純度の強発光を与えることから、オプトエレクトロニクス関連分野への応用展開を指向した研究が行われている（図3）。さらに、希土類錯体は極めて長い発光寿命を示すことから、時間遅延測定を利用した生体観察（イムノアッセイ）の研究開発も活発に行われている。

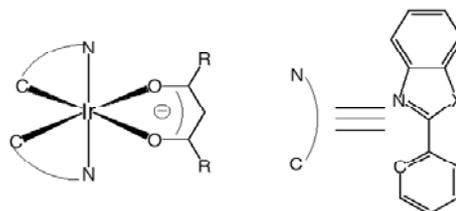


図2 発光性イリジウム錯体

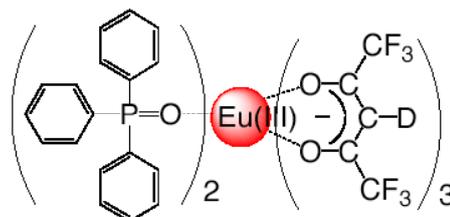


図3 強発光希土類錯体

将来予測と方向性

<将来予測>

発光材料は発光メカニズム解明や発光体設計および素子化に関する研究が主流であるが、今後は単なる発光体としてではなく、発光体を用いた光機能化（分子認識、センサー、単一蛍光など）の研究が活発になると考えられる。さらに、発光体による光機能化に関する研究とリンクして、新しい応用分野、例えば発光材料を用いた ID 認証システムやセキュリティー関連分野への展開も進むことが予想される。一方、最近特に注目されているのが円偏光発光を示す材料開発である。その中でも高い円偏光発光効率（大きな異方性因子）を示す強発光希土類錯体が注目されており、新しい円偏光光源、光情報通信、生体観察分野への展開が考えられる。このように発光材料の研究対象および応用用途はさらに拡大していくと考えられ、この分野の基盤研究・応用開発は今後活発になっていくと予想される。

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 無機蛍光体の発光メカニズム解明
- 2) 金属錯体の光増感エネルギー移動機構の解明

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

- 1) 発光材料の開発を鍵としたオプトエレクトロニクス分野とバイオメディカル分野との融合領域の発展

キーワード

発光、蛍光体、分子材料、オプトエレクトロニクス、バイオメディカル

(執筆者：長谷川靖哉)

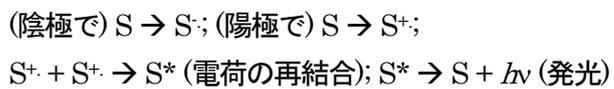
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-4. 有機EL材料 |

| | |
|--|---|
| 概要（200字以内） | |
| <p>有機ELは、数ボルト程度の電圧の印加のもとで有機物質が発光する現象で、その発光素子はディスプレイや照明に利用され、大型のパネルの製造が進められている。さらに素子をできるだけ簡便なウエットプロセスとよばれる方法によって、しかもプラスチックなどの柔らかい基板の上に製造することが指向されている。</p> | <p>S: 発光材の分子; S*: 発光材の励起状態 S⁺: 一電子酸化体; S⁻: 一電子還元体</p> |

現状と最前線

二つの電極の間に有機物質（S と記す）を入れて、電圧をかけると、陰極からは電子が注入されてその物質の分子が電子を1個受け取って一電子還元体（物性物理では電子と言う）を生成し、他方陽極はその物質から電子を受け取って一電子酸化体（物性物理ではホールと言う）を生成する。これらの一電子還元体と一電子酸化体が遭遇すると、発光する。これがエレクトロルミネセンス（electroluminescence; 略して EL）である。夜間に自動車のライトが当たると発光する表示板がある。それは、表示板に塗ってある物質の分子が光を吸収して、エネルギーの高い状態（励起状態; S*）を生成し、それがもとの状態に戻るときに放出する光（下記の式で $h\nu$ で示す）である。それと同様に、EL では、分子の一電子還元体（S⁻）と一電子酸化体（S⁺）が遭遇すると、電子のやりとりの結果、その分子の励起状態が生成し、それが発光する（上図）。



用いる分子の種類を選ぶと、赤、緑、青の3原色に応じた発光をさせることができ、これらを適当に混合すれば、白色に発光させて、照明に利用することができる。また作用させる電圧も数ボルト程度で素子を発光させることができる。

一電子還元体（電子）と一電子酸化体（ホール）が遭遇して電荷の再結合を起こすときは、三重項状態の方が一重項状態の3倍も生成しやすい。三重項状態は燐光を放射するが、多くの有機化合物では常温における燐光の発光効率は高くない。しかし、1990年代末にイリジウム錯体などの遷移金属錯体が常温で高い効率で燐光発光することが再認識され、常温で各種の色の

燐光を示す材料が数多く探索合成されている。

材料の面では、EL では、発光材をホスト材、電荷輸送材等と組み合わせて使用するので、発光材とともにこれらの材料の開発が進められている。とくに、青色発光材のホスト材としては、発光の波長が短くなるほど、その発光材の励起エネルギーが高くなるので、ホスト材としては、それよりも励起エネルギーの大きい材料が求められる。

EL の発光材では、基底状態以外に励起状態、一電子還元体と一電子酸化体の 3 種の化学種が存在し、これらが不可逆的に化学変化することなく、可逆的に循環しないと材料の劣化をもたらす。また、電荷輸送材では、電子輸送材では可逆的な一電子還元と材料内での電子の輸送が、あるいはホール輸送材では一電子酸化とホールの輸送が繰り返される。したがって、EL では発光材はじめ各種の材料に長期使用に耐え得る化学的に高い堅牢性が求められる。

発光素子の作成に際しては、高分子以外の多くの有機物質では、それらを基板上に蒸着積層させると純度が高いが、大型のディスプレイ等を効率よく製造するには、塗布あるいはインクジェットによる印刷などのウエットプロセスによる純度の高い膜の製造が不可欠であり、また基板としても柔らかく折曲げることのできるフレキシブルな素材が求められる。

さらに、デバイスをできるだけ低い電圧で駆動させるため、有機電界効果型トランジスターとの組み合わせ、また電子工学的な回路の作成が進められている。

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

(1) 輝度 1000 cd/m² における輝度半減寿命が数万時間の大型パネルを製造するためのウエットプロセスの創出

(2) その場合の RGB の塗り分けプロセスの改善

(3) より大きな発光効率の材料の探索

・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

大型パネルを含めて有機 EL の市場を現在の液晶のそれと同程度あるいはそれ以上の規模に成長させる。

キーワード

EL、蛍光、燐光、電荷輸送

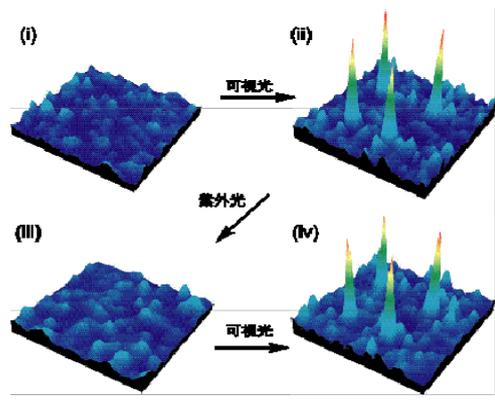
(執筆：徳丸克己)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-5. 有機フォトクロミック材料 |

概要（200字以内）

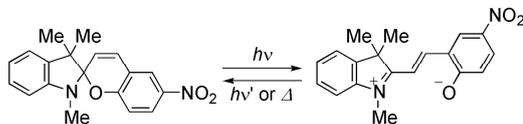
フォトクロミック分子の性能が著しく向上してきたため、これまで夢物語と思われてきた様々な応用の実現性が見えてきた。その一つは、単一分子フォトクロミズムの観測（右図）と超高密度光メモリへの応用である。現状の100万倍の大容量化の可能性がある。分子レベルでのエレクトロニクス、スピトロニクスなどの分野においても、フォトクロミック分子がキー部品として重要な役割をはたすことになることと期待される。



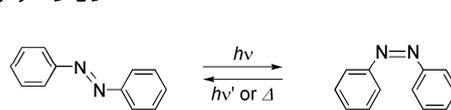
現状と最前線

フォトクロミズムを示す光化学反応には、(1) 双極イオン生成（例、スピロベンゾピラン）、(2) トランス - シス異性化（例、スチルベン、アゾベンゼン）、(3) 電子環状反応（例、ジアリールエテン、フルギド）、(4) 互変異性（水素移動）（例、サリチリデンアニリン）、(5) イオン解離（例、トリフェニルメタンロイコシアニド）、(6) 三重項生成反応（例、芳香族多環化合物）などがある。図にその例を示した。

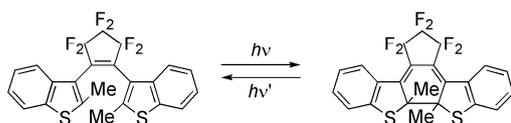
スピロベンゾピラン



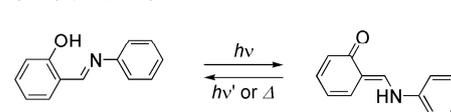
アゾベンゼン



ジアリールエテン



サリチリデンアニリン



生物は光を検知するのにフォトクロミック反応を利用している。光化学反応を用いた光機能デバイスが生物界では立派に実用化されている。しかし、これまでフォトクロミック反応を光機能デバイスに応用した例はない。それは、有機分子は不安定で耐久性に乏しく信頼性に欠けると思われてきたことによる。フォトクロミック分子材料も、長年の研究により性能向上が著しく、この認識は、最近少しずつではあるが変化してきている。調光レンズはすでに実用化され、欧米では広範囲に受け入れられている。次のターゲットは、光スイッチ素子、光メモリ素子などの光機能デバイスである。この数年、これらの用途への応用可能なフォトクロミック分子材料の開発がすすみ、その性能は飛躍的に向上している。室温において47万年安定であり、100万回の光励起に耐え、量子収率100%で反応する分子が開発されている。一旦光着色すると光消色しない分子も見出された。単結晶状態において、安定にフォトクロミック反応する分子が開発されている。発色する色のスペクトルは、可視域全領域にわたり、いかなる色に発色する分子も合成可能となっている。

フォトクロミック分子を光スイッチユニットとして用いる様々な分子素子が合成され、導電性、磁性などの分子物性の光制御が実現している。フォトクロミック分子一つをナノメートル間隔の金電極間に挟み込み、光照射により電流を制御することにも成功している。フォトクロミック分子を記録媒体とする近接場光記録、2光子多層記録も実現している。ゾルーゲル転移を光制御するフォトクロミック分子も報告されている。最近では、光駆動アクチュエーターにもちいることも提案されている。

参考文献

1. 日本化学会 編, 有機フォトクロミズムの化学, 学会出版センター (1996)
2. M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000)
3. M. Irie et al., *Nature*, **420**, 759 (2002)
4. M. Irie et al., *Nature*, **446**, 778 (2007)

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
単一分子フォトクロミズムの基礎過程解明, 単結晶フォトクロミズムの基礎過程解明,
分子素子の応用の基礎研究
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
単一分子光メモリ, 光駆動アクチュエーター, 単一分子フォトエレクトロニクス

キーワード

フォトクロミズム, 単一分子, 光メモリ, アクチュエーター, フォトニクス

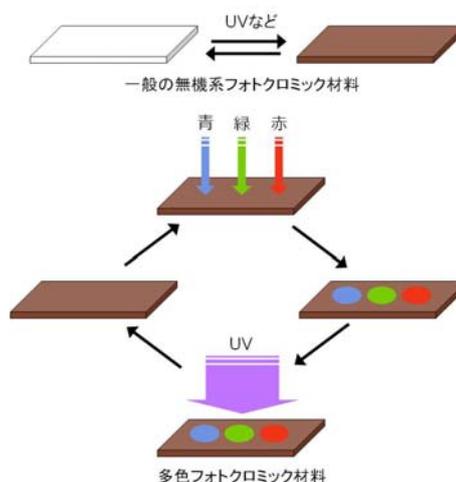
(執筆者: 入江正浩)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-6. 無機フォトクロミック材料 |

概要（200字以内）

無機および金属系フォトクロミック材料として、ハロゲン化銀を封入したフォトクロミックガラス、アモルファス酸化タングステン、結晶性酸化タングステンと酸化チタンの組み合わせなどが知られる。最近では、銀ナノ粒子と酸化チタンを組み合わせ、あてた光と同様の色に変化する多色フォトクロミック材料も報告されており、将来的には「いつでも色が変わえられる塗装」となることが期待される。



現状と最前線

無機および金属系フォトクロミック材料としては、ハロゲン化銀を封入したフォトクロミックガラスがよく知られている。ハロゲン化銀が紫外線により銀とハロゲンに解離して着色し、暗所でハロゲン化銀に戻り消色する。

アモルファス酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化ニオブなどもフォトクロミズムを示す。光励起によって自身の還元反応と何らかの酸化反応が起きて着色し、暗所では酸素などにより再酸化され消色する。

結晶性の酸化タングステンや酸化モリブデン等と、光触媒としてよく用いられる酸化チタンを組み合わせれば、紫外光を受けた酸化チタンが示す還元作用により酸化タングステンが還元され（同時に水などが酸化される）、着色する。暗所ではやはり酸素などによる再酸化で消色する。

その他、金属酸化物や金属錯体などのフォトクロミック材料が知られている。これらはいずれも無色と褐色、灰色、青色などとの間の単色フォトクロミズムであり、調光ガラスなどへ応用される。表示材などへの応用も可能だが、この場合には多色化が望まれる（カラーリライタブルペーパーなど）。

最近、酸化チタンと銀ナノ粒子を組み合わせた多色フォトクロミック材料が報告された。この材料は褐色だが、青、緑、赤などの単色光や白色光を照射すると照射した光と同様の色に

変化し、紫外光を照射すると褐色に戻る（図1）。これは、酸化チタン上に析出した銀ナノ粒子が、大きさや形状によってそれぞれ異なる波長の光をプラズモン共鳴吸収することに由来する。単色光を照射すると、その光と共鳴する粒子が励起され、電子が酸化チタンに移動し、さらに酸素などに渡る。このとき銀ナノ粒子は酸化され無色の銀イオンとなる。その波長の光を吸収する粒子がなくなり、透過・反射するようになるため、その色に見えるようになる。紫外光を照射により銀イオンは銀ナノ粒子に還元され（同時に水などが酸化される）、褐色に戻る。

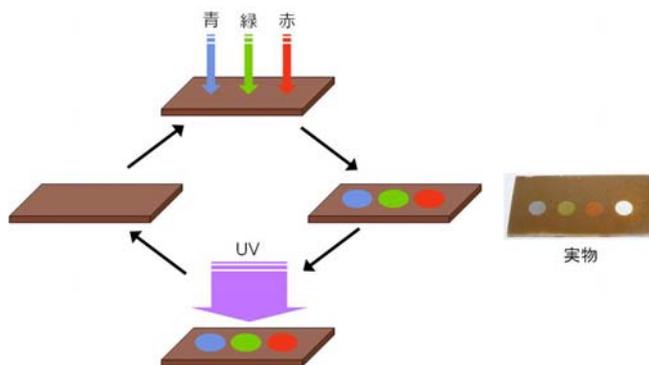


図1. 多色フォトクロミズムの模式図（左）と実物の写真（右）

将来的には、色彩がより優れ、色の再現性のよい多色フォトクロミック材料の実現が期待される。そのためには、金属ナノ粒子を利用したものであれば、そのサイズ・形状のより厳密な制御が必要であろう。また、色の書き込み時間の短縮も望まれる。そのほか、書き込んだ画像を半永久的に保持できるようにする手法の開発も望まれる。さらには、色や画像の書き込みモードと保持モードとの切り替えを可能にすることで、「いつでも色が変わえられる塗装」の実現が期待される。

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

書き込んだ画像を半永久的に保持できるようにする。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

色の書き込みモードと保持モードとの切り替えを可能にすることで、「いつでも色が変わえられる塗装」の実現。

キーワード

フォトクロミズム、調光ガラス、表示材料、銀ナノ粒子

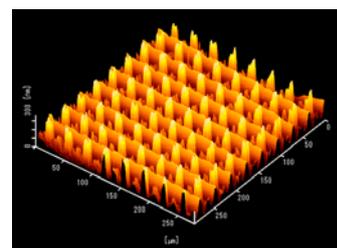
(執筆者：立間 徹)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-7. 光形態変化、光レリーフ |

概要（200字以内）

光重合やフォトクロミック反応によって種々の材料形態やパターンが変化する現象が知られている。ここではフォトクロミック分子を用いた光応答薄膜系における光形態変化および光誘起レリーフ形成に焦点を絞って紹介する。これらは現像過程を要しない新たな造型技術や動的で、非接触に機能する光応



答システム創出への展開が期待される。種々の機能材料系との複合化、ナノ～巨視サイズにわたるシームレスな制御プロセスの創出も今後の重要な課題である。

2 段照射で得たアゾベンゼン液晶高分子薄膜の物質移動による光レリーフ形成の例

現状と最前線

1. 光照射によるレリーフ形成

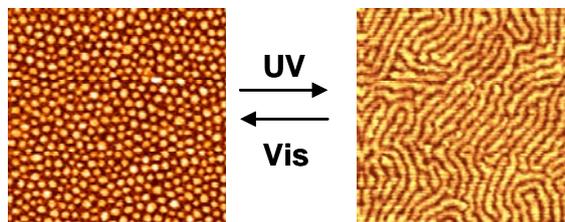
アゾベンゼン高分子膜に比較的弱いレーザー干渉光を照射することで、膜物質の移動が誘起され、表面レリーフが形成される現象が、1995年にカナダ Natansohn/Rochon グループと米国 Tripathy/Kumar のグループによってほぼ同時に報告された。この報告は光反応高分子の研究に大きなインパクトを与え、物質移動現象の理解へ向けた基礎研究から現像不要かつ書き換え可能な表面レリーフが形成される技術的観点から大きな研究の盛り上がりを見せた。膜への遠隔操作による光-力学エネルギー変換系とみなすこともできる。

一般的にはプッシュプル型でシス体が不安定なアゾベンゼンをもつ非晶性の高分子薄膜が用いられる。このような膜では、光照射により可塑化された膜に光と膜物質で働く光の電場ベクトルに依存した電磁気学的な力により移動すると解釈されている（photo-induced mass transfer）[1]。一方、シス体が安定で柔軟な液晶膜系では、液晶相⇌等方相の光相転移に伴った自己集合化に基づく全く別の機構での物質移動が観測される。この場合は移動そのものに光電場は関係しないため、移動方向に偏光依存性は無く、移動効率は照射光量が3桁ほど少ない高感度な系を与える（photo-triggered mass transfer）[2]。これらの物質移動機構について多くの論文が報告されかなり理解が進みつつあるが、いまだに完全に解明されているわけではない。今後も多くの議論がなされていくであろう。

最近では操作型顕微鏡のプロープを用いた極微領域や微粒子近接場を用いたレリーフ形成など、精緻で多様なアプローチも展開されていることに注目したい。

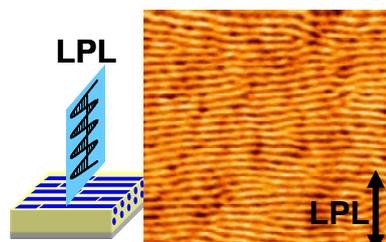
2. ナノパターンの形態と配向の光制御

光により種々の 2 次元材料のパターンやその配向を制御できることがわかってきた[3]。アゾベンゼン分子を含む高分子の水面単分子膜に光照射を施すことで、伸縮現象が誘起される。大きいもので約3倍もの伸縮が観測される。こうした光応答高分子単分子膜を、ブロック鎖のひとつに有するブロック共重合体の単分子膜では、光照射によりブロックの占有面積分率が変化するために2次元マイクロ相分離構造のナノ組織の光制御が実現される。こうしたナノパターンの光制御を高精度に実現できれば、これを鋳型に用いて各種機能材料を光で自由にパターン化する技術創出へ発展することが期待される。



アゾベンゼンを含むブロック共重合体の水面単分子膜における光誘起ナノ相分離構造の変化

通常、ブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造は表面にそのまま露出するとは限らないが、液晶性のブロック鎖を利用すると、表面までそのまま相分離構造が露出しやすくなる。液晶の強い配向協同性を利用すると、偏光を用いてマイクロ相分離のナノ組織を巨視的にそろえることも可能であることもわかってきた。ナノ構造を光レリーフ構造に階層的に組み込むこともできる。



直線偏光 (LPL) を利用したナノ構造の巨視的配向化

[1] 茨田・福田・伊藤, 高分子, 56(7), 49 (2007),

[2] 生方・是津・関, 液晶, 8(2), 94 (2004).

[3] T. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* (Account), in press (2007).

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

光誘起物質移動によるレリーフ形成の正確な理解

アゾベンゼン以外の光反応分子を用いた光レリーフ形成や光形態変化の観測

ブロック共重合体ナノパターンの光による巨視的およびパターンニング制御の確立

レリーフ及び光誘起パターンを利用したテンプレートプロセスの実現

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

無機/有機各種機能材料との複合化による光機能化

現像不要な光レリーフ形成を用いた実用的なシステムの実現

光応答パターンを利用した実用的なナノ構築プロセス実現

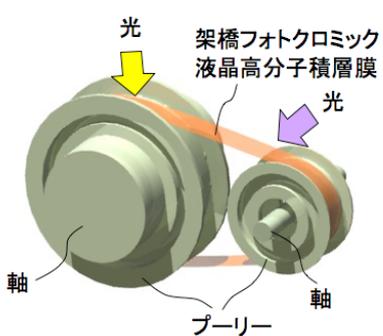
キーワード

フォトクロミック反応、光配向、単分子膜、液晶、ブロック共重合体

(執筆者：関 隆広)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

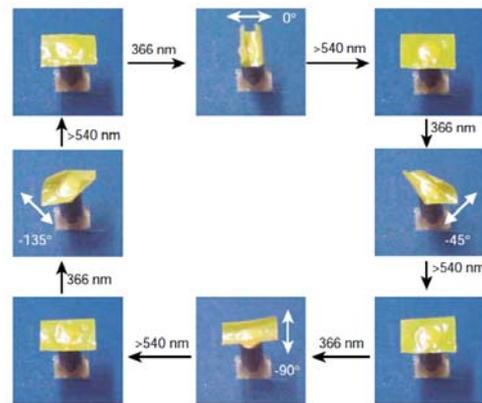
| | |
|-----|--------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-8. 力学エネルギーへの変換 |

| | |
|--|--|
| 概要 | |
| <p>光エネルギーを直接力学エネルギーに変換できる物質は、エネルギー変換の大イノベーションを引き起こす可能性がある。液晶、結晶などの分子集合体と協同現象などの非線形現象を組み合わせることにより、光を吸収して材料自身の変形を誘起できる有機材料が発見された。このようなソフトマテリアルを利用することにより、光-力学エネルギー直接変換可能な光運動材料が実現できる。光プラスチックモーター、光コンベアーなどMOMS分野における新展開が期待される。</p> |  <p>光プラスチックモーター</p> |
| 現状と最前線 | |
| <p>エネルギー問題は人類が解決すべき最重要課題の一つである。現在は光エネルギーを電気エネルギーに変換し、その電気エネルギーを利用して仕事をするシステムが主流である。しかし、光エネルギーを直接仕事に変換できれば、現在動力源の主流である電気モーターなどを使用せずに光エネルギーを駆動源とした仕事ができるので、小型軽量の動力装置が実現できる。また、光をエネルギー源に用いることにより、電線、電極などが不要となり、遠隔操作も可能となる。光エネルギーを直接仕事に変換する材料については「フォトメカニカル効果」として1980年代ヨーロッパを中心にさかんに研究が行われたが、1%程度の光変形が誘起できる材料しか開発できなかった。これらの研究では主にフォトクロミック分子を導入した架橋高分子のフォトメカニカル効果について詳細な検討が行われた。架橋構造を導入してクロモフォアと高分子主鎖の相関を強め、フォトクロミック分子レベルの変化を系全体に増幅して試料全体のマクロな変形を誘起することが試みられたが成功しなかった。</p> <p>協同現象を利用することにより、分子レベルで起こる変化をマクロの変化に増幅することが可能である。液晶は協同現象を示す典型的な有機材料である。液晶にアゾベンゼンなどのフォトクロミック分子を分散し、トランス-シス光異性化を起こすと、シス体の増加により液晶相が不安定化され最終的には等方相に相転移が起こる（光相転移：田附ら、1987年）。アゾベンゼンなどのフォトクロミック分子を組み込んだ液晶高分子でも、光相転移を同様に等温的・</p> | |

可逆的に誘起できる (池田ら, 1988年)。

架橋液晶高分子の変形については de Gennes により理論的な予測がなされた (1975年)。昇温して液晶—等方相相転移を起こすと液晶分子の配向変化が起こるが, それに伴い配向方向に沿って高分子全体が収縮し, 降温して液晶相が復活すると伸張するという理論的予測で, 実際架橋液晶高分子を合成して相転移に伴う伸縮が確認された。つまり, 液晶の液晶—等方相相転移を光で誘起できれば大きなフォトメカニカル効果が実現できることになる。架橋部位にアゾベンゼンを導入した架橋液晶高分子に光照射を行い光相転移を誘起すると20%の収縮が起こることが見いだされた (Finkelmann ら, 2001年)。また, アゾベンゼンが液晶分子として機能する架橋液晶高分子において光相転移を誘起すると, 光源方向に向かって高分子フィルムが屈曲し, 可視光照射により元の平らな状態に戻ること, さらに直線偏光と組み合わせることにより屈曲方向を自在に制御できることが明らかにされた (中野・兪ら, 2003年)。

液晶配向を制御することにより屈曲方向が変わること (近藤ら, 2006年), 強誘電性液晶高分子を用いると高速かつ高効率で変形が誘起できること (兪ら, 2007年), 配向制御により捻れモード運動を誘起できること (Broer ら, 2006年), また回転運動が誘起できるので光プラスチックモーターが実現できること (山田ら, 2006年) などいろいろな光運動材料が報告されている。また, フォトクロミック単結晶でも光変形が見いだされ, 一般的な現象であることが実証されつつある (入江ら, 2007年)。



T. Ikeda, et al. Nature 2003, 425, 245.

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) 光—力学エネルギー変換効率の向上
 - 2) いろいろな光運動モードが可能な材料の創製
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 1) 高効率光プラスチックモーターの実現
 - 2) MOMS (Micro Opto Mechanical System) の創出

キーワード

光—力学エネルギー変換, 光運動材料, フォトクロミック, 協同現象, 液晶

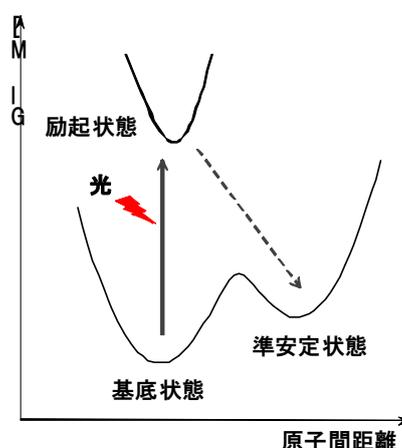
(執筆者: 池田富樹)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-9. 光磁性材料 |

概要（200字以内）

光照射によって材料の磁気状態を制御するためには、基底状態と異なる準安定状態の存在が必要であることから、金属原子間の電子的、磁氣的相互作用が期待できる集積型金属錯体が注目され、研究が行われている。その中で、光誘起磁化現象、光誘起磁化消失現象、光磁極反転現象などが達成されてきた。しかし、これらの光磁性現象は極低温で生じる現象であり、今後は磁気相転移温度の高い材料の開発が望まれる。



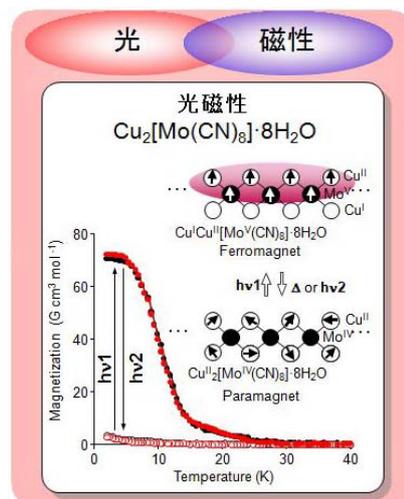
現状と最前線

一般に、物質の磁気状態は基底状態の問題であることから、光により磁性を制御するためには、基底状態と磁性の異なる状態が準安定状態として存在するような系が必要となる。そのような系では、光励起状態を通してその準安定状態に変えることができる可能性があり、光磁性材料として有望である。そのような物質群として、金属原子間の電子的、磁氣的相互作用が期待出来る集積型金属錯体が有力である。金属錯体は可視部に様々なタイプの遷移による吸収帯が存在するため、可視光領域のエネルギーを持つ光子によりその電子状態およびスピン状態を制御できる可能性がある。光によって常磁性状態の制御が可能である系として、温度によって遷移金属イオンの高スピン状態と低スピン状態とのスイッチングが起きるスピントロニクスオーバー錯体がある。スピントロニクスオーバー錯体では、光照射によって低温で高スピン状態と低スピン状態とのスイッチングが可能であり（LIESST (Light Induced Excited Spin State Trapping) 現象という）、光照射によって磁化率が変化する。このような LIESST 現象について盛んに研究が進められており、室温でスイッチングが可能な材料の探索が行われている。これらは光による単一分子内での磁性変化であるが、光により強磁性状態を制御するためには、光誘起された不対電子スピンの集団的に秩序化する必要がある。これを実現するためには、スピン間の磁氣的相互作用を利用することが不可欠であり、それが可能な系として集積型金属錯体である分子磁性体が注目を集めている。特に、強磁性シアノ架橋型金属錯体は、スピン源や配位子などを分

子設計できるため、新規な強磁性特性や光物性の設計に優れていると考えられている。現在までに強磁性を光により制御で来た金属錯体系としては、 $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$ において、光照射により、Co イオンと Fe イオン間の電荷移動および Co(II)原子上でのスピン転移に起因する光誘起磁化が観測されている。 $(Fe_{0.40}Mn_{0.60})_{1.5}[Cr(CN)_6]$ というフェロ磁性とフェリ磁性が理想的に共存した強磁性錯体において光照射によって磁化の符号が反転する光誘起磁極反転が見出されている。 $RbMn[Fe(CN)_6]$ 錯体では、ナノ秒パルスレーザー光 1 ショットの照射により、磁化が消失することが観測されている。一方、微弱な CW レーザー光を照射した場合には、消失した磁化は照射時間に依存して一定時間（数分～数十分）経過した後、急激に回復するという時間発展的な挙動を示すことが見出されている。この現象は、Mn イオンと Fe イオン間の電荷移動および、Mn(III)におけるヤーンテラー効果が協同的に働くことによるものであると考えられている。さらに、 $Cu_2[Mo(CN)_8] \cdot 8H_2O$ 錯体においては Mo イオンと Cu イオン間の光誘起電荷移動に起因した可視光可逆な光誘起磁化現象が観測されている。さらに、 $CsCo[W(CN)_8](3\text{-cyanopyridine})_2 \cdot H_2O$ 、 $Co_3[W(CN)_8](\text{pyrimidine})_4 \cdot 6H_2O$ および $Fe[Cr(CN)_6]_{2/3} \cdot 5H_2O$ において、光照射によって磁化が増大する光誘起磁化が報告されている。シアノ架橋型金属錯体以外では、 $(Sp)MnCr(\text{oxalate})_3 \cdot H_2O$ ($SP^+ = N\text{-methylated pyridospiropyran}$) 強磁性体において、 SP^+ の光反応によって結晶構造が変化することによって保磁力が増大することが報告されている。また、 $Mn(\text{tetracyanoethylene})_x \cdot y(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ($x \approx 2, y \approx 0.8$) においては、光照射による磁化の増大が観測されている。金属錯体以外では、希薄磁性半導体 (In, Mn) As/GaSb において、5 K において光照射により生じるキャリアを介して、強磁性磁気秩序を示すことが報告されている。

[参考文献]

S. Ohkoshi, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol.*, **C2**, 71 (2002).



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

光磁性材料に新たな機能性を付加することによる新規光磁性現象の発現が望まれる。さらに、光照射に適した均一な薄膜の作製、磁気相転移温度の向上などが課題として挙げられる。また、非平衡相転移といった物理的な側面からの光磁性現象の解明が期待される。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

引き続き、機能性の複合化による新規な機能性発現が望まれる。また、室温で光磁性現象を示す材料の実現が期待される。

キーワード

多重安定性・相転移・協同効果・電荷移動・磁氣的相互作用

(執筆： 大越慎一)

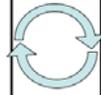
| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|---------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-4. 光機能材料 |
| 小項目 | 2-4-10. 耐光性材料 |

| | |
|--|--|
| 概要（200字以内） | |
| <p>色素など光機能材料の耐久性は、記録用インク（インクジェットプリンタ用など）、光記録用色素（CD、DVD など）、有機EL 材料など、あらゆる新旧の材料において、その性能を決定する重要な因子である。また、環境問題、エネルギー問題を考えた時にも、製品の寿命を左右する光機能材料の耐久性に関する研究は社会的に重要である。一部の機能性色素では十分な耐久性が得られつつあるが、多くの材料では更なる高耐久化が必要であり、理論的にも技術的にも進展が期待される。</p> | <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; text-align: center;"> <p>光機能材料 記録用インク 記録用色素 など 有機EL材料</p> <p>↓高耐久化</p> <p>コスト低減 環境負荷低減 省エネルギー</p> </div> |
| 現状と最前線 | |
| <p>光機能性材料は、記録用インク（インクジェットプリンタ用など）、記録用色素（CD、DVD など）、発光材料、有機EL 材料など、極めて広範に利用されている。色素材料だけを考えても、あらゆる製品に利用されている材料であり、その市場規模は極めて大きい。現状では、酸化防止剤や紫外線吸収剤の添加や、色素分子の構造の改変によって長寿命化への対策が施されている。記録用色素などでは、色素の分子設計などによりかなりの程度まで長寿命化が達成されている。一方、記録用インクなど比較的歴史の古い色素であっても、未だに耐光性が十分でない色素は多い。特に、染料系の色素では一般に耐光性は十分でない。光機能性色素の高耐光性や長寿命化が達成されれば、コスト削減にとどまらず、環境負荷の低減、省エネルギーなど幅広い効果が期待できる。材料の長寿命化は、リサイクルなどの取り組みよりも直接的な環境負荷の低減、省エネルギーにつながる。将来の実用化が期待されている、新規な記録材料や表示材料においても機能性色素を含むものは極めて多い。そのような社会的背景から考えても、機能性色素の耐光性向上は積極的に取り組むべき課題である。</p> <p>色素は大きくわけて、顔料系と染料系にわけることができる。いずれも、多くの色素は芳香族化合物であるため、光による酸素酸化反応や、オゾンによる分解、色素分子どうしの光反応などにより、色素材料は劣化していく。特に染料系の色素では更なる長寿命化が望まれる。技術的な対策としては、酸化防止剤の添加、色素分子構造の改良、無機ホスト材料との複合化による安定化などが上げられる。酸化防止剤の添加は簡便で有効な方法ではあるが、酸化防止剤の毒性などの問題もあり使用用途に限られるため、決定的な解決法とは言いがたい。色素分子構</p> | |

造の改良は、分子軌道計算の進歩も手伝い、従来に比べ効率的に効果を発現しているように思われる。しかし、色素分解のメカニズムは完全に解明されている訳ではなく、より理論的完成度の高い分子構造の改良指針の確立が望まれる。今まで以上に基礎的な学理を明らかとし、技術と組み合わせていくことが重要である

学理
 色素分解のメカニズム
 量子化学計算
 色素分子の存在環境、集合状態



技術
 酸化防止剤
 分子設計
 複合材料化、ナノレベル構造制御

う。また、分子構造の改変だけでは、耐光性の向上に限界がある。他の方法との複合的な効果を組み合わせるのが現実的である。無機ホスト材料との複合化については、粘土鉱物やゼオライトなどと色素分子の複合化が色素分子の耐光性向上に有望であると思われる。無機ホスト内で、色素分子の分子間距離を制御し色素分子間の反応を抑制したり、酸素、オゾン分子の侵入を防止する機能が期待される。色素分子のランダムな集積は、分子どうしの会合を引き起こし、耐光性の低下を招く可能性がある。現在進展著しいナノテクノロジーの技術を活かして、分子レベルで、色素分子の存在状態を制御できれば、色素分子の耐光性向上に大いに効果を上げられるものと考えられる。

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
 光機能性材料における色素分子分解メカニズムの、より詳細な解明
 分子軌道計算を含む、高耐光性色素分子構造の設計指針の確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 ナノテクノロジーの技術（自己組織化や、ホスト材料との組み合わせ）を利用した高耐光性材料の開発
 これらの課題が解決される事で、環境負荷の低減、省エネルギーなど、大きな社会的効果が期待できる。

キーワード

光機能材料 色素 耐光性 分子軌道計算 ナノテクノロジー

(執筆者：高木慎介)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|----------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-5. 環境調和光化学 |
| 小項目 | 2-5-1. 環境浄化光化学 |

概要（200字以内）

社会の持続的発展のために、環境に調和した化学を基礎とする物質材料技術および環境浄化・保全技術の革新が求められている。そのような中で光触媒は、太陽光を用いて物質・エネルギー生産を可能にし、さらに環境浄化、地球環境の保全に大きく貢献できると期待される（図）。

そのために、水素製造の太陽光変換効率 4%が達成できる材料の開発、さらに環境浄化の対象となる土壌や水、空気といった三次元空間での光触媒反応を使った真の処理技術の確立が望まれている。

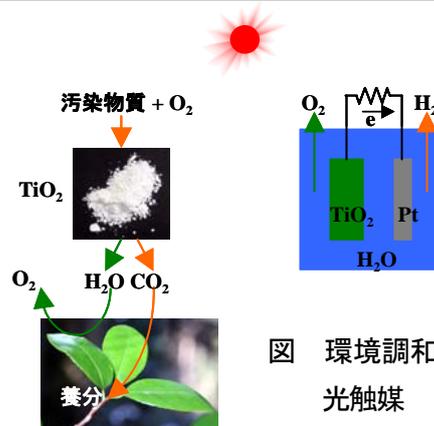


図 環境調和型光触媒

現状と最前線

これまでの社会は、産業経済活動のために大量の化石燃料をエネルギーおよび資源として消費してきた。その結果として、公害、酸性雨、二酸化炭素による温暖化など様々な環境問題が起きている。さらに、化石エネルギーと資源の枯渇が懸念されている。このため、社会の持続的発展のために、環境に調和した化学を基礎とするエネルギー製造技術および環境浄化・保全技術の革新が求められている。

1971年に酸化チタンにそのバンドギャップ以上の光を照射すると、水の水素と酸素への分解が起こること（本多-藤嶋効果）が報告された。これは光合成に似た反応であり、人工光合成システム構築の可能性および太陽光の化学エネルギーへの変換、すなわち、水素というクリーンエネルギー生産の可能性を示すものである。水分解のための光触媒は、水素製造の量子収率30%と太陽光変換効率4%の達成を目標に今日に至るまで盛んに研究されている。

また、本多-藤嶋効果の発見以来、水の光分解と共に、その強い酸化力を利用することで、環境汚染物質、微生物などの分解・除去や汚れ防止の研究がなされてきた。ガラス、タイルなどを二酸化チタン微粒子でコーティングすることによって、太陽光あるいは人工光の照射下で、汚染物質を分解するセルフクリーニング機能をもつ材料などは、自動車の窓・ミラー、トンネル照明用の蛍光灯カバー、テント、建物の外壁、病院の抗菌タイルなどとして既に製品化されている。

現在まで実用化されてきた光触媒製品群は、上記したような建物外壁など2次元表面を対象としているものが大部分である。そのような二次元表面と比較して、光触媒反応を利用する水、大気、土壌の浄化は圧倒的に困難である。というのは、前者は二次元表面の物質を処理するのに対し、後者は三次元空間にある物質を処理しなければならないからである。光触媒反応は表面反応であるため、三次元空間中にある物質の浄化では、反応物質を表面にまで効率よく運ばなくてはならない。また、処理しなければならない物質量は一般に三次元空間のほうが格段に多いため、より多くの光エネルギーを必要とする。

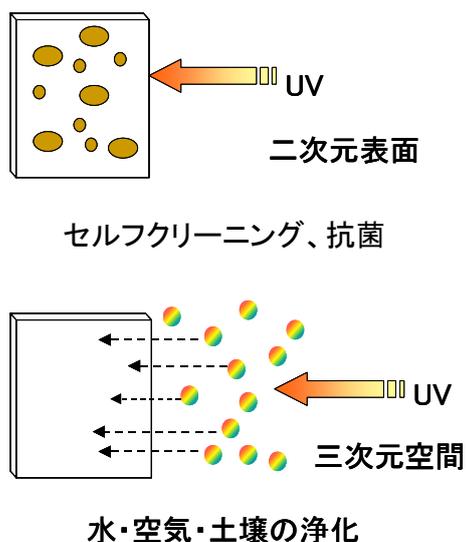


図 二次元表面、三次元空間の浄化模式図

このように次世代の光触媒による浄化は、土壌や水、空気など三次元空間が対象となる。環境浄化の対象となる土壌や水、空気といった三次元空間での光触媒反応を使った真の処理技術が確立できれば、光触媒反応の応用範囲を広げることができ、実用化の範囲、すなわち市場規模を拡大できることとなる。これは、光触媒反応の実用化段階の大きなステップをひとつ越えることにつながるとともに、科学技術基本計画に定められた重点4分野の「環境分野」における科学技術による産業創生・経済活性を促すひとつのきっかけになると予想される。

光触媒は、太陽光を用いる物質・エネルギー生産という人類にとって究極の科学技術研究を提供し、さらに、環境浄化に大きく貢献する新たな産業—光触媒産業—を生み出す原動力となった。今後も光触媒の、地球環境の保全と社会の持続的な発展に対する貢献はきわめて大きいと期待される。

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

光触媒反応を使った三次元空間（水、大気、土壌）での処理技術の確立
水分解による水素製造、その量子収率 30%と太陽光変換効率 4%の達成

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

光触媒の省エネルギー技術への展開（光誘起親水性を利用した冷却効果）

キーワード

環境浄化、環境保全、水素製造、クリーンエネルギー、本多-藤嶋効果、

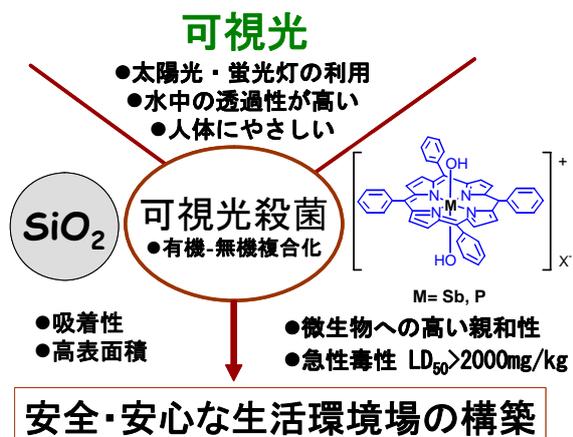
(執筆者： 入江 寛)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|--------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-5. 環境調和光化学 |
| 小項目 | 2-5-2. 可視光殺菌 |

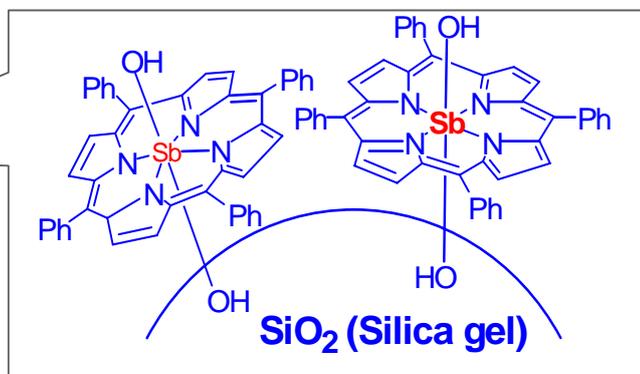
概要（200字以内）

有害微生物菌による感染・中毒事故が多発する中、生活環境場において安全かつ効果的に殺菌を行う技術開発が求められている。光触媒は薬剤に頼らない殺菌方法であり、環境調和型と言える。その中で、太陽光エネルギーを有効利用するためには、可視光で作用する光触媒の開発が必要不可欠である。また、水中での透過性が紫外線よりも高く、太陽光・蛍光灯などが使え人体に無害な光を照射することが、可視光殺菌の特徴と言える。



現状と最前線

アンチモンのテトラフェニルポルフィリン錯体 (SbTPP) は、可視光領域に強い吸収を有し、励起状態で高い酸化力を示します。そこで、SbTPP をシリカゲルビーズに吸着させた「有機光触媒」を開発した。この触媒は、蛍光や太陽光（可視光）の照射下で大腸菌 (*E. coli*)、緑膿菌 (*P. aeruginosa*)、およびレジオネラ属菌 (*L. pneumophila*) などの微生物に対して極めて強い殺菌作用を示す。SbTPP の光励起で発生した一重項酸素によって殺菌されていると考えられる。



そこで、生活環境場での健康被害が懸念されているレジオネラ属菌について殺菌実証実験を行った。空調用冷却塔（水量 800kg）において、有機光触媒（4kg；SbTPP 担持量 0.05wt%）を組み込んだ蛍光灯照射殺菌装置を作動させた。照射前に 20～139 菌体/100ml のレジオネラ属菌が存在したが、光照射と共に減少し、10 日後に、完全に死滅した。また、噴水における実証殺菌実験では、噴水（水量 13 トン）に有機光触媒（80 g）を投入し、太陽光照射下で、レジオネラ属菌の発生を環境基準値の 100 菌体/100ml 以下に 3 ヶ月間抑制することが出来た。さらに、安全性の高いリンに転換したポルフィリン錯体においても同様の殺菌効果を得た。この様に、可視光は人体に無害であり、水中での透過率は紫外線よりも高いことから、可視光殺菌技術は効果的であると思われる（文献 1, 2）。

（文献）

1. 保田昌秀、白上 努、松本 仁、光化学, 38 9-14 (2007)
2. T. Shiragami, J. Matsumoto, H. Inoue, and M. Yasuda, *J. Photochem. Photobiol. C: Review*, 6, 227-248 (2005)

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
 - ・ 人体へ直接影響を及ぼさない生活環境場、例えばクーリングタワーの冷却水、噴水等の修景用水、水族館や養殖場における魚類飼育水槽における可視光殺菌の実用化が望まれる。
 - ・ 開発した光触媒のさらなる機能強化を図るために、殺菌機構の詳細な検討による殺菌効率の高効率化や特定の菌のみを殺菌できる菌選択性の実現、さらに耐久性向上のため、担体の検討等の展開が必要である。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 人体へ直接触れる循環式浴槽、温泉、並びにプールの水に対する殺菌に、金属ポルフィリン光触媒による可視光殺菌技術を展開する。

キーワード

可視光触媒、光殺菌、金属ポルフィリン錯体、有害微生物菌、生活環境場

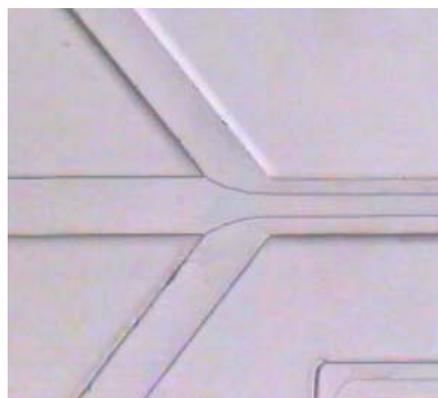
（執筆者：保田昌秀）

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-5. 環境調和光化学 |
| 小項目 | 2-5-3. マイクロ流路光化学 |

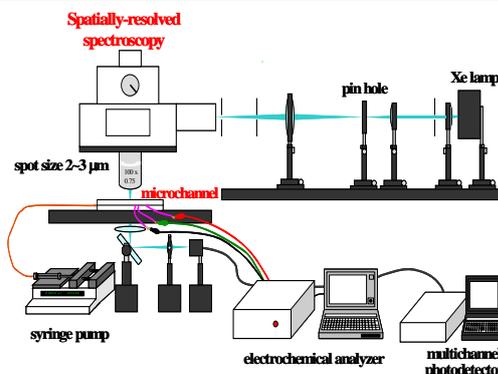
概要（200字以内）

固体基板に微小な流路（チャネル）を加工したマイクロチャンネルチップに基づく光計測法や光化学反応に関する研究が発展している。特に、短寿命な励起状態分子を、微小なチャネル内に閉じ込めて反応種との反応効率を向上させることが可能であるマイクロ流路光化学の意義は大きい。さらに、マイクロチャンネルチップにおいては、極微量で計測や化学反応を行えるために、環境調和型光化学の基盤技術として極めて重要であり、今後、大きな発展が期待される研究分野である。



現状と最前線

マイクロチャンネルチップ（概要図）は、1990年代初頭の分析機器の小型化研究（micro total analysis system: μ -TAS）から端を発し、現在では、分析・計測化学のみならず、有機合成化学や生物科学の分野にまで幅広く浸透している。また、右図のように、マイクロチャンネル中において光、熱、あるいは電気化学反応を任意に誘起し、その反応を *in situ* に分光・電気化学計測する手法も既に知られてられている。



マイクロチャンネルの大きな特徴は、極微量による分析・計測や化学反応を行えることである。また、計測・反応を自動化することができ、環境調和型の実験手法として、極めて大きな期待が寄せられている。さらに、マイクロチャンネル中の溶液の流れに沿って一方向的に化学反応を進行させることができるため、副反応の抑制や反応生成物の抽出分離などを同時に行うことが可能である。そのため、マイクロチャンネルチップは、次世代合成法としてのマイクロリアクターの更なる発展にとって必要不可欠な基盤である。

マイクロチャンネルチップを用いた光化学反応には、バルク光化学反応には無い、多くの特徴と利点がある。例えば、チャンネルの溶液の流れに沿って、任意の空間位置（反応溶液の合流位

置など)を選択的に光照射することができる。さらに、バルク系の光照射において照射光強度は反応溶液の厚み方向に沿って減衰するため、反応溶液を均一に光照射することがしばしば難しい。これに対し、マイクロチャンネルにおいては、光路長が短いために、反応溶液を均一に光照射することが可能になり、副反応の抑制や光子利用効率の向上が可能になる。また、チャンネル構造を最適化することにより、液/液の二層・三層流(概要の図)の構築や、チャンネル底面に光触媒を担持させることにより、バルク系では難しい液/液、固/液光化学反応系の構築が可能になる。このような利点を最大限に利用することにより、新たな環境調和型の光化学研究を展開することが可能になると予測される。

一方、マイクロチップ光化学の更なる展開には解決すべき問題も多い。まず、マイクロチャンネルチップは市販されているものの、チップを汎用的に利用するには未だ高価である。目的に応じた、多様かつ安価なマイクロチップの量産化が望まれる。さらに、マイクロチャンネルチップ光化学の研究は始まったばかりであり、様々な実験手法の確立も急務である。例えば、マイクロチップ系における光化学反応の量子収率をバルク系と同等な精度で決定する研究は未だ報告されていない。そのためには、マイクロチップ系の分光計測システムの製品化なども必要不可欠である。このような研究手法の基盤整備に基づき、マイクロチャンネルチップによる高付加・高機能材料の光合成や、光化学反応の自動化や連続化を可能にする環境調和型の光マイクロリアクターの開発が望まれる。

参考文献

- 1) 光化学一般:「光化学I」、井上晴夫、高木克彦、佐々木政子、朴鐘震 共著、丸善(1999)
- 2) マイクロチップ一般:「マイクロ化学チップの技術と応用」、化学とマイクロ・ナノシステム研究会 監修、北森武彦、庄子習一、馬場嘉信、藤田博之 編、丸善(2004)

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
安価かつ多様な構造を有するマイクロチャンネルチップの量産化
マイクロ流路光化学反応・計測法の確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
環境調和型光マイクロリアクターの汎用化
高付加・高機能材料の環境調和型マイクロ流路光合成

キーワード

- ・ マイクロチャンネルチップ ・ 光子利用効率 ・ 固/液、液/液光化学反応
- ・ 光化学反応の自動化 ・ 環境調和型光マイクロリアクター

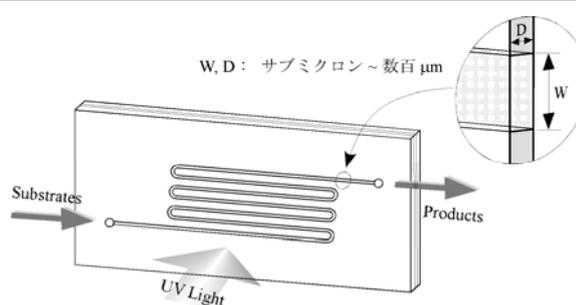
(執筆者: 喜多村昇)

| | |
|----------|-----|
| ディビジョン番号 | 2 |
| ディビジョン名 | 光化学 |

| | |
|-----|-----------------------------------|
| 大項目 | 2. 光化学の応用展開 |
| 中項目 | 2-5. 環境調和光化学 |
| 小項目 | 2-5-4. 微量生産システム(マイクロチャンネルによる物質生産) |

概要 (200字以内)

マイクロチャンネルリアクターを光化学反応に応用すると、環化反応や不斉増感反応の効率、選択性を向上させられることが報告されている。またマイクロ流路内に光触媒を担持した比表面積の極めて大きい反応場を用いれば、有機化合物の酸化、還元、アルキル化が極めて迅速に進行、バッチ反応系とは異なる、新規な反応性が発現することも見出されている。マイクロ光反応場の特性を活かした、実用化を目指した研究が行われている。



典型的な光反応マイクロリアクションシステムのセットアップ

現状と最前線

マイクロリアクター、あるいはマイクロチャンネルリアクターとも呼ばれる、幅数~数百 μm のマイクロ流路を有する微小反応器を物質生産に用いようという試みが活発に行われている。空間の狭さに由来する、以下のような特徴を活かした反応系の開発が進められている。

- 1) 物質の拡散長が短いことによる高速混合
- 2) 反応器の熱容量が小さく、高速熱交換が可能
- 3) 単位体積当たりの表面積(比表面積)が大きい
- 4) レイノルズ数が小さく、乱流の生じない層流支配の流れとなる

これらの特徴を利用した高速かつ高選択性の反応系の構築が期待できることから、将来の化学産業を支える重要な基盤技術の一つと位置づけられ、活発な研究が行われている。

レーザーなどの励起光源とマイクロリアクターを組み合わせ、熱レンズ分光法などによりマイクロ空間の反応をプローブしようとする試みが数多く行われ、成功を収めている。また、このマイクロリアクターの特性を分子の光励起によって引き起こされる化学反応に応用しようという試みもまた成果を上げるようになってきている。

特にマイクロリアクターを光誘起反応に応用する場合、バッチ式マクロ反応容器を用いる場合に比べ以下のような効果が期待できる。

- (5) 溶媒や結晶化した生成物による光子の減衰を抑えられる。
- (6) 光路長が格段に短いため、より高濃度、あるいは懸濁した試料の利用が可能となる。
- (7) 流速の制御により反応時間、光照射時間を精密に制御できる。

- (8) 反応物が系に滞留しないことから、反応中間体、生成物がさらに光子を吸って起きるような副反応を抑制できる。
- (9) 界面、壁面を用いた反応性の向上、新規な反応が期待できる。
- (10) 単色性、短パルス、偏光や微小ビーム径といった光源の特性を用いることにより、リアクター反応場の詳細な制御、解析が可能となる。

そこで光反応に最適化したマイクロリアクターを設計、マイクロリアクター内の化学反応を光により誘起、追跡するシステムを開発、上記のような利点を用いてバッチ式マクロ反応容器に比べ高速で高収率、高選択率の実現を目指した研究が行われている。有機光化学反応の分野では、環化反応や不斉増感反応の効率、選択性が向上することが報告され、これは主として反応物の滞留しないマイクロフロー系としての性質の寄与によるものであることが明らかになってきている。またマイクロ流路内に光触媒を担持した比表面積の極めて大きい反応場を用いれば、有機化合物の酸化、還元が極めて迅速に進行し、1級アミンのアルキル化などでは光触媒微粉末を用いるバッチ反応系とは異なる、新規な反応性が発現することも見出されている。またレイノルズ数の非常に小さいマイクロ流路内に生じる環状流を用いると、光触媒による有機物の酸化、二酸化炭素の還元等の効率を向上させられることが示されている。

個々のマイクロリアクターチップで取り扱える物質量は小さいが、反応のスケールアップは、反応装置を大きくするのではなくマイクロリアクターを並列にする、ランタイムを上げることで達成できる。つまり、工業化の際のスケールアップ技術開発に多くの時間と労力を割く必要がなく、実験室で最適化した技術をナンバリングアップで即実生産に応用できるという一面からも期待が持たれており、マイクロ光反応場の特性を活かした、実用化を目指した研究が行われている。

【文献】

Recent progress on photoreactions in microreactors

Y. Matsushita, T. Ichimura, N. Ohba, S. Kumada, K. Sakeda, T. Suzuki, H. Tanibata, and T. Murata, Pure Appl. Chem., in press.

Photoreactions

T. Ichimura, Y. Matsushita, K. Sakeda, T. Suzuki, in *Microchemical Engineering in Practice*, ed. by T. R. Dietrich, Blackwell Publishing, Oxford, 2007.

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
 - マイクロ空間特有の反応性を示す、新規な合成ルートの開発
 - マイクロ反応系に最適な光照射技術、光源との複合化手法の開発
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ナンバリングアップにより収量を向上させた、実用スケールのプラントの開発

キーワード

マイクロリアクター 光触媒 不斉合成 光環化反応

(執筆者： 市村禎二郎)