

科学技術振興調整費 中核の研究拠点（COE）育成

中間評価報告書

光反応制御・光機能材料

(実施年度 平成9年度～13年度)

平成14年度

COEプロジェクト「光反応制御・光機能材料」
外部評価委員会

独立行政法人産業技術総合研究所

目 次

I. 機関評価委員会の構成メンバー.....	1
II. 所用経費一覧.....	2
III. 課題全体.....	3
1. 研究目標の概要、成果の概要.....	3
2. 研究成果公表等の状況.....	6
3. COE化の推進状況.....	9
COE化対象領域におけるマネジメント.....	9
調整費充当領域研究の状況の概要.....	10
COE化推進の機関への影響.....	10
所管省庁による支援状況.....	10
3年目評価を踏まえた取組.....	10
6年目以降、今後の方針の概要.....	11
4. 機関評価結果<課題全体>.....	12
IV. サブテーマ.....	15
1. 光反応制御領域.....	15
1-1. 光反応機構の研究.....	15
サブテーマ1：光誘起電子移動の理論的研究.....	15
研究目標の概要・成果の概要.....	15
研究成果公表等の状況.....	17
評価結果.....	18
サブテーマ2：光誘起電子移動の実験的研究.....	19
研究目標の概要・成果の概要.....	19
研究成果公表等の状況.....	21
評価結果.....	22
サブテーマ3：レーザー量子反応制御の基盤研究.....	23
研究目標の概要・成果の概要.....	23
研究成果公表等の状況.....	25
評価結果.....	26
1-2. 光エネルギー変換の研究.....	27
サブテーマ4：高性能色素増感太陽電池の研究開発.....	27
研究目標の概要・成果の概要.....	27
研究成果公表等の状況.....	29
評価結果.....	30
サブテーマ5：人工光合成技術の研究開発.....	31

研究目標の概要・成果の概要.....	31
研究成果公表等の状況.....	33
評価結果.....	34
1-3. 光・レーザー反応の研究.....	35
サブテーマ6：レーザー精密プロセスの研究.....	35
研究目標の概要・成果の概要.....	35
研究成果公表等の状況.....	37
評価結果.....	38
サブテーマ7：レーザー利用ナノ材料プロセスの研究.....	39
研究目標の概要・成果の概要.....	39
研究成果公表等の状況.....	41
評価結果.....	42
2. 光機能材料領域.....	43
2-1. 光電子材料の研究.....	43
サブテーマ8：光電子材料の研究.....	43
研究目標の概要・成果の概要.....	43
研究成果公表等の状況.....	45
評価結果.....	46
2-2. 光反応性材料の研究.....	47
サブテーマ9：光反応性材料の研究.....	47
研究目標の概要・成果の概要.....	47
研究成果公表等の状況.....	49
評価結果.....	50
2-3. 光材料計測の研究.....	51
サブテーマ10：光材料計測の研究.....	51
研究目標の概要・成果の概要.....	51
研究成果公表等の状況.....	53
評価結果.....	54

I. COEプロジェクト「光反応制御・光機能材料」外部評価委員会の構成メンバー

委 員	所 属
○ 徳丸克己	筑波大学名誉教授
Frans C. DeSchryver	Professor, Department of Chemistry Katholieke Universiteit Leuven, Belgium
Peter Hackett	Vice-President of Research, National Research Council Canada
Michael Graetzel	Professor, Institute de Chimie Physique II Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, Switzerland
Arthur J. Nozik	Professor, National Renewable Energy Laboratory, U. S. A.
小尾欣一	日本女子大学理学部教授、東京工業大学名誉教授
柳田祥三	大阪大学大学院工学研究科教授
雀部博之	千歳科学技術大学学長
澤田嗣郎	東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

○ 印は委員長を表す。

II. 所用経費一覧表

(1) 研究費の配分一覧 (サブテーマ毎)

研究総括責任者名： 立矢正典 ((独) 産業技術総合研究所 フェロー)

(単位： 千円)

サブテーマ名	サブテーマリーダー	12年度予算	13年度予算	14年度予算
1.光反応機構の研究	中永 泰介	115,469	116,056	5,500
2.光エネルギー変換の研究	荒川 裕則	133,433	107,126	5,500
3.光レーザー反応の研究	新納 弘之	69,704	55,900	2,000
4. 成果の発信		49,537	49,928	23,365
一般管理費		0	32,901	3,447
合 計 額		368,143	361,911	39,812

Ⅲ. 課題全体

1. 研究目標の概要・成果の概要<課題全体>

研究機関名：(独) 産業技術総合研究所

課題名 (研究総括責任者)：光反応制御・光機能材料 (立矢 正典)

【研究目標の概要】

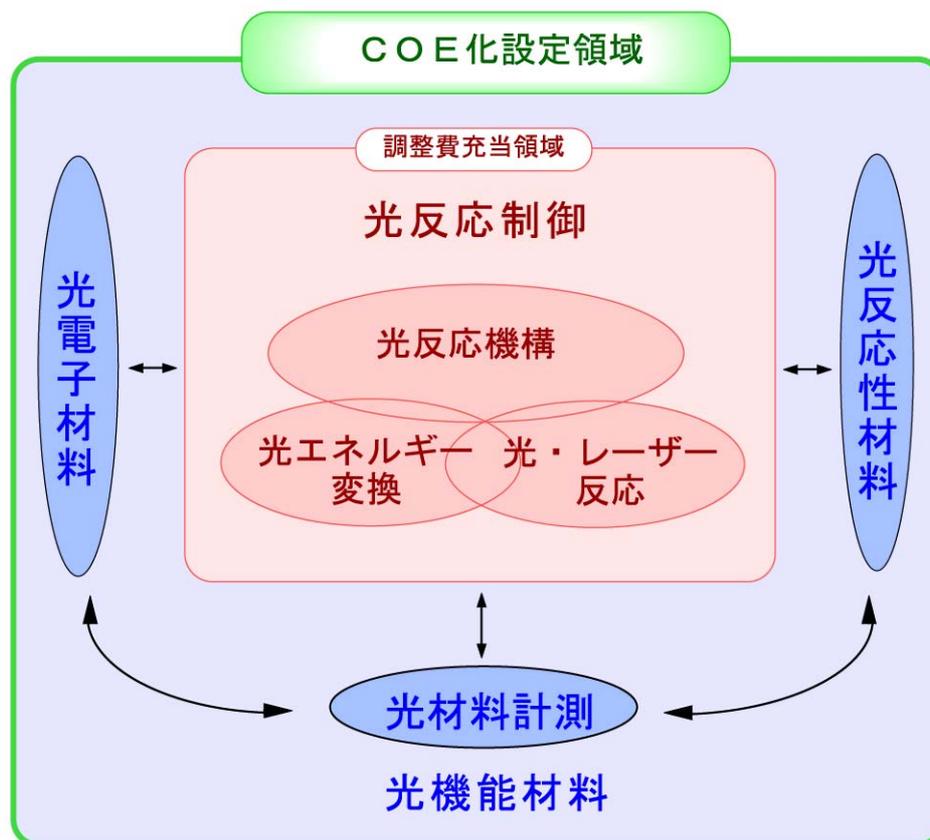
今日人類が直面している一つの大きな問題はエネルギー問題である。人類が持続可能な発展を続けていくためには、石炭・石油等の化石エネルギーに依らないクリーンで安全なエネルギーを安価に確保する技術を確認する必要がある。太陽光エネルギーはそれに該当する唯一のエネルギーであり、植物は光合成によりエネルギー・資源の再生を行ってきた。光合成を人工的に模倣した人工光合成システムの開発こそが、エネルギー問題の究極的な解決策である。

人類が直面しているもう一つの大きな問題は環境問題である。化学産業は人類に大きな貢献をしてきたが、化学反応で産出される副生成物を環境に排出することによって、環境に負荷を与えてきた。この問題を解決するためには、副生成物を産出しない反応プロセスを開発する必要がある。

これら二つの問題を解決するための手段として期待されているのが、光反応制御技術の開発である。人工光合成システムの開発の成否は、太陽光の中の可視部を如何に効率よく吸収してエネルギー変換に利用するかということと、太陽光エネルギーを吸収した後に起こる光誘起電子移動をいかにコントロールするかに掛かっている。一方、最近、レーザーのコヒーレントな性質を利用することによって、レーザーを用いて反応を選択的に起こ素ことが出来ることが理論的に示されている。この原理の発見は、副生成物を産出しない化学プロセスの開発につながるものとして期待されている。

光は反応制御の面だけでなく材料の面でも注目を浴びている。マルチメディア時代の到来とともに、画像などの大容量情報の高速処理・高速伝送の必要性が急速に高まっている。現在のエレクトロニクスに予測される集積度、配線密度、電子輸送密度などの限界を解決する手段として期待されているのが、情報処理媒体として光を用いる光情報処理の実現である。光情報処理の実現のためには、光機能材料の開発が不可欠である。

COE 化対象領域は図 1 に示すように「光反応制御」と「光機能材料」からなる。「光反応制御」が対象領域の核となる研究であり、調整費充当領域である。「光反応制御」はさらに「光反応機構」、「光エネルギー変換」、「光・レーザー反応」という 3 つから構成される。「光反応機構」では、光 (フォトン) と物質との相互作用を原理、現象に立ち返って解明し、それに基づいて光による反応制御の基本原理を開拓する。これを応用して、「光エネルギー変換」では、無尽蔵な太陽光エネルギーを有効利用するために、高効率な人工光合成システムや光合成模倣型太陽電池の開発を行う。また、「光・レーザー反応」では、レーザーを用いて物質を選択的に合成する技術や、材料をナノレベルで微細加工して機能を付与する技術を開発する。「光機能材料」としては、光に対する物質の物理的な応答を利用する「光電子材料」、光に応答して物質が化学変化することを利用する「光反応性材料」を取り上げる。また上記の研究を支えるものとして「光材料計測」に関する研究を行い、光を用いた材料計測技術の高度化を図っていく。



【研究成果の概要】

1. 光反応制御領域

1-1. 光反応機構の研究

均一系及び不均一系での電子移動の機構を実験及び理論の両面から研究した。均一系についてはドナーとアクセプターの距離が非常に短いときには Marcus の理論とは異なる機構で電子移動が起こることを明らかにした。また、光エネルギー変換の研究を基礎的な面からサポートするために、色素増感半導体ナノ微結晶における電子移動を実験及び理論の両面から研究し、色素から半導体への電荷注入及びその逆過程に対して新しい理論を構築した。レーザーによるコヒーレント反応制御は非常に難しい課題であるが、試行錯誤を重ねた結果、高強度レーザーパルス光を用いることで、1光子・2光子の同時吸収でも量子干渉により分解効率が変化することを示すことに成功した。

1-2. 光エネルギー変換の研究

新しい太陽光エネルギー利用技術の開発を目指して、色素増感太陽電池の高性能化の研究を行った。高性能色素、酸化物半導体、レドックス電解質系の探索・設計研究を行ない、世界最高水準の性能をもつ色素増感太陽電池の開発に成功した。また、太陽光による水からの水素製造に関しては、可視光応答が可能な酸化物半導体光触媒系の探索・設計を行い、インジウム・タンタル酸化物にニッケルをドーブした光触媒や、光合成のメカニズムを利用した2段階光触媒法を開発し、世界で初めて可視光による水の完全分解に成功した。前者の成果は Nature に掲載された。

1-3. 光・レーザー反応の研究

溶液中の芳香族分子がレーザーの繰り返し吸収により極度に加熱される現象を発見し、この現象を応用して石英ガラス等の透明光学材料を微細加工する技術を開発した。また、新物質創製や新材料プロセ

スのために重要であるが、生成や観測が困難な反応活性種を高強度紫外光パルスと極低温マトリックス場を用いて生成・捕捉する方法を開発し、それを用いてベンズジイン、ナイトレン等の生成・捕捉に成功した。これらの活性種の発見は基礎化学的にも非常に重要な発見であり、世界的に高く評価されている。

2. 光機能材料領域

2-1. 光電子材料の研究

σ または π 共役有機・高分子材料における分子配向を制御することにより以下のことを実現した。①キャピラリー・フィリング法を用いて液晶性オリゴシランの配向膜の作製技術を開発し、高い電荷移動度を持つ材料を開発した。②摩擦転写法により σ または π 共役高分子の一軸配向膜を作製し、その上に π 共役オリゴマーを真空蒸着することによって、一方向に成長した薄膜結晶を作製し、高い光学的異方性（偏光吸収、PLおよびEL）を示す材料を開発した。③アゾ色素を側鎖基として有する高融点ポリマーを用いて、照射により可逆的に表面レリーフグレーティングが形成できることを示した。

2-2. 光反応性材料の研究

両親媒性アゾベンゼンLB膜は光異性化に伴い、可逆的に形態が変化することを明らかにした。また、アゾベンゼンと色素混合LB膜において、光異性化をトリガーとして色素の会合状態を制御できることを示した。さらに、脂質二分子膜のイオン透過性や、ミセル状集合体への物質の取り込み・放出を光で制御することが出来ることを示した。

2-3. 光材料計測の研究

ITOや石英ガラス薄板を導波路に用いた光スラブ導波路分光により、固液界面における吸着現象や電気化学反応等をその場で秒レベルの高速で測定する技術を開発した。また、シンクロトロン放射光を用いた波長可変X線光電子分光法（XPS）を用いて、酸化層の厚さを制御した試料について、低エネルギー電子の有効減衰長を精密測定することにより、非破壊的に深さ方向分析をする技術を開発した。さらに、独自に開発した高圧下における赤外振動測定技術を用いて、高圧下における氷中のプロトン拡散の測定に成功した。この研究成果は **Science** に掲載された。

2. 研究成果公表等の状況<課題全体>

研究機関名：(独) 産業技術総合研究所

課題名 (研究総括責任者)：光反応制御・光機能材料 (立矢 正典)

【研究成果発表等】

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	41件	35件	331件	407件
国際	214件	9件	280件	503件
合計	255件	44件	611件	910件

【特許等出願等】

67件 (うち国内 42件、国外25件)

【受賞等】

6件 (うち国内 5件、国外 1件)

【主要雑誌への研究成果発表】

Journal 名	I F 値	光反 応機 構の 研究	光エ ネル ギー 変換 の研 究	光・レ ーザ ー反 応の 研究	光電 子材 料の 研究	光反 応性 材料 の研 究	光材 料計 測の 研究	合計
Nature	25.814		1					1
Science	23.812						1	1
Chem Rev	20.036		1					1
Angrew. Chem. Int. Ed	8.547				1			1
J Am Chem Soc	6.025	1						1
Adv. Mater	5.522				3			3
Biophys J	4.462	2						2
Appl. Phys. Lett.	3.906				2			2
Macromolecule	3.697				1			1
Chem. Commun.	6.695		3	2		1		6
Chem. Mater	3.580		1		2			3
J. Phys. Chem. B	3.386	3	2	1	2	1		9
J. Chem. Phys.	3.301	10						10
Phys. Rev. B	3.065	1			1		1	3
Langmuir	3.045	1	1		1	1		4

Liq. Cryst.	3. 045				2			2
J. Catal.	3. 030						1	1
New. J. Chem.	3. 009		2					2
Opt. Lett.	2. 989						1	1
J. Comput. Chem.	2. 900			1				1
J. Phys. Chem.A	2. 754	2		1		1	1	5
Inorg. Chem.	2. 712		1					1
Tetrahedron Lett.	2. 558		1					1
J. Chromatography A	2. 551					1		1
J. Chem. Soc.Dalton T	2. 502		2					2
Adv. Colloid Interfac.	2. 500	1				1		2
Chem. Phys. Lett.	2. 379	5	4		1			10
J Appl Phys	2. 364				2			2
Tetrahedron	2. 356					1		1
Biochem.Biophys.Acta	2. 324					1		1
J. Appl. Phys.	2. 180			2				2
主要雑誌小計		26	19	7	18	8	5	83
発表論文合計		55	69	50	62	36	27	299

IF 値は 2000 年版

【シンポジウム等の開催状況】（主催したシンポジウム等の年次別開催テーマ等）

年次	開催テーマ名	概要	開催日数	参加人数の累計	
					うち 外国
12	4 th NIMC International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM2001)	産総研のCOE化対象領域の研究成果の発信と光反応および材料に関する討論と研究交流を目的とするシンポジウムで、国内および国外の著名な研究者の招待講演 24 件とポスター発表 97 件が行われた。	3 日	276 名	46 名

13	産総研・光技術研究センター 第 1 回研究発表講演会－21 世紀をひらく光反応制御技術－	新たに発足した産総研の光反応制御研究センターの目的と研究成果の紹介のために、招待講演 2 件、職員による成果発表 2 件からなる講演会を開催した。	1 日	124 名	4 名
13	5 th AIST International Symposium on Photoreaction Control and Photofunctional Materials (PCPM2002)	産総研の C O E 化対象領域の研究成果の発信と光反応および材料に関する討論と研究交流を目的とするシンポジウムで、国内および国外の著名な研究者の招待講演 23 件とポスター発表 105 件が行われた。	3 日	252 名	36 名

3. COE 化の推進状況<課題全体>

研究機関名：(独) 産業技術総合研究所

課題名 (研究総括責任者)：光反応制御・光機能材料 (立矢正典)

【COE化対象領域における研究マネジメントの概要】

ア 優秀な人材の育成・確保 (任期付任用の状況等)

研究職員の採用に関しては、公募により優秀な人材を任期付でCOE化対象領域に重点的に採用している。また、振興調整費及び各種フェローシップ制度を活用して、非常に多数のポスドクを海外及び国内から受け入れている。さらに、連携大学院制度を活用して、国立大や私立大から多くの大学院生を受け入れ、研究指導を行い優秀な人材の育成に貢献している。

イ 優れた研究基盤の整備

研究に必要な不可欠であるが、通常の研究費では手が届かない高額の研究機器を整備し、研究に有効に活用して、世界的レベルの成果を生みだしている。機器の効率的運用と研究の有機的連携に必要な研究スペースの確保のために、「光反応制御実験棟」の建設を計画していたが、まだ実現していない。一方、産総研の発足により、所内の研究スペースの配分・使用の方法が合理化・弾力化され、光反応制御領域の研究スペースもある程度集中化することが出来た。

ウ 開放性と流動性の確保

職員の採用はすべて公募により行い、広く人材を求めている。COE化対象領域には現在2名の外国人職員が配置されている。また、振興調整費や各種フェローシップ制度、連携大学院制度等によって外部から多数の研究者を受け入れている。多様な国、機関からのポスドク、大学院生、客員研究員が入れ代わり立ち代わり研究に参画し、研究を活性化している。また、海外の関連する大学、研究所と協定を結び、研究協力や研究者の交換を積極的に行っている。

エ 研究評価機能の充実

COE化対象領域の研究に関して、研究成果及び研究運営を評価してもらうためにCOE評価委員会を設置している。第1回委員会は平成11年8月に開催した。評価結果は研究計画及び研究体制の改善に反映させた。第2回委員会は本年8月開催した。評価結果については「Ⅲ. 4. 機関評価結果<課題全体>」及び「Ⅳ. サブテーマ」のサブテーマ毎の評価結果を参照。産総研の発足に伴い、研究部に代わる研究ユニットとして研究センターと研究部門が設置された。研究ユニットの評価は、研究ユニット毎に選ばれた数名の外部研究者によって行われ、評価結果は研究ユニットへの研究費及び業績手当の配分に反映される。また、新しい個人評価システムをスタートさせた。各研究者は年度の始めに研究計画を、年度の終わりに自己評価表を提出し、上司はそれに基づいて評価を行う。評価結果は業績手当に反映される。

オ 研究運営の弾力化

調整費充当領域である光反応制御領域の研究従事者は当初7つの研究部に跨っていた。研究を効率的に推進するために、平成10年度から、所の他の組織から独立したCOE特別研究室を設置した。産総

研の発足に伴い、COE特別研究室は光反応制御研究センターに発展的に移行した。研究センターではセンター長に大幅な権限が与えられている。独立行政法人化に伴って、研究所の予算の約8割を占める運営費交付金の使途が、人件費を除いて原則自由化された。各研究者は配分された運営費交付金の使途を、研究が最も効率的に進むように、各自の裁量で決定できるようになった。また、定員制度がなくなり、職員の雇用数は人件費の枠内で研究所の裁量で決定できるようになった。

カ 研究成果の発信

研究成果発信の状況については「Ⅲ. 2. 研究成果公表等の状況」の通り。また、毎年度、COE化対象領域のすべての発表論文を集めて成果報告書を発行している。

【調整費充当領域研究の状況の概要】

(COE化対象領域における調整費充当領域研究の位置付け等)

(1) COE化対象領域「光反応制御・光機能材料」の中で、調整費充当領域「光反応制御」は対象領域の核となる研究なので調整費充当領域に設定している。産総研の発足に伴い光機能材料領域の研究はいくつかの研究ユニットに分散してしまっていたが、光反応制御領域の研究は一体として光反応制御研究センターに移行し、対象領域の核としての役割を継続している。

(2) 調整費充当領域「光反応制御」と自己努力領域「光機能材料」との関係については、調整費充当領域が核となって連携した研究を進めている。例えば「光反応機構」では、「光電子材料」と連携して非線形光学材料における超高速光学過程をフェムト秒分光法を用いて解析し、非線形光学材料の研究開発に大きく貢献している。

【COE化推進の機関への影響】

(1) COEプロジェクトが研究所の他の研究活動を引っ張る形で研究所のレベルアップや活性化に貢献した。プロジェクト開始以降、研究所全体の発表論文数、招待講演数、受賞数、競争的研究資金獲得数は着実に増加している。

(2) 調整費充当領域である光反応制御領域の研究を効率的に推進するために、平成10年度から、COE特別研究室を設置した。このCOE特別研究室が有効に働いたので、産総研の組織を設計する際に、このCOE特別研究室は研究センターのモデルとなった。

(3) COE育成研究に配分される振興調整費は、弾力的な使用が可能で、ポストクの雇用にも使用できる。研究費をポストクの雇用にも使用出来るということは研究の推進に非常に効果的であった。この経験を踏まえて、産総研では、研究者に配分された運営費交付金は、ポストクの雇用を含めて、研究者の裁量で使えるようにした。

【所管省庁による支援状況】

独立行政法人化する前は所管省庁から、基盤整備、プロジェクト体制支援、プロジェクト予算支援、スタッフ確保、事務支援について支援を受けた。独立行政法人化後は、研究所の管理運営は基本的には全面的に研究所に委ねられている。

【3年目評価を踏まえた取り組み】

(1) 3年目評価では、各サブテーマ内での更なる討論と各サブテーマ間での更なる連携を行うようにという助言を受けた。各サブテーマ内での討論の機会を増やし、より密度の高い議論を行い、研究の質を高めることに努力している。サブテーマ間の連携については、例えば「光反応機構」では、「光エネルギー変換」と連携して色素増感半導体における電子移動過程を理論的及び実験的に研究し、大きな成果を上げている。

(2) 光反応制御実験棟の建設については、プロジェクトメンバーの連携による相乗効果の一層の促進のため早期に建設するようという助言を受けた。しかし、まだ実現していない。一方、産総研の発足により、所内の研究スペースの配分・使用の方法が合理化・弾力化され、光反応制御領域の研究スペースもある程度集中化することが出来た。

(3) 海外からの優秀な研究者の確保のための戦略については、国際シンポジウムの開催等によって、産総研のこの分野における存在感を世界レベルで向上させるとともに、海外の研究グループとの交流を密にし、それによって優秀な研究者を確保することに努めている。

【6年目以降、今後の方針の概要】

(1) 色素増感太陽電池の分野では、応用、基礎及び理論を含んだ、総合力で世界トップクラスのグループを形成することが出来た。今後はレーザーアブレーションの分野でも応用のみならず、基礎を含んだ、総合力で世界トップクラスのグループを形成していきたいと考えている。

(2) このプロジェクトは平成9年度に物質研を「光反応制御・光機能材料」の分野で世界の中核的研究拠点にするという目標でスタートした。その後物質研が産総研に統合され、このプロジェクトの目標は、産総研をこの分野の中核的研究拠点にすることに変容した。統合により、光機能材料分野の研究者の数は物質研時代に比べて大幅に増加した。増加した研究者を含めて、産総研を「光反応制御・光機能材料」のCOEにしていくことが今後の課題である。

4. 機関評価結果<課題全体>

研究機関名：(独) 産業技術総合研究所

課題名 (研究総括責任者)：光反応制御・光機能材料 (立矢 正典)

1. COE化対象領域における研究マネジメントについて

評価：a COE化を進める上で、良好な研究環境が整備されており、その取り組みは極めて高く評価される。

COE化を進めるため、優れた運営のもとに、研究者の所属する組織の工業技術院物質工学工業技術研究所から独立行政法人産業技術総合研究所への改組という条件の下でも、ア〜カの諸項目について概して良好な研究環境が整備されてきており、その運営は高く評価される。3年前の中間評価の際に要望された異なるグループ間での共同研究が目ざましく進展し、顕著な成果を挙げていることも特筆される。

人材の育成・確保に関しては、今回の評価委員会においても、リーダークラスの研究者のみならず、中堅ないし若手研究者の活躍が着目され、実験室の見学等を通して、委員に注目された人々も少なくなかった。さらに、本研究開始後とくに5年の間に有能な人材が流動的な任期で採用され、また博士研究員も海外からも含めて数多く採用され、彼らの挙げた研究成果の中には高い国際的評価を得たものも多く、また本研究に従事したあとで、適切な場へ移動している人々が少なくない。

研究基盤の整備に関しては、実験装置はかなり順調に設置され、また研究所内の測定装置も有効に利用できている。また海外とは、協同研究、優れた研究者の招聘をすすめ、また成果を発表するために開催される国際シンポジウム(PCPM)には高い関心が寄せられている。研究成果はかなりの高さのimpact factorをもつ論文誌に発表され、また適時引用され、また国内外での会議において発表されている。

本研究の評価については、海外からの委員が約半数を構成する本評価委員会が、3年目の中間評価に続き、今回の6年目の評価を行っている次第である。また、研究所内においても、研究者個人の評価が行われている。

2. COE化対象領域における研究成果について (世界レベルと比較した水準に基づき評価)

評価：a 世界でトップレベルの極めて優れた成果が得られている。

国際的に高い評価の雑誌等に研究成果が発表され、また特許も国内外に申請されており、全体としてレベルの高い成果を達成している。なかでも、電子移動の基礎、色素増感太陽電池に関する電池そのものの研究とその増感、再結合過程の高速分光による研究、新しい光触媒の研究、さらに有機フォトニクス材料の研究等は、それぞれ世界における活発なセンターの一つとして認識されている。また海外では、レーザーアブレーションなど本研究が発信した研究成果を追試し、それに関連した研究に参加している研究者も少なくない。

3. COE化対象領域における調整費充当研究の位置付け

評価：a 調整費充当研究が核となって連携が図られており極めて高く評価される。

COE調整費充当領域内での各研究グループ間の共同研究が軌道に乗ってきており、とくに色素増感太陽電池に関する研究が一つの共同のターゲットとして、共同研究の実が発揮されつつある。非充当

領域は、産総研としての改組に伴い、組織として離れて行かざるを得なかったが、非充当領域のフォトニック材料、光反応材料の分野は充当領域の基礎的研究の分野との間で接点が多く、今後も一層の協同研究による相乗効果を期待したい。調整費充当研究が核となって連携が図られており極めて高く評価される。

4. COE 化推進の機関への影響

評価：a 物質研の時代：機関全体の活性化につながっており、極めて高く評価できる。

産総研への影響については、発足後まだ1年余であり、評価するのが難しいが、機関の活性化につながると期待される。物質工学工業技術研究所において多くの異なる部や課に分散していた研究者がCOEプログラムにより光反応制御という一つの研究費充当領域に属し、また非充当領域の研究者も参加して、共同して研究したことは、この領域の研究の進展に多大の貢献をし、その結果、これらの研究活動が研究所の活力の増進に貢献した功績は大きい。また、本研究にはナノテクノロジーに関連して注目されるものが数多く、産総研に与える効果も期待される。

5. 所管省庁の指導・支援の状況

評価：b 所管省庁に期待された取り組みが行われた。

2000年度までは通商産業省工業技術院物質工学工業技術研究所が、実験棟の建設は別として、財政的にまた運営的にも強力にサポートしていた。今後は、産総研によるCOEプログラムの支援を期待したい。なお、評価委員会では、このほか大学院修了者については、その採用が前年の秋頃には決まるような予算措置が望まれた。

6. 3年目評価の結果の反映状況

評価：a 実験棟の建設を除き、適切に反映しており、極めて高く評価される。

3年目の中間評価の結果は、実験棟の建設以外は、概ねよく反映されている。その際に期待した分野間の協同は、各分野の立ち上げとともに、実を結んできており、とくに色素増感電池の研究において、色素増感による電子注入とそれに続く電荷再結合の機構についての実験的及び理論的研究において顕著である。また、前回に指摘したナノサイエンスとの連携も、それに関連した成果が得られている。またCOE研究のPRの提言も、現在の産総研のホームページを通して具体化されてきている。

7. 後半5年間の取り組み方針

評価：a 極めて意欲的な取り組み方針であり極めて高く評価される

本評価委員会は、本研究はこの5年間で非常に高い実績を挙げ、その成果を国際的に発信し、国際的にも一つの研究の拠点として着目されているので、今後一層の資金を得て研究を進展させ、国際的なCOEとして活躍するべく、さらなる進展を行うことを強く期待したい。とりわけ、色素増感太陽電池の研究は、電池、現象の高速分光と理論の三つのグループが協同し、世界的にも強力な拠点を形成している。

8. 全体的講評

評価委員会で論じられた課題を以下に記すが、その一つは、この研究が研究開始当初の趣旨のように

基礎研究の指向を続けるのか、あるいはその後の社会的情勢やそれに伴う研究費配分の状況の変化の下で、ある戦略的目的を指向した研究を進めるのかという課題である。すなわち、本 COE の当初の目的と骨組は維持しつつも、研究の戦略を更新し、研究プログラムの再編を考える必要はないかという課題である。委員の何人かからは、本研究の中の活発な研究を集積させ、ある目的を指向する方が、研究の運営にもまた研究費の獲得にもより円滑になるとことが指摘された。もちろん研究機関における目的指向研究は、それを支える裾野にあたるべき基礎的な研究があって初めて特有の実りをもたらすので、基礎研究の意義を相互に理解し、その推進も図らないと、特徴のある研究を進め難いこと（すなわち基礎分野の切り捨てを避けるべきこと）も指摘された。すなわち、多様性のもつ長所を活用しながら、重点化によるさらなる活力の増強をどのように図るかが課題といえよう。

とくに、国際的に競争の厳しい現状において、研究の効率を向上し、研究の時間を短縮することが望まれる。研究分野間で相互に討議し、研究のターゲットを明確にする必要性もあろう。

ところで、研究を進展させるには、もっとも重要なことの一つは、優れた博士研究員の参加である。また各研究グループには少なくとも博士研究員を含めて5名を必要とすべきことが指摘された。したがって、そのための中期の予算的な見通しを立てることが不可欠である。博士研究員終了者の行き先の資料の整備も有用である。さらに、研究費の獲得に関しては、大学と同様、研究者各人が揃って申請することが必須である。

また、各分野間の協同研究はかなり実を結んでいるが、各分野間またとくに実験と理論との協同を一層促進することが本研究組織の中のみでなく、産総研として、また全国レベルで望まれることも指摘された。

研究の国際評価に関しては、しばしば論文を掲載する雑誌の **impact factor** と論文の引用度が尺度として利用される。とくに海外の委員からは、今回この課題が指摘されたが、引用件数の議論には、発表後ある年月を要することの考慮も必要であろう。また、雑誌の **impact factor** は重要な指標ではあるが、それを重視しすぎると、前回の評価の際にも触れたように、我が国発の論文誌の地位を向上させ難いというらみもある。

特許に関しては、基本的な特許の取得が望まれるので、そのための研究発表の促進とともに、知的所有権を十分に保護する手だてが重要となることは言うまでもない。

なお、本研究と関連のある課題は、国内外の大学や研究機関においても研究されているので、COE としては、それらを集積させたネットワークの形成も期待される。

最後に、我が国の地理的ハンディはあるものの、各国から研究者が参集するよう、常時の、またタイミングのよいPR活動が必要であろう。PRは顕著な成果を分かりやすい形で提供し、新聞や雑誌での紹介のコピー、引用度の高い研究の紹介など、ポジティブなものを前面に出して広い形での魅力的な広報活動を期待したい。

本評価委員会としては、この研究が、本委員会の意見を参考として、今後一層の発展を図り、世界のCOE として輝くことを期待してやまない。

IV. サブテーマ

1. 光反応制御領域

1-1. 光反応機構の研究

<サブテーマ1>研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の理論的研究（立矢 正典）

【研究目標の概要】

光エネルギー変換では、光吸収の後、電荷分離を効率よく起こし、かつ分離した電荷の再結合を抑制することが極めて重要である。本課題では、電子移動の速度を支配する因子を明らかにし、電子移動の速度や収率を制御する方法を理論的に研究する。3年目までに、液体中での電子移動について、速度と、ドナー・アクセプター間距離や溶媒の極性、自由エネルギー変化等の物理的因子との関係を明らかにし、マーカスの理論の一般化を行った。また、光合成反応中心における電子移動について、2次元自由エネルギー曲面を初めて導入し、逐次的反応機構に対して超交換機構の方が重要であることを示した。4年目以降、外部電場によって電子移動の速度や収率を制御することを目的として、電子移動に対する外部電場の効果を理論的に研究する。この結果を踏まえて、電子写真の性能向上に寄与するために、電子写真の分野で重要な、ドーパされたポリマー中における電荷輸送過程について研究する。また、色素増感太陽電池の性能向上のために、色素増感半導体ナノ微結晶における電子移動について理論的に研究する。上で述べた色素増感半導体ナノ微粒子やドーパされたポリマー中では、界面や不規則系での電子移動が重要であり、このような複雑系における電子移動過程の解明は非常に挑戦的な課題である。

【研究成果の概要】

マーカスの理論によれば、電子移動の速度は反応の自由エネルギー変化に依存する。電子移動によって反応分子の電荷は変化するので、反応の自由エネルギー変化は外部電場によって変化する。従って電子移動の速度も外部電場の影響を受ける。励起ドナーからアクセプターへ電子移動が起こると、励起ドナーの発光は減少する。この系に外部電場を印加すると、電子移動の速度が変化するので、励起ドナーの発光強度も変化する。ポリマー中における励起ドナーからアクセプターへの電子移動に対する外部電場の効果について理論的に研究し、励起ドナーからの発光が外部電場によってどのように変化するかを調べた。ポリマー中にドナーとアクセプターがそれぞれランダムに分布している場合、及びスペーサーで繋がれてその距離が固定されたドナーとアクセプターの対がポリマー中に溶けている場合を考えた。どちらの場合も、外部電場による定常状態発光強度の変化は電場強度が小さいときには、電場強度の2乗に比例することを示した。ドナーとアクセプターがスペーサーで繋がれてその距離が固定されている場合には、ドナー・アクセプター間の距離及び自由エネルギー変化の値に依存して、発光強度は増加したり減少したりすることを明らかにした。これらの結果は実験と良く一致する。

また、ドーパされたポリマー中における電荷の移動度に対して新しい理論を提出し、移動度に対する外部電場の効果をほぼ定量的に説明することに成功した。この系での電荷移動度は、低電場領域ではGillの経験則に従って電場強度とともに増加し、高電場領域では電場強度とともに減少する。上の結果を説明するために次のようなモデルを考えた。電荷はサイト間をホップして移動する。ドーパされた分

子の双極子はホッピングサイトに静電ポテンシャルをつくる。サイト間の電荷移動の速度はサイト間の静電ポテンシャルの差に依存する。サイト間の電荷移動の速度に対して、液体中の電荷移動に対して確立しているマーカスの式を用いて電荷の移動度を計算し、Gill の経験則および高電場領域での移動度の減少を統一的に説明した。高電場領域での移動度の減少はマーカスの逆転領域によって説明できる。

さらに、色素増感太陽電池における電荷再結合過程に対して新しいモデルを提案し、再結合速度に対する励起光強度や印加電圧の影響を解明することに基本的に成功した。光誘起電荷分離により色素から半導体ナノ微粒子内に注入された電子と色素カチオンとの再結合過程はピコ秒からミリ秒までの広い時間領域にわたって起こり、その動力学は非指数関数的である。再結合速度は励起光強度に依存する。また外部電場の印加によって半導体ナノ微粒子内に注入された暗電子の濃度を変化させると、再結合速度も変化する。再結合過程が広い時間領域にわたって起こるのは、注入された電子がトラップに捕捉されており、トラップの深さが分布しているためであると考えられる。上の結果を説明するために次のようなモデルを考えた。トラップは半導体ナノ微粒子の表面に分布している。トラップの深さの分布は指数関数的で、電子がトラップから脱する速度定数はトラップの深さを活性化エネルギーとするアーレニウス型の式で表される。電子はトラップを脱した後、ナノ微粒子の伝導体内を拡散して、ナノ微粒子の表面で再び別のトラップに捕捉されるか、あるいは色素カチオンと再結合する。上の過程の結果として、いろいろの深さのトラップに捕捉されている電子の分布は時間とともに変化する。電子の分布を時間の関数として計算し、それに基づいて電子との再結合による色素カチオン濃度の減衰曲線を求めた。図1に示すように理論は実験データを良く再現する。また、同じモデルを用いて再結合速度に対する外部電場の影響も説明できることを示した。

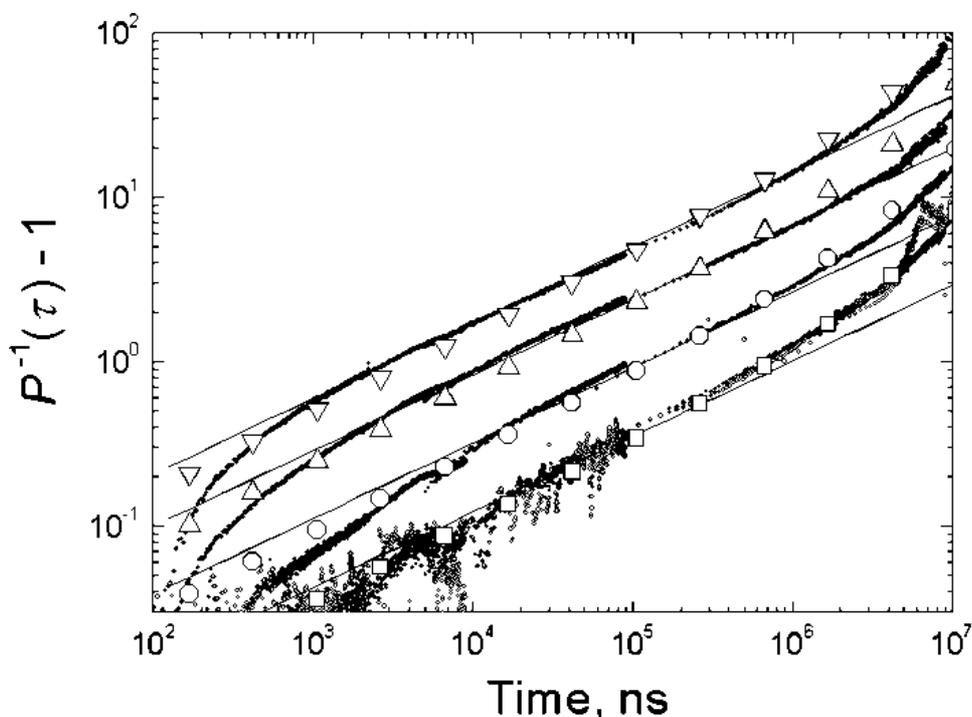


図1. 電荷再結合速度に対する励起光強度の影響。 $P(\tau)$ は半導体微粒子上に吸着された色素カチオンの生存確率を表す。異なる曲線は異なる励起光強度に対応する。点線は実験結果、 \square 、 \circ 、 \triangle 、 ∇ は対応する理論結果を表す。

＜サブテーマ1＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の理論的研究（立矢 正典）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	3 件	0 件	2 6 件	2 9 件
国際	2 1 件	2 件	3 3 件	5 6 件
合計	2 4 件	2 件	5 9 件	8 5 件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

T. Nishioka, T. Arimura, Y. Suga, S. Murata, M. Tachiya, M. Goto: "Synthesis and crystal structure of a calix[4]arene-based dual boron-dipyrin system", Bull. Chem. Soc. Jpn., 74, 2435-2436 (2001)

計 3 件

2) 国際誌

M. Hilczer, S. Traytak, M. Tachiya: "Electric field effects on fluorescence quenching due to electron transfer", J. Chem. Phys., 115, 11249-11253 (2001)

計 2 1 件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌 なし

2) 国際誌

A.V. Barzykin, P. A. Frantsuzov, 関和彦, 立矢正典: "Solvent effects in nonadiabatic electron-transfer reactions " Adv. Chem. Phys., 123, 511-616 (2002)

計 2 件

2. 特許出願等 なし

3. 受賞等 なし

＜サブテーマ1＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の理論的研究（立矢 正典）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

本研究は光反応制御においてきわめて重要な課題の一つである光誘起電子移動について理論的解析を行い、国際的に高い水準の研究を発信している。色素増感太陽電池において半導体として酸化チタンが利用される理由の一つは、増感剤の励起状態から酸化チタンのナノ結晶への電子注入に続くナノ結晶表面における電荷再結合が比較的ゆっくり進行することによるが、本研究ではその機構について深い理論的検討を進めて、半導体ナノ結晶中における電子の random walk に基づく多段トラッピングモデル (multiple trapping model) を提案し、これにより表面における電荷再結合までにある時間を要することを示し、この現象の本性を把握できる概念を示した。

また、高分子等の固体中における電荷の移動に対する電場の効果は、実用されている有機光電材料の挙動とも関連して重要である。本研究では、たとえば、高分子中にドープした電子供与体と受容体間の分子内および分子間光誘起電子移動に伴って放出される蛍光に対する電場の効果を理論的に解明し、蛍光は電場の作用により消光されるのみでなく、条件により促進されるという実験事実に対応する結果を示した。

評価委員会では、この研究における理論的モデルがきわめて深い洞察に基づくものであり、このグループが電子移動の理論に関して、国際的に高い水準の拠点であることが評価された。また色素増感太陽電池の性能の向上に関連して、酸化チタン表面のカチオン種の役割等の理論的検討の展開が希望された。今後さらに実験研究者らとの間で、把握しやすい形での一層のコミュニケーションの展開が期待される。

＜サブテーマ2＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の実験的研究（村田 重夫）

【研究目標の概要】

植物の光合成や人工の光合成系で重要な役割を果たす電子移動の基本的な性質を、ナノ秒からフェムト秒の高速分光法を用いて調べる。どのような因子が電子移動を支配しているかという観点から、溶液中での反応速度に対する距離の影響、色素増感太陽電池に使用される色素吸着半導体微粒子膜系での電子移動などを研究する。また、電子移動反応の制御された超分子を設計・合成し、その性質を調べる。これらの研究を通じて電子移動の機構を調べ、光エネルギー変換系設計の指針を得ることを目的とする。

【研究成果の概要】

1. 電子移動速度に対する距離の効果

シアノアントラセンの蛍光がアニリン誘導体により消光された場合、その減衰をフェムト秒の分解能を持つアップコンバージョン法で測定すると、2成分の減衰が見られる。遅いほうの成分はマーカス型電子移動に基づく消光によるものである。速い方の成分の強度は消光物質濃度とともに増加する。9-シアノアントラセンをN,N-ジメチルアニリンに溶かした場合、速い成分だけが見られ、その寿命は約210 fsで、電子移動が極めて速いことを示している。またこれは長波長部にあるエキシプレックス蛍光の立ち上がり時間にほぼ等しい。このことから速い蛍光消光によりエキシプレックスが生成することがわかる。他の数種のドナー(D)-アクセプター(A)対の場合も速い成分の寿命はほぼ200 fsで、電子移動反応の ΔG には関係なくほぼ一定である。この結果はこれが新しいタイプの電子移動であることを示している。この電子移動は近距離で強く相互作用しているDとAの間で起こるものと考えられる。近距離ではDとAの間の相互作用は十分強いためDA状態とD+A状態は混じり合う。この場合電子移動 $D+A \rightarrow D^+ + A^-$ は断熱反応となり、その速度は極めて速く、また反応の ΔG には関係なくほぼ一定となる。上記の速い蛍光消光はこのような断熱的超高速電子移動によるものであることを明らかにした。

カリックスアレーンの2種類のコンフォーマー（コーン体と1,3-オルタネート体）をインターフェースとして、DとAの空間的配置を精密に制御することができる。このような超分子を設計し、それらを合成した。1,3-オルタネート体の場合はDであるZnポルフィリンとAであるイミンとの間の距離は短いですが、コーン体を用いた場合は長くなる。ただしどちらの場合もDとAを隔てる結合の数は同じである。過渡吸収測定により1,3-オルタネート体の場合のみDからAへの光誘起電子移動が起こることが明らかになり、その正方向、逆方向の速度を決定した。この結果はこの超分子で電子移動がスルースペース経路で起こっていることを示している。このことは他のほとんどの超分子で、電子移動がスルーボンド経路で起こることと対照的である。なお、電子移動反応は、DとAの間のファンデルワールス半径の2倍の距離（約5Å）をスルースペース経路で高速に進行することが判明した。

2. 半導体ナノ微粒子上に吸着された色素からの電子注入

半導体ナノ微粒子上に吸着された色素を光励起すると、色素から半導体に電子注入が起こる。このプロセスは色素増感太陽電池の初期過程として重要である。この過程は注入により生成した色素アニオン

あるいは注入された伝導電子の吸収を測定することにより研究することができる。それに必要な高感度近赤外過渡吸収分光装置を作製し、それを用いて種々の色素から半導体 ZnO への電子注入により生成した伝導電子の近赤外過渡吸収を測定した。この吸収の強度は長波長側ほど強く、バンド内遷移であることと符合する。この吸収の強度から電子注入の効率 Φ_{rel} を決定した。電子注入の自由エネルギー変化を ΔG とすると、 Φ_{rel} は $-\Delta G = -0.2$ eV 付近から増加し始め、 $-\Delta G = 0.2$ eV よりプラス側ではほぼ一定となる。すなわち注入が効率よく起こるためには $-\Delta G$ が0.2 eV以上であることが必要である。また、 Φ_{rel} と $-\Delta G$ の上記の関係は現在提唱されている簡単な理論では説明できないが、電子移動速度が半導体表面の不均一性により影響を受けることを考慮すれば説明できる。

以上はナノ秒領域の過渡吸収による研究であるが、フェムト秒領域での研究も行った。ZnOに色素を吸着させた系で、励起5ピコ秒後の過渡吸収スペクトルには、色素のアニオンとも注入された伝導電子とも異なる吸収が現れる。この吸収は非指数関数的に減衰するが、その速度は伝導電子の立ち上がり速度とほぼ等しい。これはこの吸収が伝導電子を与える中間体の吸収であることを示している。すなわちZnO系では電子注入は2段階で起こる。第1段の中間体の生成は100フェムト秒以下で極めて速いが、中間体から伝導電子が生成する過程はそれよりかなり遅く、1~100ピコ秒かかる。これを図1に示した。中間体としては例えばエキシプレックスのようなものが考えられる。同様な吸収はSnO₂, In₂O₃でも観測された。

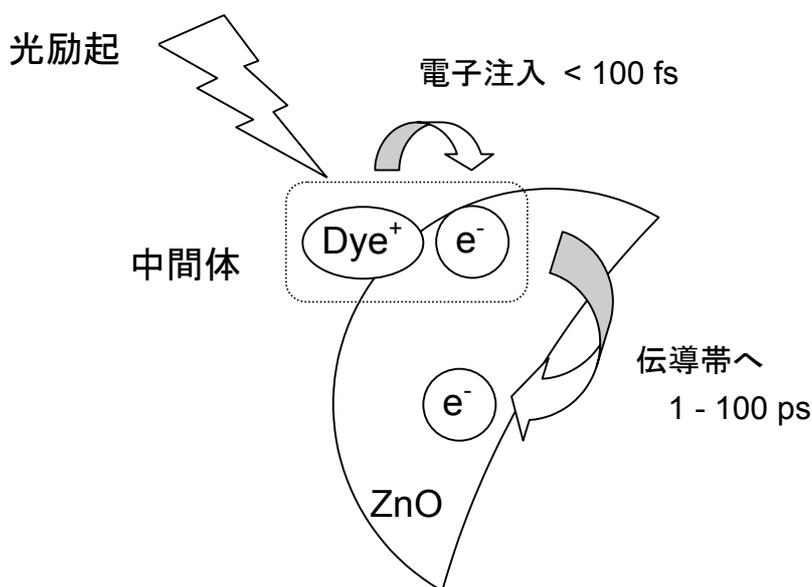


図1 段階的電子注入

＜サブテーマ2＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の実験的研究（村田 重夫）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	4件	3件	29件	36件
国際	12件	0件	18件	30件
合計	16件	3件	47件	66件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌（国内英文誌を含む）

須賀康裕，有村隆志，井手誠二，杉原秀樹，村田重夫，立矢正典：“Synthesis and characterization of a porphyrin dimer having a 2,6- diacylpyridyl group as a spacer between two porphyrin units”、J. Oleo Sci. 50、165～172 (2001)

計4件

2) 国外誌

岩井伸一郎，村田重夫，加藤隆二，立矢正典，菊池公一，高橋康丈：“Ultrafast charge separation and exciplex formation induced by strong interaction between electron donor and acceptor at short distances”、J. Chem. Phys.、112、7111-7117 (2000)

計12件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌（国内英文誌を含む）

須賀康裕、有村隆志：「非共有結合型光誘起電子移動研究の新展開」、日本油化学会誌、49、893-904 (2000)

計3件

2) 国際誌

なし

2. 特許出願等

2000年10月31日、「5-ホルミル-17-ニトロカリックス[4]アレン誘導体及びその製法」、有村隆志、井手誠二、杉原秀樹、村田重夫、特願 2000-332830

計5件

3. 受賞等 なし

＜サブテーマ2＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光誘起電子移動の実験的研究（村田 重夫）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

本研究は速やかに進行する光誘起電子移動について高速分光法により実験的研究を行い、国際的に注目される結果を発信している。

光誘起電子移動は多くの場合非断熱的に進行するが、溶液系でも電子供与体と受容体が接近して存在しうる場合には、断熱的に電子移動が進行することを示した。これらの結果は、在来の Marcus の電子移動の理論が主たる対象とした非断熱的な弱い相互作用の系から中程度ないし強い相関をもつ系の挙動に踏み込みつつあるもので、今後高効率の光誘起電子移動を利用するエネルギー変換系や分子材料系の設計の指針を与えることが期待される。

また、硬い構造をもつカリクッサレーンの特定な位置に電子供与体と受容体を固定した超分子系を用いて、条件により電子移動が結合を経由せずにもっぱら空間を経由して進行することを初めて示した。

さらに、色素増感太陽電池における増感剤の励起状態から半導体のナノ結晶への電子注入とそれに続く電荷再結合に関して、半導体として酸化亜鉛を用い、ルテニウム錯体や種々の有機色素類からの増感過程について、半導体に注入された電子の近赤外部の吸収を高感度で検出する高速分光により追跡し、その結果増感剤の励起状態から半導体表面への最初の電子注入は 50 フェムト秒以下の短い時間内に起こるが、その後段階的過程を経て、半導体の伝導帯に放出されることを示した。

評価委員会では、この研究が光誘起電子移動の実験研究における高いポテンシャルと、色素増感太陽電池系の研究分野との協同研究に進展している活力が評価された。またこの研究が、今後各種の表面状態や粒子状態の半導体、また他の半導体にも発展し、さらに色素増感太陽電池の効率の向上に対する示唆を与えることが期待された。

＜サブテーマ3＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー量子反応制御の基盤的研究（中永 泰介）

【研究目標の概要】

従来の化学反応プロセスで産出される副生成物は、精製、廃棄処理が必要で環境負荷の原因となる。光化学過程は分子を特定の励起状態に上げることができるため、副生成物を生成しない高選択的な反応が起こることが期待されるが、実際には高速のエネルギー緩和のため選択反応は起こらず、レーザーの化学反応への利用は進んでいない。本課題では、レーザーの持つ種々の特長を生かし、光反応を制御することによりその選択性を高め、従来の熱反応では困難であった副生成物を生成しない高選択的な光化学プロセスの開発に資することを目的とする。そのため、レーザーを用い光分解の素過程を制御できる手法として、量子干渉を用いたコヒーレントコントロールや、水素結合など特殊な光反応場を用いた手法などの探索を行いその有用性を確認する。

【研究成果の概要】

ナノ秒レーザーを用いて光反応を制御する手法を探索した結果、1光子・2光子の同時吸収による量子干渉を用いるコヒーレントコントロール、および、水素結合の赤外前期解離反応に関してその有用性を確認できた。前者では、従来1光子・3光子同時吸収が用いられていたが、3光子吸収の断面積が小さいため適用可能な分子が限られていた。本課題では2光子吸収を用いることによりこの困難を回避することを可能とし、その適用範囲を広げること成功した。後者では水素結合クラスターを用い、励起する振動モードにより反応の収率が変化する結合選択分解反応が可能であることを世界で初めて示した。水素結合は自然界に広く存在し、種々の物質の2次構造や機能発現に重要な役割を果たしているため、この手法は今後より大きな発展が期待される。

1) コヒーレントコントロール

Shapiro らによって提案されたナノ秒レーザーを用いた光分解反応の量子制御は、同じ励起状態に対して2つの光学遷移を作用させ量子干渉効果を起し、その相対位相を変えることにより励起状態を制御する。通常、光学遷移の選択則の要請から1光子遷移と3光子遷移の二つの光学遷移を用いることが多いが、3光子遷移確率は1光子遷移確率と比較して $10^{-4} \sim 10^{-6}$ と極めて低く、高出力レーザー（出力100mJ以上）が必要とされる。

我々は、光学遷移の次数を下げ、3光子遷移と比較してより低パワーの励起が実現できると期待される2光子遷移を用いることによりこの困難を回避し、より一般的な量子制御の方法を試みた。2光子遷移を用いる場合に問題となるのは、1光子遷移許容な準位は2光子遷移が禁制となり、励起状態への遷移を起すことができない可能性があることである。そこで、(1) 強励起による Stark mixing を利用した1光子-2光子同時励起による位相制御 (2) 1光子遷移、2光子遷移の両方が可能な、対称性の悪い大きな分子を対象とした位相制御を行った。具体的には、(1) では IBr、(2) ではヨウ化アリルを対象として、1光子-2光子同時励起による光分解反応の量子制御を行った。その結果、IBr、ヨウ化アリルとも、ヨウ素の光分解効率をレーザーの相対位相によって変化させることに成功した。図1に IBr の吸収スペクトルと量子干渉効果によるヨウ素原子の収率の変化を示す。

2) 赤外前期解離

XH結合が水素結合を形成した時、XH伸縮振動の振動数が低下し、バンド幅が広がることはよく知られた事実である。我々は、これがXH伸縮振動のエネルギーが効率よく水素結合に流れるためであり、XH伸縮振動モードを選択的に励起することにより隣接する水素結合を選択的に切断することが可能であると考えた。

これを示すためモデル系として図2に示すような3成分のアニリンクラスターカチオン AXY^+ を用い、これに赤外レーザーを照射したときに生成する反応、 $AXY^+ \rightarrow AX^+ + Y$ 及び $AXY^+ \rightarrow AY^+ + X$ を飛行時間型質量分析計で測定した。モデル系としてアニリン・水・芳香族分子（ベンゼン、ピロール）カチオンクラスターを取り上げ、NH伸縮振動領域の振動を励起したときの分解反応の分岐比を測定した。アニリンカチオンクラスターを取り上げたのは、1)構造が決定されている、2)クラスター内にNH- σ 、NH- π の2つの異なる水素結合があり片方のみを励起するのに都合が良い、3)カチオンの反応分岐比は中性のそれよりも測定が容易、という理由による。図2に示すように、これらのクラスターは赤外光を吸収し、 $APW^+ \rightarrow AP^+ + W$ 及び $APW^+ \rightarrow AP^+ + W$ (A:アニリン、P:ピロール、W:水)の分解反応を起すが、水素結合をしたNHを励起した場合のみ AW^+ の分岐比が高くなり、励起したNHの隣の水素結合が切れやすくなっていることがわかった。

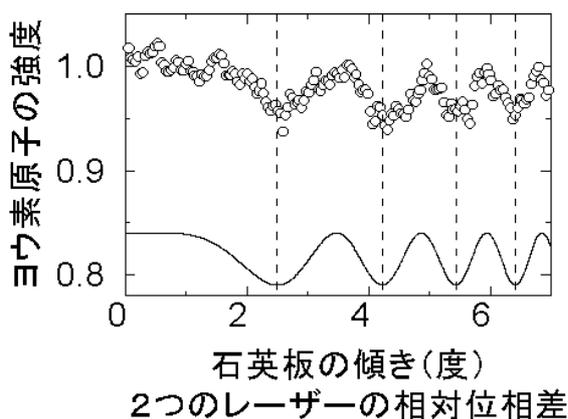


図1 IBr \rightarrow I+Br 反応の量子干渉効果。

基本波と倍波2つのレーザーの相対位相を変化させたとき、ヨウ素原子の収率が変化する。

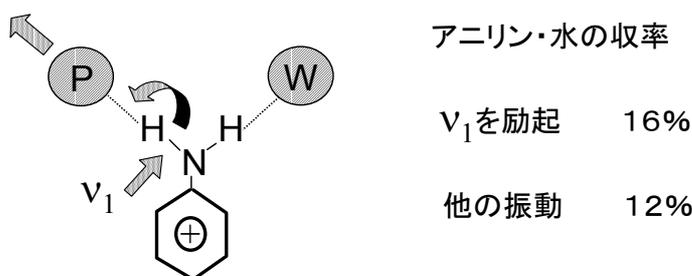


図2 赤外電気解離反応を用いた振動モード選択反応。P（ピロール）の隣のNHを励起すると、Pが解離する反応が促進され、アニリン・水の収率が向上する。

＜サブテーマ3＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー量子反応制御の基盤的研究（中永 泰介）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	2件	0件	8件	10件
国際	8件	0件	10件	18件
合計	10件	0件	18件	28件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

伊藤文之：「多重反射型ラマンシフターの製作と赤外キャビティリングダウン分光への応用」、分光研究、49、145-146 (2000)

計2件

2) 国際誌

F. Ito, T. Nakanaga: "Jet-cooled infrared spectra of the formic acid dimer by cavity ring-down spectroscopy :Observation of the O-H stretching region", Chem. Phys., 277, 163-169 (2001)

計8件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌 なし

2) 国際誌 なし

2. 特許出願等 なし

3. 受賞等 なし

＜サブテーマ3＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー量子反応制御の基盤的研究（中永 泰介）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：b 世界レベルの優れた成果が得られた。

光とくにレーザーを用いて分子の特定の結合を切断し、あるいは特定のエネルギー状態の原子を生成させるのは長い間の研究者の興味を惹く課題であったが、実際に成功した例はきわめて乏しかった。本研究はこの困難な課題に挑戦し、その最初の道標ともいえるべき段階に到達することができた。

すなわち、ヨウ化塩素に 280.69 nm とその2倍の波長の 561.38 nm の2種のレーザー光を同時に照射して、前者の1光子、後者の2光子の干渉により、エネルギー状態を異にする原子を生成させることを試み、実際に干渉効果を見出し、**wave packet** の存在を示唆することができた。また、ヨウ化アリルについても同様の効果を見出すことができた。

また結合を選択的に切断する反応としては、アニリンの窒素上の水素の1個が水分子と水素結合し、もう1個の水素が芳香環と水素結合したクラスターを選択的に励起し、これら2種の水素結合をある選択的な割合で解離させることに成功した。

本研究が対象とする光励起の位相制御は元来きわめて難しい課題であり、理論家との密接な連携を深めて、他の分子について研究を展開させることを期待したい。またファン・デル・ワールズ錯体は興味ある対象であり、今後各種の系への発展を期待したい。

1-2. 光エネルギー変換の研究

＜サブテーマ4＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名：高性能色素増感太陽電池の研究開発（荒川 裕則）

【研究目標の概要】

太陽光エネルギーの効率的な利用技術の確立を目指し、光合成の光活性中心を模倣した新型の太陽電池について、光エネルギー変換素過程の解明や最適化など基礎的な研究を行うとともに、それらの知見を踏まえて実用化を目指したデバイスの開発を行う。

色素増感太陽電池の高性能化のためには、光吸収効率の高い増感色素の開発が必須である。特に遷移金属錯体増感色素の開発においては、光電気化学的なエネルギーレベルに注目した分子設計を行い、太陽光エネルギーを幅広く吸収する為に増感色素の励起状態と基底状態のエネルギーレベルの最適なチューニングが重要である。ルテニウム (II) を中心金属とするポリピリジン錯体を用いる場合、可視光吸収帯に現れる MLCT 吸収は錯体の最低空軌道 (LUMO)、と最高被占軌道 (HOMO) のエネルギーレベルの差で定まる。LUMO は主にピリジン側の π^* のレベルによって定まり、HOMO は主にルテニウムの t_{2g} 軌道のエネルギーレベルによって定まる。本研究開発においては、錯体の配位子の共鳴構造や、ドナー性の程度を考慮することにより一連のルテニウム錯体の LUMO と HOMO のレベルのチューニングを試み、太陽光を幅広く吸収する高性能増感色素を開発することが目的である。

金属の含まない有機色素の開発においては、今までに太陽電池に使用されていない種々の色素を探索し、それらの最適化の設計を行ない、世界最高性能の有機増感色素の開発を目的とする。

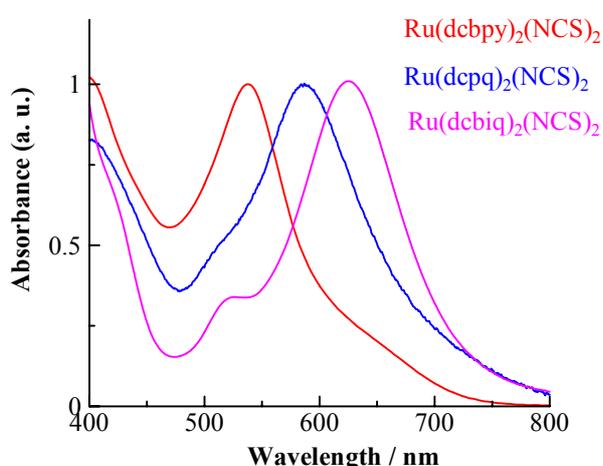
【研究成果の概要】

LUMO のチューニング (最適化) : ジイミン配位子は、共鳴の程度によりビピリジン>ピリジルキノリン>ビキノリンの順に π^* のエネルギーレベルが低下する。ルテニウム (II) 錯体として、 $\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$ を合成したところ、前記の順に MLCT に起因する可視部の吸収ピーク位置がより長波長側に現れることが認められた (Fig.1)。基底状態での還元電位はそれほど大きく異ならなかったが、励起状態の酸化電位は正側にシフトしている。ここで、ビキノリン誘導体を配位子とするルテニウム錯体は、近赤外領域まで吸収端が伸びているにもかかわらず、酸化チタン電極上に修飾して電池を構成したとき、ほとんど光電流応答を示さなかった。それに対して、ピリジルキノリンやビピリジン誘導体を配位子とするものは、可視部の照射光に反応して大きな光起電力が観測された。特に、ピリジルキノリンを配位子とするものはそれまで困難であるとされていた近赤外領域の光に反応して光電流を発生していることが明らかとなった。ビキノリン錯体は、励起状態のエネルギーレベルが酸化チタンのフェルミレベルに比べ卑であるため、半導体への電子注入が起こらず従って光電流応答を起こさない。それに対してピリジルキノリン錯体とビピリジン錯体は、励起状態の酸化電位が酸化チタンのフェルミレベルより上にあるため電子の酸化チタンへの注入が起これと考えられ、最適なルテニウム錯体色素設計の有力な指針を得た。HOMO のチューニング (最適化) : ルテニウム (II) 錯体において、配位子の電子供与性は、ルテニウムの t_{2g} の還元電位、すなわち錯体の HOMO のエネルギーレベルに大きな影響を与える。電子供与性の大きな配位子を結合させることで軌道の不安定化を実現し、比較的小さなエネルギーで錯体を励起する

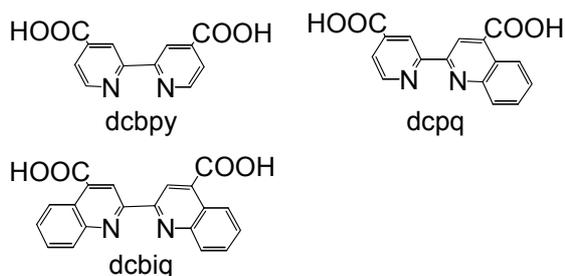
ことが可能となる。これまで報告された、代表的な増感色素はチオシアナートを配位子とするものであるが、我々はチオラートやジケトナート等を電子供与性をもつ配位子として試み、肯定的な結果を得た。ジチオラートとしてキノキサリンジチオラート(qdt)等を用いて検討を行い、チオラートの電子供与性の大きさを反映して長波長に吸収をもつものが得られた。

イオウ配位子の代わりに酸素配位子である β ジケトナートを配位子とした場合、ジチオシアナートと比べて長波長側でやや大きな吸収係数をもつ錯体色素の開発に成功した。その錯体を増感剤とする太陽電池とした場合にもジチオシアナート錯体を増感剤としたものと比べ同等以上の性能を示すことが明らかとなった。ルテニウム (II) のチオシアナート錯体でビスピリジン錯体に代わりテルピリジンを配位子とする、さらに長波長に吸収域をもつものが報告されている。二つのチオシアナート配位子の代わりに β ジケトナートを配位子とした新規錯体について検討を行った。 β ジケトナートは置換基の構造を系統的に変えることにより、その電子供与性をコントロールすることが可能である。現在のところ、トリフルオロアセチルアセトナートを配位子とするルテニウム (II) 錯体はその中でも優れた性能を示した。この錯体は色素増感太陽電池用増感剤として従来の最高性能をもつとされる前述のテルピリジン誘導体と、チオシアナートを配位子とするルテニウム (II) 錯体に比べ 700nm より長波長の領域においては優れた光吸収特性、光電変換特性を示すことが認められた (Fig.2)。

Fig.1 新規に合成した錯体色素のエタノール中の可視光吸収スペクトル

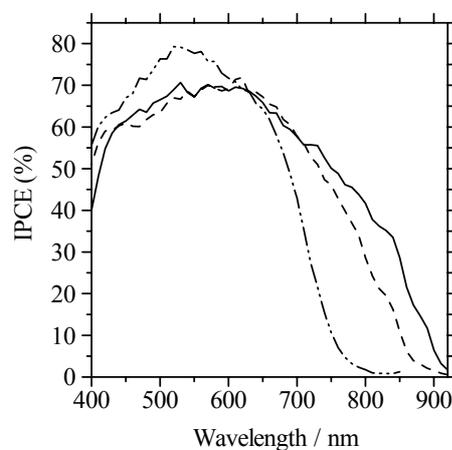


イミン配位子



メロシアンイン、クマリン、スチリル系の多くの色素を探索した。その結果クマリン系色素において有望色素が見出され、その最適化設計により光電変換効率6%の世界最高性能を持つ色素を開発した。

Fig.2 新規に合成した色素 (一) の光電変換特性(IPCE)の波長依存性



Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ (---), Ru(tctpy)(NCS)₃ (— · —) Ru(tctpy)(tfac)(NCS) (—)

＜サブテーマ4＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：高性能色素増感太陽電池の研究開発（荒川 裕則）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	2件	8件	44件	54件
国際	26件	0件	21件	47件
合計	28件	8件	65件	101件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

原浩二郎，堀口尚郎，木下暢，佐山和弘，杉原秀樹，荒川裕則：” Highly Efficient Photon-to-Electron Conversion of Mercurochrome-sensitized Nanoporous ZnO Solar Cells” , Chem. Lett., 2000, 316-317 (2000)

計2件

2) 国際誌

荒川裕則，杉原秀樹，原浩二郎，A.Islam，加藤隆二，橘泰宏，柳田真利：” Highly efficient polypyridyl-ruthenium(II) photosensitizers with chelating oxygen donor ligands : β -diketonato-bis(dicarboxybipyridine)ruthenium ” , Inorg. Chim Acta, 310 , 169-174 (2000)

計26件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌

荒川裕則：「色素増感太陽電池 ～商業化への課題と現状～」太陽エネルギー, 27 , 8-13 (2001)

計8件

2) 国際誌 なし

2. 特許出願等

2000年9月22日、「色素増感太陽電池（ZrO₂添加効果）」、堀口尚郎、藤橋岳、木下暢、佐山和弘、荒川裕則、原浩二郎、特願2000-289495

計19件（国内15件、国外4件）

3. 受賞等

第31回市村学術賞、荒川裕則、佐山和弘、2001.3.24

＜サブテーマ4＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：高性能色素増感太陽電池の研究開発（荒川 裕則）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

本研究は色素増感太陽電池の増感剤として、この系に適切な分子軌道エネルギーを持ちうる各種の化合物を設計合成し、その増感効果を検討した。ルテニウム錯体として、配位子にジイミンとジチオラートとをもつ在来の構造に留まらず、配位子をジケトナートやトリイミンとする錯体を合成し、これらのいくつかが優れた増感性能を示すことを明らかにした。さらに、有機色素として各種のメロシアニンやシアニン色素を合成し、これらがきわめて高い性能を示すことを発見した。

色素増感太陽電池は 1960 年代末にドイツの Gerischer、Tributsch により報告され、1970 年代には我が国の坪村、松村らが半導体の多孔質化とそれへの色素の吸着とメディエーターとしてのヨウ素-ヨウ素イオンの酸化還元系の利用が光電池の性能を飛躍的に増強させることを示した。1990 年初頭に Graetzel らが色素として新しいルテニウム錯体を開発し、また酸化チタンのナノ構造化により、光電池の性能をさらに画期的に向上させることに成功した。これを契機としてこの分野の研究が各国で再び活発になり、より高性能の光電池の開発を目指した研究が競われている。また、近年の高速分光の進歩により、光を吸収した電池系内できわめて速やかに起こる現象をかなりの精度で追跡し、電池の作製に役立てることも可能となってきた。このような異なる手法を利用する多角的な研究は、EU では、國を越えて協同して行なわれているが、欧米と地理的に離れた我が国においては、本 COE の研究において、色素の合成とそれによる電池の性能の測定の本グループと、色素から半導体への電子注入と電荷再結合を高速分光で研究するグループ、またその理論を研究するグループの協調により、国際的にも高いポテンシャルに富む、きわめて有力な研究拠点を形成しており、今後の発展が期待される。

評価委員会では、さらに国際的に強い競争力を持てるよう、性能の高い色素の探索と光電池特性のさらなる向上が期待された。それに関して、吸着した色素 1 分子あたりの電流効率の評価が望まれること、また色素の合成に際し、天然色素がしばしば会合して長波長光を吸収するのと同様に合成色素の会合を図るとよいとの示唆が述べられた。さらに、合成した各種の色素については、光電池特性のみでなく、基礎的な光物理的性質を明らかにし、またその他の利用の可能性にも留意するとよいとの意見等があった。

＜サブテーマ5＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：人工光合成技術の研究開発（荒川 裕則）

【研究目標の概要】

地球環境への負荷が無く、かつ無尽蔵な太陽光エネルギーの効率的な新利用技術の確立を目指し、植物の光合成プロセスを模倣した人工光合成技術である、水の光触媒分解による水素、酸素の製造ならびに炭酸ガスの光還元固定化技術について基礎的な知見を集積し、それらの知見を踏まえて実用化を目指した反応プロセスの開発を行う。

すなわち、光合成の明反応に相当する水の光触媒分解反応については、太陽光の約半分を占める可視光の利用を目的とした可視光応答性の酸化物半導体光触媒の開発や、その新プロセスの開発を行う。具体的には、水を一段反応で分解できる酸化物半導体光触媒の設計・開発、光合成のZ-スキームを模倣した二段階光触媒分解プロセスの設計について検討を行う。炭酸ガスの光還元固定化技術では可視光応答性の複核金属錯体触媒の設計とその反応特性について検討を行う。

【研究成果の概要】

A) 水の一段分解用光触媒の開発

今までに、紫外光照射下で水を水素と酸素に分解できる酸化物半導体光触媒については数多く見出されていたが、可視光照射下でそれを可能にする酸化物半導体光触媒は見出されていなかった。我々は、バンド構造（バンドギャップ、伝導帯、価電子帯）の制御に自由度がある複合酸化物半導体について注目し、幅広い探索を行った結果 $A_2B_2O_7$ 型酸化物 (Bi_2InNbO_7 等) や ABO_4 型酸化物 ($BiNbO_4$ や $InNbO_4, InTaO_4$) で可視光応答性があることを見出した。中でも Ni を担持した $InTaO_4$ は可視光で水を化学量論的に水素と酸素に分解できることを見出し、世界で初めて可視光で水を分解できる光触媒を開発した。さらに In 部分に Ni を骨格置換した光触媒 ($In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_4$) で活性が著しく向上し、その活性向上効果は Ni の骨格置換によるバンドギャップの縮小と格子のわずかな歪みによる電荷分離能率の向上にあると推定した。図1に可視光照射下での水の光触媒分解による水素、酸素発生量の経時変化を示す。この研究成果は2001年12月6日号の科学雑誌“Nature”に掲載された。

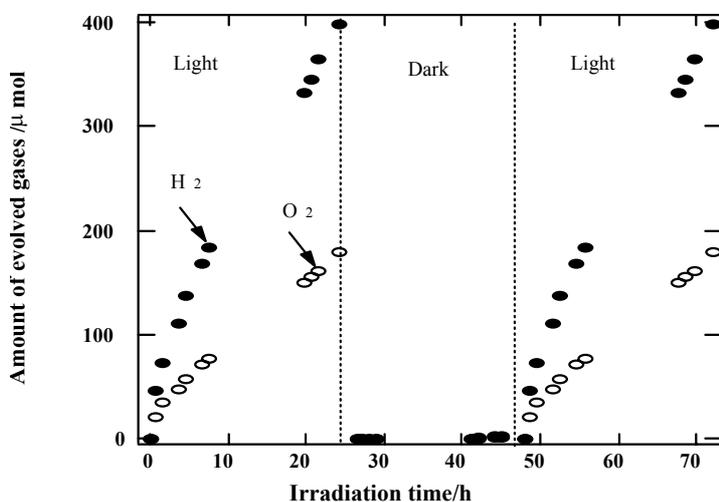


図1 新規に開発された可視光応答性光触媒 $NiOx/In_{0.9}Ni_{0.1}TaO_4$ を用いた純水の水素と酸素への分解反応の経時変化。Dark：光照射の停止期間、Light：光照射継続期間、照射波長 ($\lambda > 420nm$)。

B) 水の二段階光触媒分解プロセスの開発

光合成プロセスのように水の分解過程を水の酸化過程(PS-2)と還元過程(PS-1)の二つに分けて設計し、それを電子キャリアーにより繋ぐ方法が考えられる。図2に本プロセスの基本概念図を示し、開発した光触媒と電子キャリアーによる水の分解反応を示す。この方法の長所は、水の酸化過程、還元過程を別々に設計でき、それに対応する光触媒の探索は比較的容易であることであるが、両過程を繋ぐ電子キャリアーの発見と、その最適化が難しかった。我々は水の酸化触媒、還元触媒、電子キャリアーについて精力的な探索を行った結果、可視光照射下での酸素発生触媒として Pt/WO₃ 触媒、水の還元触媒として Cr と Ta をドーブした SrTiO₃ 触媒を見出した。また両触媒反応を繋ぐ電子キャリアーとして I⁻/IO₃⁻ レドックスが優れた電子キャリアーになることを見出した。これらの触媒と電子キャリアーの組み合わせ使用により、二段階光触媒プロセスとして可視光照射下で水を水素と酸素に分解できることに世界で初めて成功した。この研究成果は 2001 年 11 月に英国王立化学会学術論文誌 Chem.Comm. に掲載された。

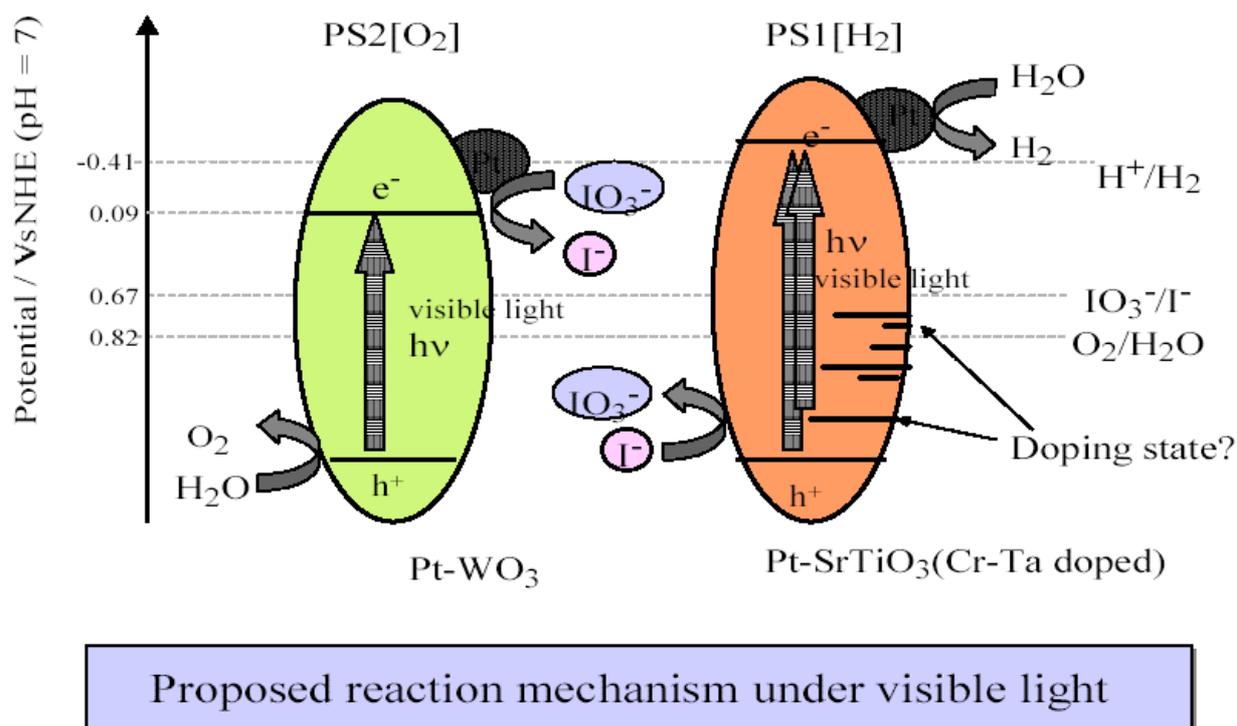


図2 光合成のZ-スキームを模倣した可視光二段階光触媒プロセスによる純水の水素と酸素への分解反応の推定反応機構

C) 炭酸ガスの光還元固定化研究

炭酸ガスの光還元用の均一系金属錯体触媒としてビスフェナントロリンを橋架け配位子とした新規な Ru-Co 複核錯体を合成した。この複核錯体触媒の Ru 部分は可視光吸収・光電変換部分であり、Co 部分は CO₂ の還元反応部分である。犠牲試薬存在下での反応ではあるが可視光照射下で CO₂ 炭酸ガスが還元され、CO に変換することを見出した。また、副生成物として生成するの H₂ 量も、従来の Ru 錯体ならびに Co 錯体混合系の触媒反応より生成する副生 H₂ にくらべ抑制されることが明らかとなった。

＜サブテーマ5＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：人工光合成技術の研究開発（荒川 裕則）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	6件	1件	36件	43件
国際	25件	1件	27件	53件
合計	31件	2件	63件	96件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

P. Wang, N. Onozawa, R. Katoh, Y. Himeda, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga: "Structure and properties of diastereoisomers of a ruthenium(II) complex having a pyridylpyrazoline derivatives as a ligand", Chem. Lett., 2001, 940-941, (2001)

計6件

2) 国際誌

Z. Zou, J. Ye, 佐山和弘, 荒川裕則: "Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst" Nature, 414, 625-627 (2001)

計25件

(3) 原著論文以外による発表

1) 国内誌

H. Arakawa: "Photocatalysts and hydrogen energy (in Japanese)" Expected Materials for the Future, 1, 10-16 (2001)

計1件

2) 国際誌

H. Arakawa et al: "Catalysis research of relevance to carbon management: Progress, challenges and opportunities" Chem. Rev., 101, 953-996 (2001)

計1件

2. 特許出願等

2000年4月13日、「紫外線照射による無機硫黄化合物イオン水溶液からの水素製造」原浩二郎, 佐山和弘, 杉原秀樹, 荒川裕則, 特願 2000-112250

計5件 (国内 5件)

3. 受賞等 なし

＜サブテーマ5＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：人工光合成技術の研究開発（荒川 裕則）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

半導体を用いる水の水素と酸素への光分解は、1970年前後の酸化チタンを用いる本多・藤嶋効果の発見を契機として、折からの石油危機の状況の下で世界的に研究が開始された。白金を担持した酸化チタン等の半導体による紫外光照射下の水の光分解の研究が進められ、数々の努力が重ねられたが、高い効率の達成には至らなかった。また酸化チタンは紫外光しか吸収しないため、太陽光をより有効に利用するために可視光を吸収して水を完全分解する光触媒の探索が進められたが、適当な系を見付け出せない状態が続いていた。本研究では、在来とは異なる新しい型の半導体光触媒を設計、開発し、それに可視光を照射して、水の水素と酸素への1段による完全分解に世界で初めて成功した。

すなわち本研究では一連の混合酸化物触媒を開発した。通常タンタル酸塩は紫外光しか吸収しないが、これを混合酸化物のタンタル酸インジウムとして吸収を可視域に拡大し、さらにそのインジウムの0.1モルをニッケルで置き換えた物質 $\text{In}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{TaO}_4$ とし、これに少量の酸化ニッケルを担持させた触媒が青ないし緑色の可視光照射の下、水を完全分解することを発見した。これは、この方法により半導体のエネルギー準位やバンドギャップが微妙に制御され、またニッケルの添加により生ずる結晶格子の僅かなひずみが電荷分離に役立つことに帰せられる。

さらに、本研究では、可視光による水の2段階分解にも初めて成功した。すなわち、天然の緑色植物の光合成系を模して、酸素発生サイトと水素発生サイトを作り、それらを電子のメディエーターとしてのヨウ化物イオン-ヨウ素酸イオンの酸化還元系で連結した系を構築した。酸素発生サイトでは白金を担持した酸化タングステンを用いて、可視光により水を酸化して酸素を発生させ、同時に生成する電子によりメディエーターのヨウ素酸イオンをヨウ化物イオンに還元し、他方水素発生サイトでは白金を担持し、クロム-タンタルをドーピングしたチタン酸ストロンチウムを可視光で照射し、メディエーターのヨウ化物イオンをヨウ素酸イオンに酸化するとともに生成する電子により水を水素に還元した。

水の光分解の研究は、現在世界の中では、本多・藤嶋効果以来の伝統があり、しかもエネルギー資源の獲得に優位ではない我が国においてももっとも活発で、その水準も高い。本研究グループはその中であっても、国際的に極めて高い活力をもつ研究拠点を形成したといえる。

評価委員会ではその光触媒に関する基礎から利用に至る研究の実績が高く評価され、その将来の更なる発展が期待された。また、相当に長い時間の照射においても高い効率を維持できる系の開発や、半導体のナノ結晶構造の効果の本性に関する研究が期待された。

1-3. 光・レーザー反応の研究

＜サブテーマ6＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー精密プロセスの研究（新納 弘之）

【研究目標の概要】

光と物質の相互作用に基づく光反応制御法を研究し、高選択的な反応を起こさせ、副反応生成物を産出しない合成プロセスや材料加工プロセスを見いだす。特に、化学的・物理的変換過程の中から特異的な物質の創製や材料プロセッシングに有用な反応を見いだし、高付加価値化学品の合成手法、材料の高性能化や機能性薄膜などの材料加工法を開発する。

【研究成果の概要】

a) 極低温マトリックス場における有機化合物、ならびに、高分子化合物の高強度紫外光パルス励起による反応活性種の生成を研究した。新物質創製や新材料プロセスに有用であり、他の手法では生成が困難である構造特異的な活性種ベンズジイン、ナフトイン、エンテトライン、および、ナイトレンに関して、密度汎関数法等の計算機化学手法を応用することで分子構造、振動スペクトル、電子スペクトルについての計算を行い、その計算結果と実験値との精緻な比較から、上記活性種の生成・捕捉、同定、生成機構解明に成功した(図1, 2)。さらに、それらの活性種とポリマー膜表面との反応性ならびに活性種の低温重合を検討し、機能性薄膜作製につながる新物質創製へと展開した。

b) ポリマーアブレーションの増感機構の研究過程において、偶発的に発見したピレンなどの多環芳香族分子のナノ秒レーザーパルス内での循環多光子吸収による超加熱状態の知見に基づき、色素溶液を用いた石英ガラスやフッ素化ポリマーなどの紫外透明光学材料基板の高品位微細加工手法へと展開した(図3, 4)。マスクプロジェクション法を応用した大面積一括加工技術を用い、高平滑性の1 μ mレベルの分解能を有する高精度加工を達成できた(図5-6)。さらに、基板界面近傍の時間分解画像測定によって衝撃波や気泡生成を検出し、過渡的な高温度・高圧力発生に基づく加工メカニズムの解明を進めた。今後、開発したプロセッシング手法の有用性を実証する方向へ展開すると共に、プロセスの最適化条件を検討する。

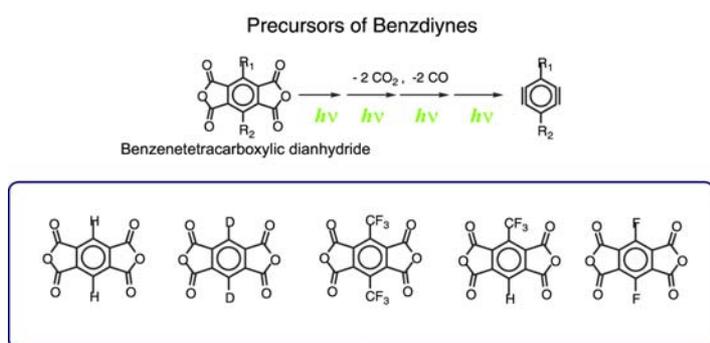


図1 芳香族活性種ベンズジイン生成の反応スキーム及び5つの前駆体

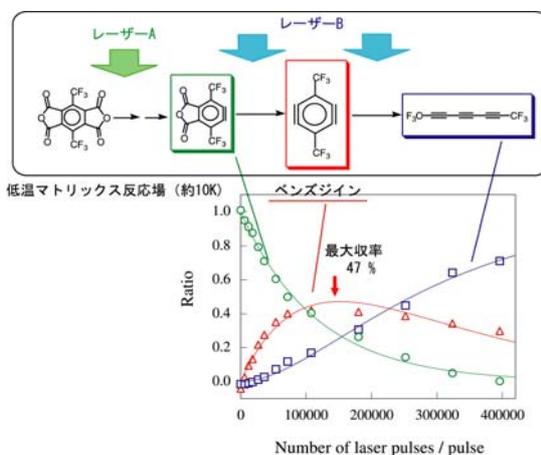


図2 波長選択的レーザー照射によるベンズジインの高収率生成

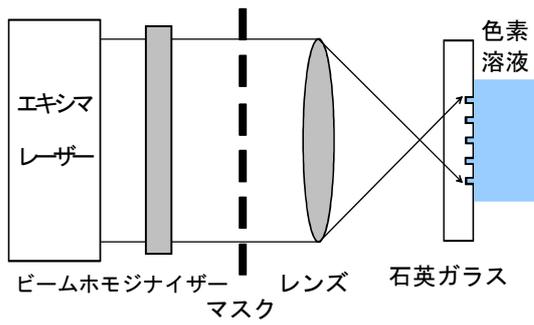


図3 石英ガラス微細加工実験装置図

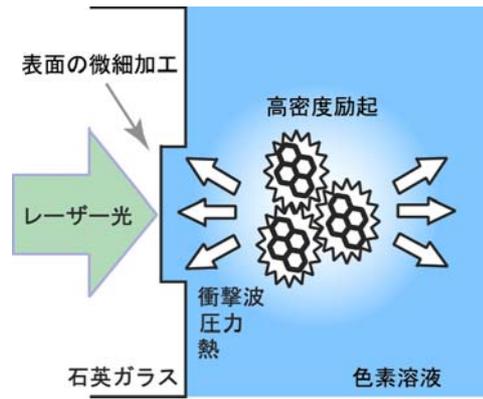


図4 液体アブレーションによる加工モデル図

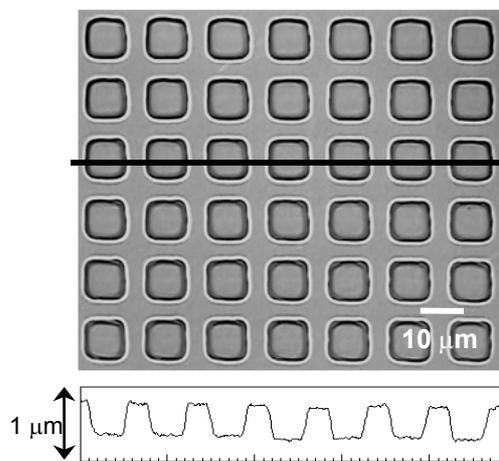


図5 石英ガラスの高平坦性エッチング、表面像（上）と断面プロファイル（下）

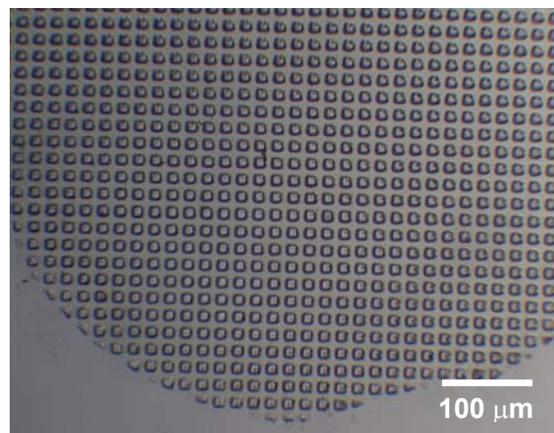


図6 石英ガラスの大面积一括加工

＜サブテーマ6＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー精密プロセスの研究（新納 弘之）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	7件	5件	32件	44件
国際	25件	2件	43件	70件
合計	32件	7件	75件	114件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

矢部明：「第3回光化学協会講演会「光化学と材料研究の接点」報告」光化学, 31, 45-46(2000)
計7件

2) 国際誌

王俊, 新納弘之, 矢部明：”Micromachining of transparent materials with super-heated liquid generated by multiphotonic absorption of organic molecule”, Appl. Surf. Sci., 154-155, 571-576, (2000)
計25件

(3) 原著論文以外による発表

1) 国内誌

新納弘之：「低温場におけるレーザーアブレーション」, 光化学, 32, 20-22 (2001)
計5件

2) 国際誌

H. Niino, T. Sato, A. Yabe : "Laser ablation of solid-nitrogen films at a cryogenic temperature", Proc. of SIPE, 4274, 232-239 (2001)
計2件

2. 特許出願等

計22件（国内 3件、国外 19件）

3. 受賞等

The Photopolymer Science and Technology Award, 新納弘之、I. J. Ihlemann, 小野茂之、矢部明、2001.6
計2件

＜サブテーマ6＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー精密プロセスの研究（新納 弘之）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

本研究は物質のレーザーアブレーション加工の過程を基礎的に研究することを目指し、中型分子のレーザーによる分解の様相を解明し、またシリカガラスのミクロンオーダーのエッチングに成功し、国際的にも刺激を与えている。

すなわち、中型分子のレーザー分解の研究では、ジフルオロピロメリット酸二無水物を極低温においてレーザー照射し、まず一方の無水物基から二酸化炭素と続いて一酸化炭素を脱離させた中間体ベンザインをマトリックス中で捕捉確認し、次により短い波長のレーザーによりこの中間体を照射して、残りの酸無水物基から二酸化炭素と一酸化炭素を脱離させた中間体ベンズジインを捕捉し、さらにこれが開環した鎖状のジフルオロヘキサトリイン（6個の炭素原子と2個のフッ素原子のみから成る分子）を得た。これら不安定なベンザインおよびベンズジイン中間体の生成をその電子吸収および赤外吸収とそれらの密度関数法による計算結果と照合させて確認し、有機化合物のレーザー分解過程の追跡に成功した。この方法は今後もレーザーによる有機化合物の反応過程の把握に有用であり、また国際的にも着目され、今後の展開が期待される。

また、シリカガラスのエッチングに関しては、有機化合物の溶液（たとえばピラニンの水溶液あるいはピレンのアセトン溶液等）を入れたシリカガラスの容器をナノ秒のレーザーパルスにより照射すると、照射された側のガラス壁面の背面にエッチングが起こることを見出し、適切なマスクを用いるとそれに相当したマイクロパターンを形成できる **Laser-induced backside wet etching (LIBWE)** を確立した。この方法は、その発見が国際的に多くの研究者の興味を喚起し、海外では、例えばそのアブレーションの過程の観測等が行われている。この手法は容易にガラス面を加工して、ミクロンオーダーの格子やグリッドを作製することができるので、今後一層の展開が期待される。

評価委員会では、このほかに、**LIBWE** をさらに発展させてレーザーアブレーションのフロンティアを形成することが期待され、またその際に空間解像度の向上に努めるべきこと等が指摘された。

＜サブテーマ7＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー利用ナノ材料プロセスの研究（越崎 直人）

【研究目標の概要】

機能応用を目指した酸化物材料のためのプロセスでは、結晶構造制御と低温プロセスが重要な課題である。例えば、結晶性ペロブスカイト型複合酸化物の形成には通常 500℃以上の温度を必要とするため、シリコンのモノリシックな基板と一体化することは困難と考えられてきた。一方、ナノコンポジット材料に関しても、その機能性の発現や向上には、分散相・マトリックスどちらかの結晶構造を独立に制御することがしばしば要求される。紫外光を使ったレーザープロセスでは、熱的な効果が抑えられ小さな空間に短時間に高いエネルギー状態を閉じこめておくことが可能であること、外部からレーザー光を照射するだけでプロセスが行えることからプロセス環境の自由度が大きいこと、などの理由から複合酸化物やナノコンポジットのといった複雑な系の結晶構造制御に有利である。以下の4つの新しいアプローチにより研究を進めた。

【研究成果の概要】

複合酸化物に関しては塗布光分解法(A)とオフアクシス配置レーザーアブレーション法(B)が有効であり、ペロブスカイト型複合酸化物の低温調製に成功した。ナノコンポジット材料に関しては、2ビームレーザーアブレーション法(C)によりマトリックスの、電場印加基板蒸着法(D)により分散相の結晶性を独立に制御できることがわかった。

(A) 塗布光分解法

レーザーにより有機金属酸化物コーティングを光分解することで（図(A)）基板加熱なしに金属原子比が保たれた複合酸化物結晶性薄膜を得ることができるが、特にここではエピタキシャル成長に関する検討を行った。実験には、目的組成で混合した金属有機酸塩のトルエン溶液を単結晶 SrTiO₃ 基板上にスピコートし、大気中 150℃で乾燥して溶媒を除去したものに ArF エキシマーレーザーを集光せずに照射した。その結果、フルーエンスが 70mJ/cm² の時に最もよく面内配向したエピタキシャル PZT (PbZr_{1/2}Ti_{1/2}O₃) 薄膜が得られることがわかった。

(B) オフアクシス配置レーザーアブレーション法

レーザーアブレーション法はターゲット組成を保つ蒸着手法として知られているが、1Torr 程度の気相中で粒子成長させるガス中凝縮法とオフアクシス配置（図(B)）の採用によりサイズ分布の狭い結晶性酸化物ナノ粒子堆積膜が室温で得られる。この方法を利用して、エキシマーレーザーを BaTiO₃ ターゲット上に集光照射し、これに垂直なオフアクシス配置に石英基板を置いてアルゴン雰囲気中で微粒子堆積膜を析出させた。この配置でレーザーアブレーションすることにより 50～100Pa の圧力で得られた膜は単相の BaTiO₃ からなる結晶性ナノ微粒子堆積膜であり、室温で結晶性複合酸化物膜が合成できた。

(C) 2ビームレーザーアブレーション法

Pt/TiO₂系ナノコンポジットの分散相であるTiO₂の結晶性を制御するために、2つのレーザー光をタイミ

ングをずらしてターゲットに照射 (図(C)) した。最初にYAGレーザーの3倍波(355nm)を照射してアブレーションを起こさせて、次にエキシマーレーザー(193nm)を低フルーエンスで照射することで、気相中に放出された化学種と相互作用を起こして得られる膜の結晶性が変化する様子を検討した。1番目と2番目のレーザー照射時間ずれが250~300 μ sの時に得られるナノコンポジット膜のTiO₂マトリックス相が優先的にアナターゼ相で結晶化し、この際分散相のPtの結晶性には影響を及ぼさないことがわかった。

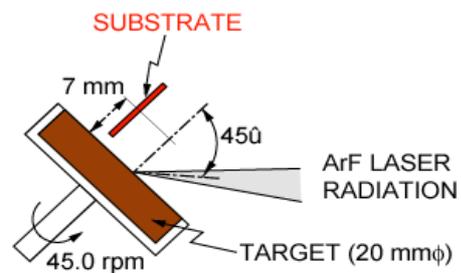
(D) 電場印加基板蒸着法

CdS/ITO ナノコンポジットの分散相である CdS の結晶性を制御するために、基板に電場をかけながらレーザーアブレーション法により CdS と ITO を交互蒸着した (図(D))。その結果、電場をかけない条件や単に熱処理をした条件で得られた膜と比較して、分散相である CdS 相の結晶化が進むのみならず、特定方位に選択的に配向することが明らかになった。また、マトリックスの ITO はこの過程で全く結晶化しないこともわかった。これはおそらく局所的なジュール熱の発生により分散相のみの選択的な結晶析出が進行するためと考えられた。

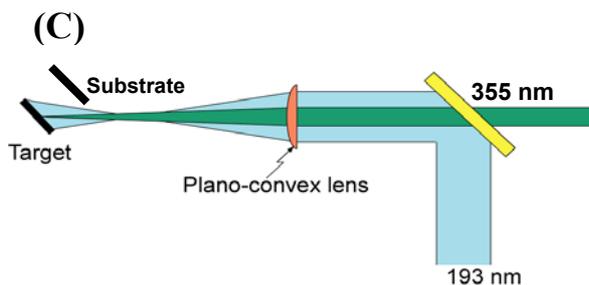
(A)



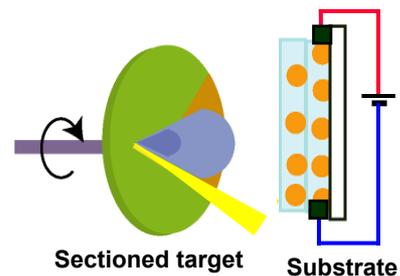
(B)



(C)



(D)



＜サブテーマ7＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー利用ナノ材料プロセスの研究（越崎 直人）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	1件	1件	20件	22件
国際	9件	0件	27件	36件
合計	10件	1件	47件	58件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

佐々木毅, 越崎直人: 「レーザーアブレーションによる金属酸化物ナノ微粒子の調製」、レーザー研究、28、348-353 (2000)

計1件

2) 国際誌

望月明, 千秋和久, 清田由紀夫, 山下修蔵, 越崎直人: ” Studies on Surface Structures of Poly(ethylene oxide)-Segmented Nylon Films” , J. Polym. Sci.,A: Polym. Chem., 38, 1045-1056 (2000)

計9件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌

越崎 直人: 「ナノ複合化技術」、先端高機能材料」第3編、3.ナノ複合化技術、2001、154-160、NGT (2001)

計1件

2) 国際誌

なし

2. 特許出願等

出願準備中、「結晶性複合酸化物薄膜の低温製造方法」、佐々木毅、越崎直人

3. 受賞等

なし

＜サブテーマ7＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：レーザー利用ナノ材料プロセスの研究（越崎 直人）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：b 世界レベルの優れた成果が得られた。

本研究は常温におけるレーザー照射による結晶構造を制御した Perovskite 型の複合酸化物の薄膜の作製ならびにナノ複合フィルムの作製に関するものである。

Perovskite 型の複合酸化物の薄膜の作製に関しては、その一つの方法は、常温における有機金属化合物の混合物のレーザー照射によるものである。すなわち、チタン酸ストロンチウムの単結晶上にジルコニウム、鉛およびチタンの有機金属化合物の溶液を混合塗布し、これに ArF エキシマーレーザーを照射することにより反応を誘起し、エピタキシャルな PZT (Pb Zr_{0.5} Ti_{0.5} O₃) 薄膜の作製を達成した。

もう一つの方法は、複合酸化物のペレットのレーザーアブレーションによるものである。すなわち、チタン酸バリウムのセラミックペレットを標的として ArF エキシマーレーザーを照射し、雰囲気のアルゴンの圧力を調整することによりたとえば 7nm 程度の結晶から成るチタン酸バリウムの薄膜を得た。

ナノ複合フィルムの作製に関しては、一つは2個のレーザービームによる白金を担当持した酸化チタンフィルムのアブレーションを行った。すなわち、白金を担当持した酸化チタンのペレットを YAG レーザーの3倍波で照射してアブレーションを起こさせ、さらに ArF レーザーを照射して分解を誘起し、当初原料にアナターゼ型とともに存在していたルチル型を、ある時間領域においては、ほとんどアナターゼ型に変換することができ、これはレーザー照射がチタン原子の配列の変化を誘発することに帰せられる。またもう一つは、電場の作用下で ITO ガラス上で硫化カドミウムの選択的結晶化を達成したことである。

今後これらの方法により結晶形を制御したナノ薄膜等の作製の展開が期待される。評価委員会では、このほか、このような手法により作製した薄膜と在来の高温下での製法により作製した薄膜との機能の比較の必要性、優れた機能の発見による高い特許性への期待、2ビーム法は興味あるものであるのでその更なる研究への期待、しかしこれに伴うコストパフォーマンスを考慮して今後の戦略を考慮すべきこと、またレーザーアブレーションを超えた新基軸のナノ微粒子生成法の創案の期待が述べられた。

2. 光機能材料領域

2-1. 光電子材料の研究

＜サブテーマ8＞研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光電子材料の研究（八瀬 清志）

【研究目標の概要】

σまたはπ共役分子における高い電荷輸送能、高効率発光および表面凹凸形成は、ポスト・シリコン素子としての有機系半導体、次世代の表示素子、並びに書き換え可能ホログラムへの応用展開が考えられ、真空プロセスを用いることなく低コストでフレキシブルな素子開発が期待されている。一方、高配向薄膜の構造とその異方的な光電子特性は、分子内および分子間におけるフォノンと電子の移動を含め、材料科学における基礎・基盤的研究にも新たな材料を提供することが可能となる。本研究においては、キャピラリー・フィリング法や摩擦転写法による配向膜の作製技術の高度化およびその異方的な光電子特性の達成、並びに高融点材料の設計・合成により室温において安定な表面レリーフグレーティングの形成を行うことを目標とする。

【研究成果の概要】

σまたはπ共役有機・高分子材料における分子配向の制御により、特定方向に高い電荷移動度、偏光発光および表面凹凸構造の形成に成功した。具体的には、①キャピラリー・フィリング法による液晶性オリゴシランの配向膜の作製技術を開発し、高い電荷輸送能を示すこと、②σまたはπ共役高分子の摩擦転写法による一軸配向膜の作製法を用いて、その上にπ共役オリゴマーを真空蒸着することで、一方向に成長した薄膜結晶において、高い光学的異方性（偏光吸収、PLおよびEL）を示すこと、③アゾ色素を側鎖基として有する高融点ポリマーにおいて、照射により可逆的に表面レリーフグレーティングが形成できることを明らかにした。

1) 液晶性オリゴシラン配向膜の優れた電子特性

オリゴシラン($\text{CH}_3\text{-}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{-CH}_3$ ($n=10, 12$): permethyloligosilanes)は、結晶(固体)相と液体の間に液晶相を有する。10 μm のギャップを有する一対のガラス基板中で、液晶相を形成させると、自己組織的に配向することが明らかとなった(キャピラリー・フィリング法)(図1)。この配向膜において、照射下における電流の時間応答を計測した結果、 $10^{-3}\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達する電荷移動度が得られ、高い正孔輸送能を示すことを明らかにした。

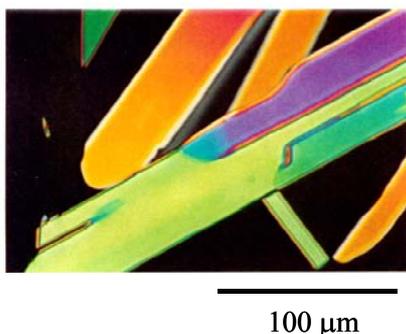


図1. オリゴシラン (n=12) の偏光顕微鏡像

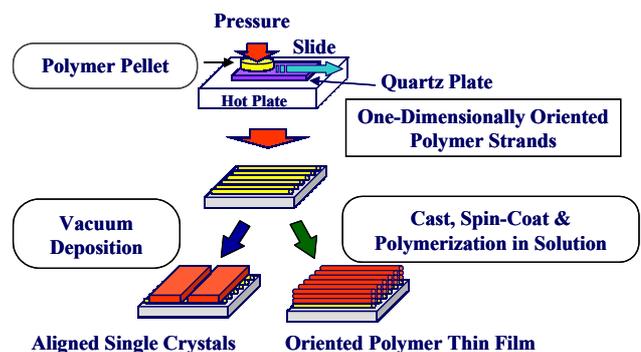


図2. 摩擦転写法

2) 摩擦転写法による一軸配向膜の作製

導電性高分子としてのポリパラフェニレン (PPP) やポリフェニレンビニレン (PPV) を平滑固体表面にこすり付ける (摩擦転写) ことで一軸配向した高分子膜が得られる。この上に低分子 (オリゴマー) を真空蒸着することで、高度に配向した薄膜結晶を形成することができる (図 2)。この一軸配向膜において、高い光学異方性並びに偏光発光を確認した。

3) 構造制御による光誘起高輝度電界発光素子の作製

透明電極上に正孔輸送層、発光層、金属電極を積層した有機電界発光 (EL) 素子において、光電変換能を有する有機感光体 (フタロシアニン) を挿入した新規な素子構造を作成した。この素子は、外部から光照射することで輝度が百~千倍向上することが明らかとなった (図 3)。

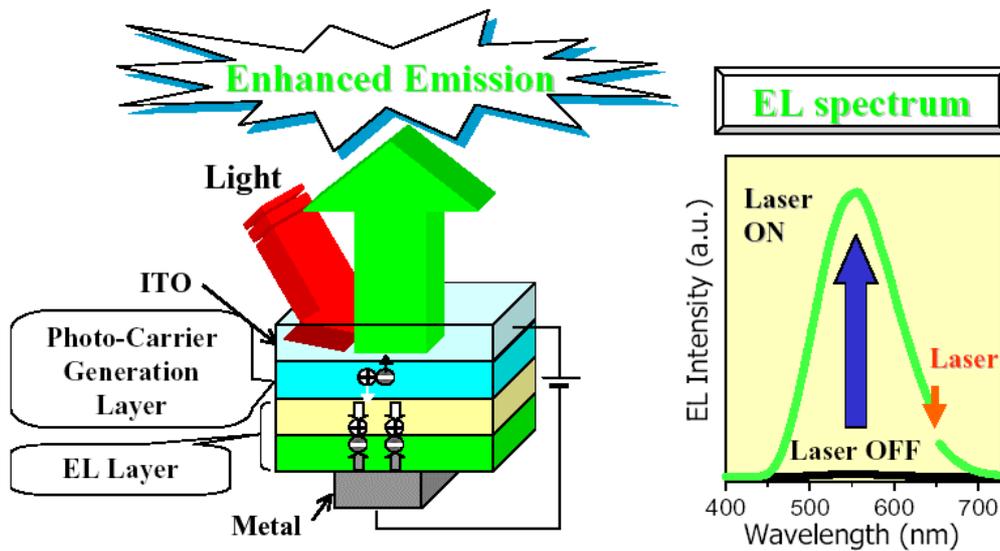


図 3. 光誘起電界発光素子の構造と発光スペクトル

4) 光誘起表面レリーフグレーティング (PSR)

側鎖にアゾ基を有する高分子において、融点が 250°C 以上のアゾポリマーを合成した (図 4)。光照射により、アゾ基がシス型またはトランス型に異性化することにより薄膜表面に凹凸が形成されることが知られている。集光した光の照射により、その偏光特性を反映した凹凸ができることを明らかにし (図 5)、書き換え可能ホログラムへの応用可能性を示した。

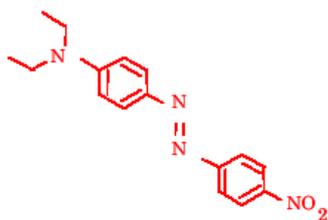


図 4. アゾポリマーの構造

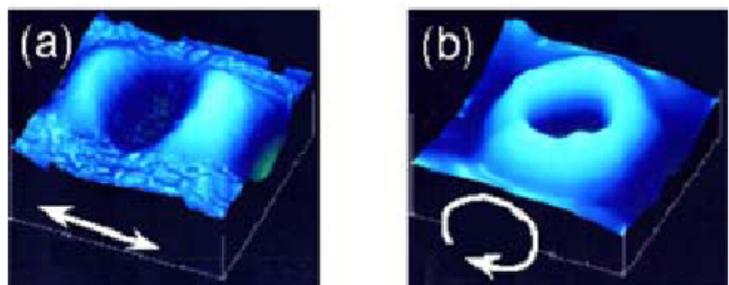


図 5. 偏光 (a) または円偏光 (b) した光の照射により形成された PSR

＜サブテーマ8＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光電子材料の研究（八瀬 清志）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	5 件	6 件	4 9 件	6 0 件
国際	5 0 件	1 件	4 4 件	9 5 件
合計	5 5 件	7 件	9 3 件	1 5 5 件

(2) 著論文による発表の内訳

1) 国内誌

Y. Ichino, T. Yatabe, N.Minani : “Structural studies of vacuum-deposited thin film of permethyloligosilanes with phenyl end groups”、 Jpn. Appl. Phys.、 39、 L1002-L1005、 (2000)

計 5 件

2) 国際誌

N. Minami, S. Kazaoui, R. Jacquemin, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, Y. Achiba : “ Optical properties of semiconducting and metallic single wall carbon nanotubes: effects of doping and high pressure “、 Synthetic Metals、 116、 405-409、 (2001)

計 5 0 件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌

南信次、S. Kazaoui : 「カーボンナノチューブのドーピングと光・電子物性変化」、化学フロンティア② カーボンナノチューブ ナノデバイスへの挑戦 第8章、化学同人、119-128、(2001)

計 6 件

2) 国際誌

J.P.Ni, Y.Ueda, Y.Yoshida, N.Tanigaki, K.Yase, D.K.Wang : “Characterization of Distyrylbenzene Derivative Thin Films Vapor-deposited on Highly Oriented Poly(p-phenylenevinylene) Friction-transferred Layers”、Proceedings of SPIE、4105、280-289、(2001)計 1 件

2. 特許出願等

2000年2月29日、「偏向カラーフィルター用材料」

鎌田俊英、田野隆徳、牛島洋史、小笹健仁、特願 2000-54253

計 1 5 件 （国内 1 4 件、国外 1 件）

3. 受賞等 なし

＜サブテーマ8＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光電子材料の研究（八瀬 清志）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：a 世界トップレベルの極めて優れた成果が得られた。

本研究はフォトニック材料、とくに電気光学的性質を示す物質を設計、合成し、その機能を研究し、顕著な成果を得ている。

その第1は、配向性が高く液晶としての性質を示すオリゴシランを合成し、しかもこれが 100 kV/cm の電場の下で、 $0.001 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を上回る極めて高いホール移動度を示すことである。

第2は、オリゴフェニレン、オリゴチオフェン、およびこれらのコオリゴマーを合成し、それらをハロゲン化アルカリの結晶上に配列した結晶として成長させ、それらの電荷移動度を明らかにしたのみでなく、その配向した薄膜が青、黄、赤の蛍光を放出し、しかもこれが顕著な偏光性を示すことである。

第3は、光応答性有機 EL デバイスの作製である。通常の発光性のアルミニウム錯体の層とホール輸送層からなる EL 系にさらに光照射により電荷を発生させるためにチタニルフタロシアニンの層を加えたデバイスを作製し、これに EL 作動用の電場を作用させるとともに、 650 nm のレーザーにより電荷発生層を光励起すると、発光層からの発光が飛躍的に増幅されることで、この方式は Photo-assisted EL device と称される。

第4は、高いガラス転位点 (250 度) をもつアゾベンゼンポリマーを合成し、これを近接場の条件下で偏光により照射し、近接場的に表面レリーフを作製したことである。

評価委員会においては、本研究は論文発表の実績からも非常に高く評価された。第1のオリゴシランに関しては、高いホール移動度をもつホール輸送物質の創出に関心が寄せられた。第2のオリゴチオフェン系の発光については、LED、EL とともに青色と赤色の発光が望まれる折、その発光について興味もたれた。第3の Photo-assisted EL device については、新しい興味深い発見であり、実用化には時間を要するものの、実用化を目指した基礎的な研究が期待された。また、この分野全体として、基礎的な分光実験グループや分析のグループとの一層の連携が強く示唆された。

2-2. 光反応性材料の研究

<サブテーマ9> 研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光反応性材料の研究（松本 睦良）

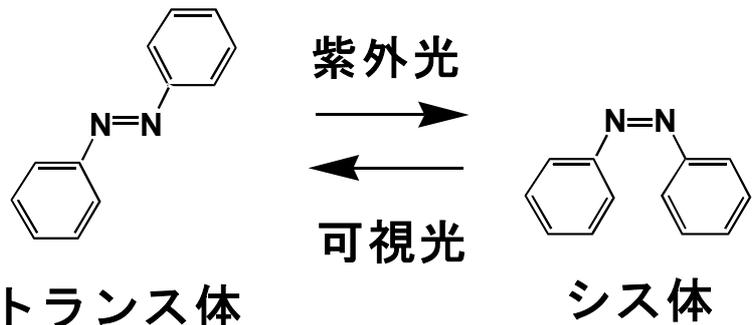
【研究目標の概要】

生体内の視覚系での情報変換・伝達機構を、光による有機物質の構造変化をトリガーとするスイッチング、化学増幅ととらえ、これをモデルとして、光/光、光/電気情報変換機能を有する分子デバイスの開発に資する。

【研究成果の概要】

ウ. 研究成果

a) 生体中の視覚系では、レチナールという色素分子が光を吸収すると異性化し、素早く分子の形状が変化する。この分子形状の変化が引き金となり色素を取り囲むタンパク質の構造が変化し、ナトリウムイオンチャンネルが閉じ、電気信号に変換された後、最終的に脳へ情報が送られる。この系をモデルとする分子デバイスのプロトタイプ構築を行った。光により異性化する分子としてはアゾベンゼンを用いた。この分子は暗所下でトランス体をとる。紫外光照射によりシス体に異性化し、可視光照射によりトランス体に戻る。この異性化の際に分子が棒状構造から屈曲構造にスイッチするため、周囲の有機分子の集合状態を制御することが可能になる。そこで、アゾベンゼン誘導体とシアニン色素誘導体の混合ラングミュア・



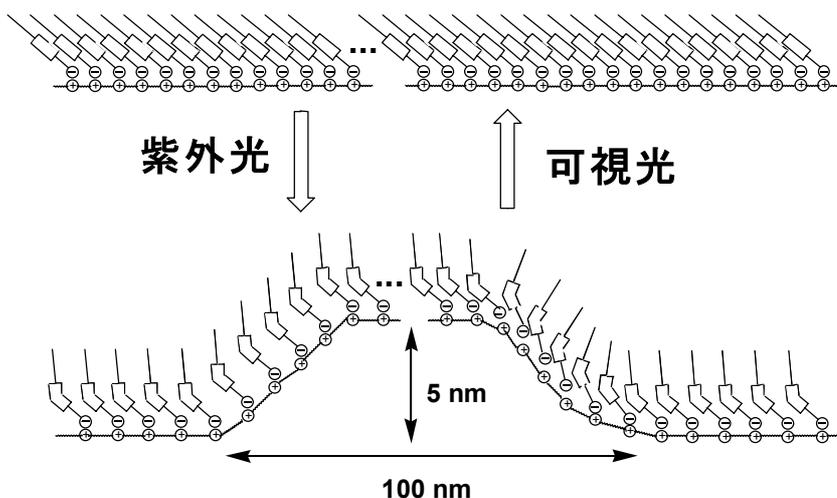
プロジェクト膜（以下 LB 膜と略す）を製作した。この膜に、紫外光、可視光を交

互照射したところ、長波長側の線幅の狭い吸収の強度が次第に増加した。このことからシアニン色素は J 会合体と呼ばれる会合体を形成したことがわかる。また J 会合体形成に伴い、膜表面から円錐形の構造体が出現し、その大きさが次第に増加した。これらのことは、アゾベンゼンの光異性化を引き金として、LB 膜の構造と光学特性を制御できることを示している。同様の現象は別のシアニン色素とアゾベンゼンの混合 LB 膜についても観察されたことから、一般的に適用できる手法であることがわかる。さらに、アゾベンゼンの光異性化はメロシアニン色素の J 会合体形成の誘起にも有効であった。この場合は、円形の二分子膜の厚みを持つ構造が J 会合体形成とともにフラクタルな形状に変化した。また、アゾベンゼンの光異性化は J 会合体のための核を形成する手助けを行っていることがわかった。

b) LB 膜中の光異性化は「自由体積」という考え方で説明されてきた。「分子の断面積が増加する異性化反応は、その増加を許容する自由体積が存在する場合にのみ進行する」という概念である。たとえばアゾベンゼンについて考えてみると、トランス体の断面積に比べて、シス体の断面積の方が大きい。膜に自由体積が存在する限りは、この断面積の増加を吸収することができるため異性化反応が進行するが、自由体積がなくなった段階で異性化反応は進行しなくなる。この概念には「異性化の前後で膜の二次元

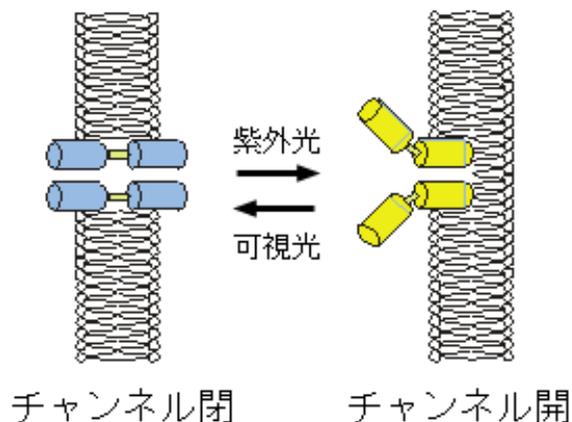
性は保持される」ということが暗黙に仮定されている。異性化により膜が三次元構造に変化する場合は、断面積の増加を膜中の隙間で吸収するという考え方の妥当性がなくなるからである。

アニオン性のアゾベンゼン誘導体をカチオン性ポリマーで裏打ちした構造を有する複合LB膜を作製し、紫外光を照射したところ、90%のアゾベンゼンがシス体に異性化した。この異性化と同時に膜表面から、高さが5nm、底面の径が100nmの丘状の構造体が多数形成した。さらに可視光照射を行ったところ、アゾベンゼンのほとんどはトランス体に戻るとともに、膜表面に形成された丘状の構造体も消失した。



三次元の構造体の形成は、図に示すように、トランス体からシス体への異性化に伴う分子断面積の増加により、膜が部分的に湾曲したためであると思われる。この現象は自由体積の概念の前提である「二次元構造の保持」を満たさないため、自由体積の概念に対する反証となった。

c) 生体膜のイオンチャンネルの開閉は、視覚・嗅覚・味覚等の感覚細胞膜において、情報の受容・伝達・変換に大きな役割を果たしている。このシステムをモデルとしイオン透過性の光制御を行った。二本の両親媒性 α -ヘリックスを軸方向にアゾベンゼンで連結した分子 am-MAzoM を合成し、チャンネル形成モデル分子とした。LB法を用いてこの分子を脂質二分子膜中に組み込んだところ、am-MAzoM はチャンネル様のバンドル状会合体を形成した。この混合LB膜に可視光照射を行うと、図に示すようにアゾベンゼンが屈曲し高次構造を保ったまま分子の一部が膜から突き出されることが強く示唆された。この混合LB膜を電極基板上に累積したチャンネル被覆電極を作製し、印加電圧を固定した状態で紫外光照射前後での電流応答を調べた。暗所保持状態では am-MAzoM バンドルを介するカチオンの透過に基づく比較的大きな電流応答が観測されたが、紫外光照射によりその値は顕著に減少した。この光によるチャンネル被覆電極の電流応答変化は膜中の am-MAzoM バンドルの構造の変化と良い対応を示す。即ち、am-MAzoM の光異性化に伴うバンドルの一部の膜からの抜け出しが、イオン透過路の閉鎖を引き起こしたものと考えられる。以上の結果は、二分子膜の構造とその膜を介するイオン透過性を光制御できることを表している。このような脂質二分子膜を用いたイオン透過性の光制御は、生体模倣型分離膜の新しい概念の構築として興味深い。



＜サブテーマ9＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光反応性材料の研究（松本 睦良）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	7件	7件	48件	62件
国際	21件	1件	22件	44件
合計	28件	8件	70件	106件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

H. Tachibana, M. Matsumoto : “ Control of in-plane orientation of merocyanine dye in mixed Langmuir-Blodgett films using salt formation with matrix”、 Jpn. J. Appl. Phys.、 39, L884-L886 (2000)

計7件

2) 国際誌

M. Matsumoto, M. Shimomura : “ Investigation of the orientation of amphiphiles in Langmuir-Blodgett films using IR spectroscopy ”、 Mol. Cryst. Liq. Cryst.、 349、 207-210 (2000)

計21件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌

松本睦良：「LB膜中での光反応」、日本油化学会誌、49、1099-1106、(2000)

計7件

2) 国際誌

M. Matsumoto, S. Terrettaz, H. Tachibana : “Photo-induced structural changes of azobenzene Langmuir-Blodgett films”、 Adv. Colloid Interfac.、 87、 147-164、 (2000)

計1件

2. 特許出願等

2001年6月14日、「硫酸化糖鎖及びその製造方法」、鶴沢浩隆、箕浦憲彦、曾暁雄
特願 2001-180163

計3件（国内3件、国外0件）

3. 受賞等

日本膜学会研究奨励賞、樋口真弘、2001.5.12

＜サブテーマ9＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光反応性材料の研究（松本 睦良）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：b 世界レベルの優れた成果が得られた。

本研究は光による信号の伝達、増幅、あるいは膜物性の変化等をもたらす光応答性材料の開発を標榜し、LB 膜中の光応答性物質を光照射し、それが引き起こす膜の構造変化を研究している。

第1に、2個のアゾベンゼンユニットをもつ有機イオンのLB 膜中の光異性化において、その光定常状態におけるシス型の割合は分子1個あたりが占める面積とともに増加し、これは系の自由体積に支配されることを示すが、他方別のアゾベンゼン系イオンのLB 膜中の光異性化は、モルフォロジーの可逆的变化を伴い、いわゆる自由体積の通則には従わないことを示した。これらの結果は機能性をもつ分子膜の設計に示唆を与えるものである。

第2に、アゾベンゼン系イオンのLB 膜中に添加したシアニン色素は、光照射によるアゾベンゼンの異性化により、その会合が誘発されてJ 会合体を形成し、その結果膜のモルフォロジーの劇的な変化をもたらす。これは光照射が膜のモルフォロジーを非常に大きく変化させる最初の発見であり、今後膜の生物学的活性の制御にも発展しうるであろう。

第3は、ジアセチレンをLB 膜中で光照射して、その重合を起こさせると、重合に伴い膜の相転位がおこり、膜の色の変化を引き起こし、これは重合により膜のひずみが増加して膜の構造の変化をもたらすことに起因する。

評価委員会では、このような光によるモルフォロジー変化は興味あるものであるが、その追跡には、空間および時間分解能をもつ顕微的分光法を利用すべきことが示唆され、さらなる戦略とアイデアも期待された。また焦点を、たとえばジアセチレンの光重合等に絞り込むとよいとの意見も述べられた。

2-3. 光材料計測の研究

<サブテーマ10>研究目標の概要・成果の概要

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光材料計測の研究（小島 勇夫）

【研究目標の概要】

光技術を基礎にした新しい原理に基づく材料計測技術の開発を目指すとともに、次世代の光機能材料の開発研究を支えるための「光材料計測」に関する研究を行う。このために、光、特にレーザーを用いて固体表面における極微小領域における超高感度分析・計測技術の開発を行う。また、放射光やレーザーの波長変換を利用した高品質の励起源の開発などにより機能性材料の高感度表面計測や、超高压力下における in-situ 分光計測により新規物質の形成機構の解明などを行う。

【研究成果の概要】

- 1) 固体表面に形成された薄膜を光導波路として用い適当な波長領域の光を導くと、薄膜表面の極近傍にはエバネッセント波がしみ出る。この領域に検出したい物質をおくと、物質の光吸収が生じる。光導波路中の光は極めて多数回の反射を繰り返すことと、バックグランドが低いため超高感度なスペクトル測定が可能となる。このスラブ光導波路分光（SOWG分光法）は、当研究所の独自のアイデアによるものであり、これまで表面に吸着した 0.1~0.01 分子層以下の色素の吸収スペクトルが測定できることを示すとともに、スラブ光導波路を媒体とした光熱変換法を新たに考案し、高感度小型センサーをモデル化した。さらに、このスラブ光導波路分光は、透明電極薄膜と組み合わせて色素やタンパクの電気化学反応のその場計測や、生体物質の高感度計測に発展している。

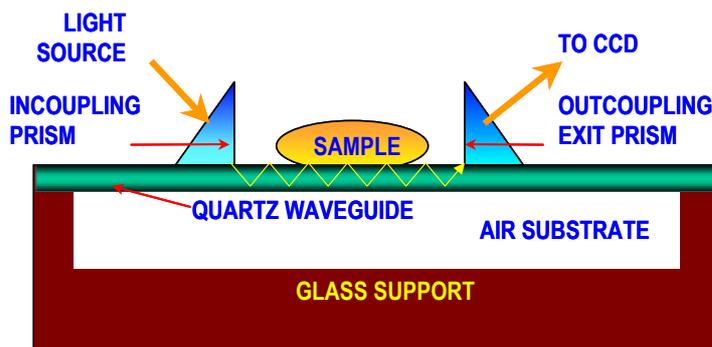


図1 SOWG 分光法の原理

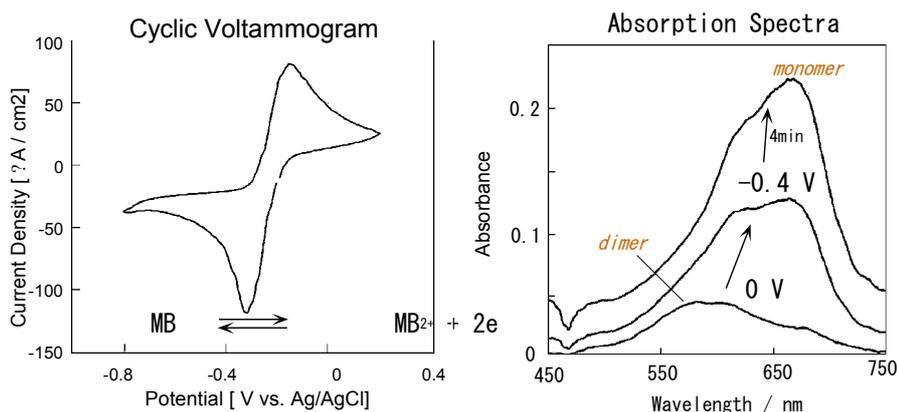


図2

透明電極表面における電気化学反応中のメチレンブルー吸着のその場観察

2)放射光を用いると励起源としての光源波長を自由に選択できることから、従来計測手法では困難な非破壊深さ方向分析が可能になる。これまで、nmレベルの膜厚の極薄膜を用いて、光電子信号の固体中での減衰長さと運動エネルギーの関係を精密に調べ、従来の計算式の正確さを評価するとともに実用触媒の深さ方向分析に適用した。さらに、このような高度の手法をその場分析に適用する目的で、レーザープラズマを励起光源とする新規の計測技術の開発を目指し、そのための要素技術である多層薄膜の作製・評価技術の開発などを行った。開発された軟X線ミラーを用いて、実験室で動作するC-K α を励起源とする軟X線光電子分光を試みた。

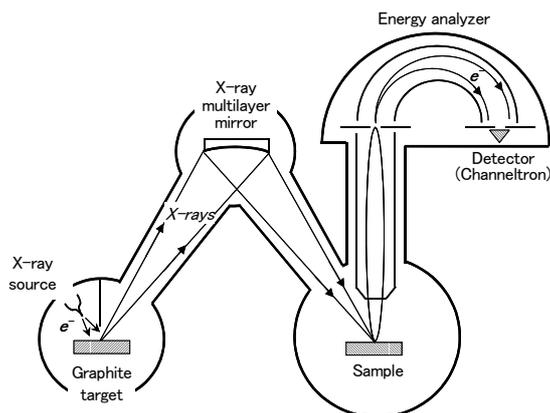


図3 実験室軟X線光電子分光装置

3)独自に開発した高圧技術と分光学的手法を用いて氷中のプロトン拡散測定に初めて成功した。軽水(H₂O)と重水(D₂O)の二層膜間でのプロトン(H⁺)とデュウテロン(D⁺)の相互拡散過程を赤外振動スペクトル測定で観測したものである。高圧実験下では、空隙のない高密度構造を持つ「高圧氷」が出現し、水分子の拡散が抑制されるとともに、融点が上昇することにより、プロトン拡散が加速され、いわゆる「高温氷」が実現される。127℃、10万気圧における拡散速度(拡散係数)は10⁻¹⁵m²/sであり、1気圧、-15℃の常圧氷中のプロトン拡散係数(推定値)と比べて5桁大きいことがわかった。プロトンは1秒間に約300ナノメートルの速さで氷中を移動する計算になる。

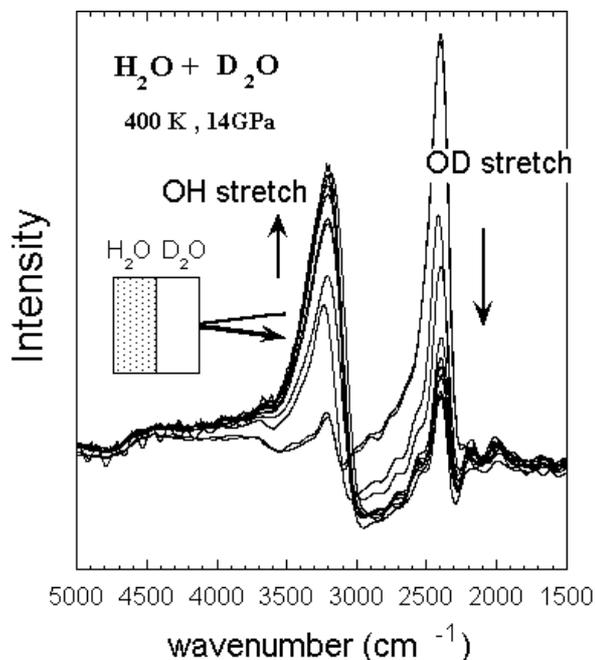


図4 高圧下における軽水(H₂O)／重水(D₂O)二層膜の赤外反射スペクトルの時間変化

＜サブテーマ10＞研究成果公表等の状況

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光材料計測の研究（小島 勇夫）

1. 研究成果発表等

(1) 研究発表件数

	原著論文による発表	左記以外の誌上発表	口頭発表	合計
国内	4件	4件	39件	47件
国際	17件	2件	35件	54件
合計	21件	6件	74件	101件

(2) 原著論文による発表の内訳

1) 国内誌

K. Sato, Y. Araki, N. Matsubayashi, M. Imamura, K. K. Bando,

H. Shimada : “Local structure analysis of unsupported MoS₂ based catalysts”, Photon Factory Activity Report Part B, **18**, 162 (2000)

計4件

2) 国際誌

E. Katoh, H. Yamawaki, H. Fujihisa, M. Sakashita, K Aoki : “Protonic diffusion in high-pressure ice VII” , Science **295**, 1264-1265 (2002)

計17件

(3) 原著論文以外による発表（レビュー等）

1) 国内誌

中山敦子, 藤久裕司, 青木勝敏 : 「高圧下における C₆I₆ の結晶および分子構造」、高圧力の科学と技術、**10**、214-220、(2000)

計4件

2) 国際誌

Y. Nagumo, S. Hayashi, T. Yagi, T. Matsumura, S. Yamazaki, K. Honda, I. Kojima : “Pulsed X-ray emission by laser plasma triggered electron beam ” ,SPIE Proceeding, **3933**, 404-411 (2000)

計2件

1. 特許出願等 なし

2. 受賞等

日本表面科学会論文賞、野副 尚一、2001.12.1

計2件

＜サブテーマ10＞評価結果

研究機関名（研究総括責任者）：（独）産業技術総合研究所（立矢 正典）

サブテーマ名（責任者）：光材料計測の研究（小島 勇夫）

1. サブテーマの研究成果について（世界レベルと比較した水準に基づき評価）

評価：b 世界レベルの優れた成果が得られた。

本研究は表面や界面をそのまま高感度で分析することを目標としている。その一つとして、**Slab Optical Waveguide Spectroscopy (SOWG)**の手法を開発し、これによりチトクローム C 等各種のタンパク質の吸着状態の吸収を測定した。もう一つとして、**SR** からの波長可変の軟 X 線を光源とする新しい X 線光電子分光法の開発を達成した。

評価委員会では、**SOWG** 法は表面吸着状態の研究法として興味深いものであるので、さらに赤外分光を行なうことができるとより強力であること、また表面の分析には表面プラズモン分光の利用や、また **STM** や **AFM** 等の併用が示唆された。さらに、今後独自の視点に立っての機器開発を推進を続けてほしいとの意見も述べられた。