

美しい色、そして快い光—貝紫、竹取物語から光エレクトロニクスまで—

筑波大学名誉教授 徳丸 克己

Beautiful Color and Pleasant Light — From Tyrian Purple, Taketori Monogatari (The Tales of a Bamboo Cutter) to Photo-electronics —

Katsumi Tokumaru

Professor Emeritus, University of Tsukuba

Significant roles of color of, and emission of light from, organic materials is described. Attention is paid to the features of the excited state undergoing emission and noticeable reactions competing with deactivation. Finally, argument is done on how to make a new breakthrough in “photo-electronic” materials.

人類は太古の昔から美しい色を追い求め続け、また快適な光を望んできている。本講演は色と発光、主として有機分子が自然光を吸収してもたらす色と、分子の光吸収や電荷の再結合により生成する励起状態の挙動のいくつかについて述べる。なお、有機物質は無機半導体とは異なり、必ずしも明確なバンド構造を形成せず、個々の分子のもつ軌道が分子の間である程度相互に作用しあっていると見てよい。

「光—」には、“photo-” と “opto-” があるが、本講演の内容は、もっぱら “photo-” に関する。

この分野の研究では、あるブレークスルーが目覚ましい発展を惹き起こす。では、ブレークスルーは如何にして起こるかであるが、多くの場合周辺あるいはやや異なる分野からの着想やヒントによるように見える。そのようなブレークスルーが技術に展開するとき、それが齎す国の経済にはきわめて大きなものがある。本講義では、そのような事例のいくつかを紹介し、若い方々によるわが国からの力強い発信の参考になれば幸いである。本要旨は、紙面も限られるので、サイエンスそのものの詳細は本講演でご覧になって頂くことにして、この課題にかかわる話題を記すことにしたい。また、スペースの関係で、個々の文献は引用せず、それらの多くが引用されている関連のある成書や筆者の解説等を末尾に掲げる。

染料と色

衣服を染める染料は非常に古い時代から利用されてきており、その広い意味での技術は、まさに各地域の産業の興亡を通して、経済や政治にまで関わっている。有機化学の教科書の冒頭にしばしば登場するフェニキアの時代に地中海東岸（現在のレバノン）の特産品であったモーブ色の染料の帝王紫（Tyrian purple）あるいは貝紫の色素は、藍染めの成分のインジゴと分子の骨格が全く同じである。インジゴのベンゼン環上の水素原子の 2 個が

臭素原子で置換されたものが帝王紫の色素で、

そのため吸収が短波長側にシフトし、色が藍色からモーブ色に変化する。

現在染料化学工業は化学工業全体の中の僅かな比率に過ぎないが、染料製造の際に培ってきた技術が各種の先端材料の製造に利用されていると言えよう。たとえば、現在写真はデジタルカメラが多くなりつつあるが、高度の技術が積層された薄膜に濃縮された高性能の写真フィルムを製造できる技術をもっているのは世界でもごく僅かの国々に限られる。

光が惹き起こす色の変化：フォトクロミズム

いくつかの物質 (A とする) は光照射により、その励起状態が異性体 (B とする) に変化し、その結果吸収の変化を起こす。



たとえば、九大の入江正浩教授らが研究してきた一連のジアリールエテン (diarylethene) は、光照射により環状構造を形成し、共役系が長くなるため、より長波長に吸収を示す。無色の場合は着色する。生成した異性体は長い波長の光の照射によりもとの物質に戻る。この現象は、フォトクロミズム (photochromism) とよばれる。この往復の光異性化をたとえば 10 万回繰り返すことができると、記録材料として利用できる。このフォトクロミズムはわが国の発展が顕著な領域として、国立科学技術政策研究所の資料にも挙げられている。

わが国では、すでに 1950 - 60 年代にお茶の水大学で故林太郎教授、前田侯子教授らが通称ロフィンが起こすフォトクロミズムを発見研究を進めていたが、米国の DuPont 社の研究者により着目され、同社がこれを光重合開始剤として商品化し、わが国の産業で最初に工業化されなかったのは残念であった。

励起状態の三つの特徴

緑色植物の光合成は、葉緑体中のクロロフィルが太陽光により励起され、その周辺の物質との間で電子移動を起こし、最終的に、水から電子を奪ってこれを分子状酸素とし、獲得した電子で還元性物質を蓄積し、結局二酸化炭素を還元して糖にする一連の過程である。

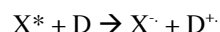
では、光を吸収して励起状態が生成すると、どうして電子のやりとりを行なうことができるのであろうか？ここで、励起状態の基本的な特徴を眺めてみよう。

ある基底状態の分子 (X) が光を吸収して励起状態 (X^*) を生成する。

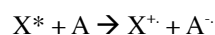
第一に、この励起状態は基底状態に比べて励起エネルギーに相当する分だけエネルギー

が高い。この高いエネルギーを用いて、結合の切断 (例: 光分解) や結合の組み替え (例: フォトクロミズム) を行なうことができる。

第二に、分子軌道を考えたとき、基底状態では、最高被占軌道 (HOMO) は 2 個の電子で占められ、また最低空軌道 (LUMO) は空である。光吸収により HOMO の電子の 1 個が LUMO に励起されたとする。そうすると、励起状態では、HOMO には電子 1 個分の空席があるので、ここに電子供与体 (D) から電子を受容することができる。すなわち、電子受容体あるいは酸化剤として作用できる。



他方、LUMO には余分の電子があるので、これを電子受容体 (A) に与えることができる。すなわち、電子供与体あるいは還元剤として作用できる。



これらの過程の自由エネルギー変化が負かあるいは負に近ければ、電子移動が進行する。

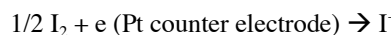
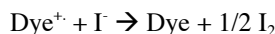
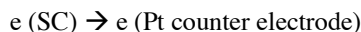
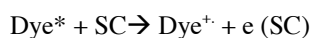
第三に、しかし、励起状態は短い寿命で失活する。したがって、電子のやりとり等の他の分子との作用は、その寿命の内でないとは進行しない。一見速度の小さい過程も、励起状態の寿命が長ければ、失活と競争して起こり得る。

光が惹き起こす電子の流れ

1969 年に東大生産研で、本多健一教授と当時大学院生であった藤嶋昭教授らが酸化チタンに紫外光を照射すると、水を酸化して酸素を発生するとともに、水を還元して水素を発生させることを報告し、この分野の研究を国際的に先導した。

ついで太陽光の中の可視光を利用するために、色素を増感剤とする太陽電池の研究が進められ、1976 年に阪大基礎工学部で坪村宏教授、松村道雄教授らは、多孔性の半導体 (SC と略記; ここでは ZnO) 電極に有機色素 (Dye) を吸着させ、ヨウ素、

ヨウ化物イオン系をメディエーターとして、当時として高い効率を達成した。



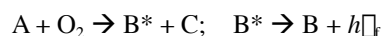
1991年にスイスの M. Graetzel らは、半導体電極をさらに多孔質化するために酸化チタンのナノ粒子を用い、これに増感剤としてルテニウム錯体を吸着させ、坪村、松村と同じヨウ素のメディエーターを用いて、効率を飛躍的に上昇させた。そのポイントの一つは、錯体化学に詳しい M. K. Nazeeruddin らが周知のルテニウム錯体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を修飾した分子を合成して、半導体への吸着性を増し、さらに吸収を長波長化した錯体を設計合成したことであった。

また、有機固体太陽電池は、光照射により電子の移動を起こさせ、電流を取り出すが、最初のブレークスルーは電子の供与体 (p 型) と受容体 (n 型) を混合せずに、1986 年に Kodak 社の C. W. Tang が発表したように、フタロシアニンの薄膜 (p 型) とペリレンのカルボン酸誘導体の薄膜 (n 型) を積層したことであった。

化学的作用が惹き起こす発光：化学発光

竹取物語は、竹林の中で光っている竹の中から女兒が出てきて成長するロマンに溢れた平安初期の物語である。現実には、竹そのものは光らないが、故中野稔群馬大教授らは新鮮な筍は切断される際に発光 (luminescence) を起こすことを見出した。犯罪捜査や探偵小説で血痕の検出に利用されるルミノール反応は、ルミノール (以下の簡略化した式で A と記す) が血液中の鉄を含むヘモグロビンの作用で空気により酸化され、そのときの酸化生成物の一つ (B) が励起状態 (B^*) で生成し、これが基底状態に失活するときに放出する蛍

光 (fluorescence) を検知する。なお、空気の代わりに酸化剤を用いても同様に発光する。



ホタルの発光も夜光虫の発光も、すべてこれらに含まれる物質が空気により酸化され、生成する励起状態が失活するときに放出する蛍光である。現在市販されている各種の色に発光する商品は、一般に酸化剤による酸化反応に伴う発光を利用している。

電気化学的作用による発光：電気化学発光

ルブレン等の芳香族炭化水素 (X) を溶液中で電気分解すると、陽極側でその一電子酸化体 (X^+) が生成し、他方陰極側でその一電子還元体 (X^-) が生成する。これらが溶液中を拡散して遭遇すると、その間で電荷の再結合を起こし、エネルギー的に可能な場合は、炭化水素の一重項励起状態 (X^*) が生成し、これが失活するときに蛍光を放出する。この発光は電気化学発光 (electrochemiluminescence; ECL) とよばれる。



この発光は 1960 年代から研究されてきたが、その効率は必ずしも高くなかった。近年三洋電機で浜田祐次博士、西村和樹氏らが非常に薄型の透明な電池系を構築し、効率を飛躍的に上昇させ、高輝度の発光を達成した。

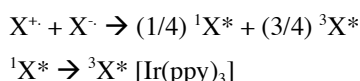
電界が惹き起こす有機物質の発光：有機 EL

有機物に電界を作用させて電荷を生成させ、その再結合により発光を起こす試みは 1960 年頃から芳香族炭化水素のアントラセン等を用いて、いろいろ試みられたが、発光の効率は決して高くはなかった。その第一のブレークスルーは、積層型の有機固体太陽電池を研究していた Kodak 社の C. W. Tang らが発光体と電荷輸送体をそれぞれの層として積層し、2 層型のデバイスを作成したことで、蛍光発光剤かつ電子輸送剤として、以前から知られていたアルミニ

ウム錯体、通称 Alq_3 を用いた。この錯体は元来微量のアルミニウムイオンを着色体として捕捉分析するための錯体の一つであり、これに着目したのは、Tang の化学のバックグラウンドによるものと言える。

その後、英国で固体物理の R. Friend らがわが国ではもっぱら導電性高分子として研究されてきた物質の蛍光を利用した高分子 EL を作成し、各種の材料を天然物化学の A. Holmes らが合成した。

1987 年の Tang らの報告の頃、九大総合理工学研究科の齋藤省吾研究室で、当時大学院生の安達千波矢教授は筒井哲夫教授らと、発光層、ホール輸送層、電子輸送層を積層した 3 層型の EL を創出し、これが現行の有機 EL の基本型となった。ついで、彼等は、1990 年頃に、有機カルボニル化合物の低温での燐光を利用する 燐光 EL を報告したが、1999 年に米国で固体物理の S. R. Forrest と 錯体化学の M. E. Thompson らは、常温でも高効率の燐光性金属錯体として報告されていたイリジウム錯体、 Ir(ppy)_3 を用いた常温燐光 EL を実現し、有機 EL の第 2 のブレークスルーと言われた。一般に、電荷の再結合は一重項と三重項を 1:3 の比率で生成する。常温燐光材では、一重項が効率よく三重項に項間交差するので、結局電荷の再結合により、燐光性の励起状態を 100 % の効率で与える。その後の有機 EL の発展には目覚ましいものがある。しかし、基本的な物質である Alq_3 の励起状態の挙動もまだ十分に把握できているわけではない。



わが国からの力強い発信のために

上にいくつかの事例を示したように、国際的にインパクトの高いブレークスルーには、新しい着想とともに、既知の物質の特

性に如何に気が付くかという要因が大きい。それには、研究者として、現在の研究を別の観点から眺めてみるという視点に立って、やや異なる分野に視野を拡大することが必要である。また、わが国には、たとえば二三十年前の優れた研究の蓄積があるので、それを有効に活用することも有意義である。さらに、当然ながら目的に応じた共同研究も重要となろう。これに加えて、国としては、大局的観点から研究費を適切に配分できる人材群も不可欠である。今後わが国の、とくに若い研究者諸氏がわが国の蓄積も十分に生かしながら、国際的に強い発信をすることを期待してやまない次第である。

最後に「少年よ、大志を抱け!」。次の言葉の方が明快かも知れません。

Boys and Girls, be ambitious!

参考になる成書と筆者の解説

1. 徳丸克己、「有機光化学反応論」東京化学同人 (1973).
2. 徳丸克己、「光化学の世界」、日本化学会編、新化学ライブラリー、大日本図書 (1993).
3. 井上晴夫、高木克彦、佐々木政子、朴鐘震、「基礎化学コース 光化学 I」、丸善 (1999).
4. 「光と化学の事典」丸善 (2002).
5. 堀江一之、牛木秀治、渡辺敏行、「新版 光機能分子の科学 分子フォトンクス」、講談社サイエンティフィク (2004).
6. 時任静士、安達千波矢、村田英幸、「有機 EL ディスプレー」、オーム社 (2004).
7. 徳丸克己、応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会誌: M&BE, **16**, 3 (2005).
8. 徳丸克己、「光エレクトロニクスのための光化学の基礎」、雑誌「現代化学」(東京化学同人刊) に 2006 年 4 月号から連載中
9. 徳丸克己、光化学、**37**, 85 (2006).
10. 徳丸克己、光学、**35**, 499 (2006).