

Fri. Mar 25, 2022

B302

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3am] Innovation of chemistry and materials science by digital transformationChair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino
9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)**[B302-3am-01] Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields**
○Hiromoto Shimadzu¹ (1. Japan Science and Technology Agency)
9:10 AM - 10:00 AM**[3B30201-04-3add] Incubation Time**
10:00 AM - 10:10 AM**[B302-3am-02] Process Design and Control Based on Process informatics**
○Hiromasa Kaneko¹ (1. Meiji University)
10:10 AM - 10:40 AM**[B302-3am-03] Multiscale Simulation for Polymeric Materials**
○Takeshi Aoyagi¹ (1. National Institute of Advanced Science and Technology)
10:40 AM - 11:10 AM**[B302-3am-04] Novel optimization method with digital twin for SiC crystal growth system**
○Toru Ujihara¹ (1. Nagoya Univ.)
11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3pm] Innovation of chemistry and materials science by digital transformationChair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino
1:00 PM - 3:10 PM B302 (Online Meeting)**[B302-3pm-01] Digitization of Organic Synthesis**
○Seijiro Matsubara Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
1:00 PM - 1:50 PM**[B302-3pm-02] Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations**○Satoshi Maeda Maeda¹ (1. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:30 PM

[B302-3pm-03] Materials Data Platform DICE for Material DX○mikiko tanifuji¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

B301Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology**[B301-3am] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology**Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao
9:00 AM - 11:20 AM B301 (Online Meeting)**[B301-3am-01] Neutral pH electrolyzer as a potential disruptive technology for pure hydrogen generation**
○Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)
9:10 AM - 9:40 AM**[B301-3am-02] Photocatalytic properties of metastable oxynitrides**
○Kazuhiko Maeda¹ (1. Tokyo Institute of Technology)
9:40 AM - 10:10 AM**[B301-3am-03] Contribution of fermentation industry to carbon neutrality. Is it new or old innovation?**
○Satoshi Koikeda¹ (1. Amano Enzyme Inc.)
10:20 AM - 11:20 AMSymposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology**[B301-3pm] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology**Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao
1:00 PM - 3:40 PM B301 (Online Meeting)

[B301-3pm-01] Chemical Synthesis by Water and Power

○Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-3pm-02] Development of gas diffusion semiconductor electrodes and photoelectrochemical water vapor splitting to produce hydrogen

○Fumiaki Amano^{1,2} (1. The Univ. of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-3pm-03] Development of Function-Integrated Catalytic System for Small Molecule Conversion

○Mio Kondo¹ (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

[B301-3pm-04] CO₂ hydrogenation to methanol using multinuclear complex catalyst at low temperature under gas phase

○Yuichiro Himeda¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2:40 PM - 3:10 PM

B303

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3am] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-3am-01] Contribution of glass to society

○Naoki Sugimoto¹ (1. AGC Inc.)

9:10 AM - 10:00 AM

[B303-3am-02] Innovative Potential of Glass: Ultra-thin Glass

○Hiroki Mori¹, Yoshinori Hasegawa¹ (1. Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

10:00 AM - 10:30 AM

[B303-3am-03] Synthesis and properties of glassy state of metal-organic frameworks (MOFs)

○Satoshi Horike¹ (1. Kyoto University)

10:40 AM - 11:10 AM

[B303-3am-04] Fluorescence of glass containing rare earth ions

○NARUHITO SAWANOBORI¹ (1. Sumita Optical Glass, Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3pm] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3pm-01] International Year of Glass: Glass moving forward with development -New functionalities and application prospects-

○Tetsuji Yano¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:50 PM

[B303-3pm-02] Anti-bacterial and Anti-viral coating for glass by Sol-gel method

○Mizuho Matsuda¹ (1. NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B303-3pm-03] Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

○Daisuke Kitayama¹ (1. NTT Corp.)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-3pm-04] Development of glass appearance simulation system

○Ken Uemura¹ (1. AGC Inc.)

3:00 PM - 3:30 PM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3vn] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi
4:10 PM - 6:30 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3vn-01] Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening

○Jun Matsuoka¹ (1. The University of Shiga Prefecture)

4:10 PM - 4:40 PM

[B303-3vn-02] Microscopic and thermodynamic

understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient

○Masahiro Shimizu¹ (1. Kyoto Univ.)

4:40 PM - 5:10 PM

[B303-3vn-03] Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method

○Shigeru Fujino¹ (1. Kyushu University)

5:20 PM - 5:50 PM

[B303-3vn-04] Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

5:50 PM - 6:20 PM

W1

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Photochemistry -

[W1-3am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Jiro Abe, Mikako Ogawa, Osamu Ishitani, Takashi Hirose, Shohei Saito

9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-3am-01] The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

○Khalid Salaita¹ (1. Emory University)

9:05 AM - 9:35 AM

[W1-3am-02] Environment responsive fluorescent probes for visualization of cellular lipid dynamics

○Masayasu Taki¹ (1. Nagoya Univ.)

9:35 AM - 9:55 AM

[W1-3am-03] Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

○Mako Kamiya¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:55 AM - 10:15 AM

[W1-3am-04] Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

○Dongwhan Lee¹ (1. Seoul National University)

10:15 AM - 10:45 AM

[W1-3am-05] Mapping structural dynamics in photochemistry with ultrafast nonlinear spectroscopy

○Hikaru Kuramochi¹ (1. IMS)

10:45 AM - 11:05 AM

[W1-3am-06] Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots

○Kaifeng Wu¹ (1. Dalian Institute of Chemical Physics, CAS)

11:05 AM - 11:35 AM

B103

Symposium | Special Program | Frontier in photochemistry: manipulation of charge-transfer states

[B103-3pm] Frontier in photochemistry: manipulation of charge-transfer states

Chair, Symposium organizer: Yutaka Ie, Akinori Saeki, Hiroko Yamada

1:00 PM - 3:40 PM B103 (Online Meeting)

[B103-3pm-01] Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B103-3pm-02] Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells

○Hideo Ohkita¹ (1. Kyoto University)

1:30 PM - 1:50 PM

[B103-3pm-03] Grasping motions of spins in charge-transfer states

○Yasuhiro Kobori¹ (1. Kobe University)

1:50 PM - 2:15 PM

[B103-3pm-04] Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property

○Youhei Takeda¹ (1. Osaka University)

2:15 PM - 2:35 PM

[B103-3pm-05] Artificial photosynthesis utilizing photosensitizers for hydrogen and hydrogen peroxide production

○Yusuke Yamada¹ (1. Osaka City Univ.)

2:35 PM - 2:55 PM

[B103-3pm-06] Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria

○Eijiro Miyako¹ (1. JAIST)

2:55 PM - 3:15 PM

[B103-3pm-07] Material design and precise analysis for realization of excellent organic light-emitting diodes

○Hironori Kaji¹ (1. Kyoto Univ.)

3:15 PM - 3:40 PM

B202

Symposium | Special Program | XAFS Analysis for Chemists—Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

**[B202-3pm] XAFS Analysis for Chemists—
Fundamental Guidance and the
Cutting-Edge Applications**Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma
1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)**[B202-3pm-01] Introduction to XAFS - its authorized
measurement and analysis.**○Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

**[B202-3pm-02] Fundamental Guidance of High-Energy
Resolution XAFS and their Applications**○Naomi Kawamura¹ (1. Japan Synchrotron
Radiation Research Institute)

1:35 PM - 2:05 PM

**[B202-3pm-03] XAFS imaging measurement using X-ray
microscopy**○Okai Sekizawa¹ (1. JASRI)

2:05 PM - 2:35 PM

**[B202-3pm-04] Analysis of lithium-ion batteries using
synchrotron X-ray imaging**○Hisao Yamashige¹ (1. Toyota Motor
Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

**[B202-3pm-05] Sparse modeling of extended X-ray
absorption fine structure**○Ichiro Akai¹, Hiroyuki Kumazoe¹, Yasuhiko
Igarashi², Fabio Iesari³, Kazunori Iwamitsu¹,
Toshihiro Okajima³, Yoshiki Seno⁴, Masato
Okada⁵ (1. Kumamoto Univ., 2. Univ. of
Tsukuba, 3. Aichi SR, 4. SAGA-LS, 5. The Univ.
of Tokyo)

3:05 PM - 3:35 PM

B103Symposium | Special Program | Chemical application of infrared light: from
NIR to THz.**[B103-3am] Chemical application of infrared light:
from NIR to THz.**Chair, Symposium organizer: Kazue Kurihara, Harumi Sato
9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)**[B103-3am-01] The development of photodynamic
therapy with near-infrared light**○Hideya Yuasa¹ (1. Tokyo Institute of
Technology)

9:05 AM - 9:30 AM

**[B103-3am-02] Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-
IR**○Naoki Baden¹ (1. Nihon Thermal Consulting,
Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:55 AM

**[B103-3am-03] Potential for chemical applications of
terahertz light**○Hiromichi Hoshina¹ (1. RIKEN)

9:55 AM - 10:20 AM

**[B103-3am-04] Terahertz Non-Destructive Testing for
Social Infrastructures and Waste Plastic
Recycling**○Tadao Tanabe¹ (1. Shibaura Institute of
Technology)

10:25 AM - 10:50 AM

**[B103-3am-05] Characterization of water dynamics using
terahertz spectroscopy**○Keiichiro Shiraga¹ (1. Kyoto University)

10:50 AM - 11:15 AM

**[B103-3am-06] Application of a Terahertz Chemical
Microscope**○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Xue Ding¹,
Sayaka Tsuji¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi
Inoue¹, Katsuya Taniizumi¹ (1. Okayama
University)

11:15 AM - 11:40 AM

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3am] Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

Chair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302 (Online Meeting)

[B302-3am-01] Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields

○Hiromoto Shimadzu¹ (1. Japan Science and Technology Agency)

9:10 AM - 10:00 AM

[3B30201-04-3add] Incubation Time

10:00 AM - 10:10 AM

[B302-3am-02] Process Design and Control Based on Process informatics

○Hiromasa Kaneko¹ (1. Meiji University)

10:10 AM - 10:40 AM

[B302-3am-03] Multiscale Simulation for Polymeric Materials

○Takeshi Aoyagi¹ (1. National Institute of Advanced Science and Technology)

10:40 AM - 11:10 AM

[B302-3am-04] Novel optimization method with digital twin for SiC crystal growth system

○Toru Ujihara¹ (1. Nagoya Univ.)

11:10 AM - 11:40 AM

デジタルトランスフォーメーションに伴う科学技術およびイノベーションの変容 ～化学・材料分野への示唆～

(科学技術振興機構) 島津 博基

Transformation of Science, Technology and Innovation in the Context of Digital Transformation: Implications for the Chemical and Materials Fields
Hiromoto Shimazu (Japan Science and Technology Agency)

Keywords : DX: Digital transformation ; AI; Innovation

The tide of digital transformation (DX) is rising in scientific and technological development, which has been driven by the advancement of computing, measurement instruments, cloud computing, and artificial intelligence (AI). It was proposed in 2009 that data science is the forth paradigm in science and the Material Genome Initiative was launched in 2011. After that the deep learning technology has arrived and the AI technologies are now applied in various ways in research and development (R&D). Here we discuss the future development of chemistry and materials research field, with showing wide varieties of examples where DX has been efficiently applied in R&D or innovation.

AI、クラウド、計測機器等からの大量のリアルワールドデータといった技術の進展に伴い、科学技術の世界においても DX の波が押し寄せている。2009 年に第 4 の科学としてデータ科学が提唱され、2011 年には米国でマテリアルゲノムイニシアチブがスタートした。その後 2012 年にディープラーニング（識別モデル）が登場し、その後も新しいモデルが続々誕生した。いまやこうした AI は研究開発において多様な使われ方をしている。

発表者は、2013 年マテリアルズ・インフォマティクスの提言を発表し¹⁾、その後もライフサイエンスをはじめとした様々な分野における DX、AI の浸透を調査してきた²⁾³⁾。

ここでは、様々な分野の DX の研究開発やイノベーション事例を提示しつつ、これまでの化学・材料分野の事例を取り上げ、今後について考察を行いたい。

- 1) データ科学との連携・融合による新世代物質・材料設計研究の促進（マテリアルズ・インフォマティクス） 2013 年 8 月 CRDS-FY2013-SP-01
- 2) デジタルトランスフォーメーションに伴う科学技術およびイノベーションの変容 ～化学・材料分野への示唆～ 2020 年 4 月 CRDS-FY2020-RR-01
- 3) AI×バイオ DX 時代のライフサイエンス・バイオメディカル研究 2020 年 9 月 CRDS-FY2020-RR-03

10:00 AM - 10:10 AM (Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B302)

[3B30201-04-3add] Incubation Time

プロセスインフォマティクスに基づくプロセスの設計および管理

(明治大理工) 金子 弘昌

Process Design and Control Based on Process informatics (*Department of Applied Chemistry, Meiji University*) ○Hiromasa Kaneko

In Data Chemical Engineering Laboratory (Kaneko Laboratory) <https://datachemeng.com/>, datasets of various functional materials are analyzed with machine learning, hidden relationships among them are modeled, and promising chemical structures, materials, products, and process are designed based on the models. In this talk, I will explain examples of research and development on process design and control based on process informatics using Bayesian optimization and direct inverse analysis with models. Furthermore, the results of direct inverse analysis method, which achieved higher efficiency than Bayesian optimization, will be introduced.

Keywords : Process Informatics; Process Design; Process Control; Machine Learning; Direct Inverse Analysis

近年、化学の分野や産業全般においてデータが蓄積されつつあり、そのデータを解析する動きが活発になっている。しかし、研究室での実験結果、高機能性材料などの開発データ、化学・産業プラントにおいて様々な製品を製造する際のデータなど、蓄積されたデータを十分に活用しきれていない状況も存在する。データ化学工学研究室 <https://datachemeng.com/> では、医薬品・高分子化合物をはじめとして様々な高機能化合物・材料のデータをコンピュータで人工知能・機械学習等により解析し、その中に隠れている関係性を見つけモデル化し、そのモデルにもとづいて未知の化学構造・材料・製品を評価したり、設計したりしている。例えば高機能性材料を合成するための各種装置のプロセスを設計したり、各種装置や化学プラントにおいて高い品質の製品を安定的に製造するため、測定が困難なプロセス変数の値をプロセスデータから予測して管理・制御する技術を開発したりしている。

本講演ではプロセスインフォマティクスに基づいてベイズ最適化やモデルの直接的逆解析法を駆使してプロセスの設計および管理をする研究・開発例を説明する。特にモデルの直接的逆解析法によりベイズ最適化を上回る効率を達成した成果を紹介する。

高分子材料のマルチスケールシミュレーション

(産総研 CD-FMat) 青柳岳司

Multiscale Simulation for Polymeric Materials (*CD-FMat*, *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) Takeshi Aoyagi

Computational simulation is one of the most promising approaches as a necessary data source for data-driven materials design. However, polymeric materials are characterized by a very wide range of length and time scales in their structures and dynamics, and multiscale simulations based on multi physics approaches are essential. OCTA is a typical simulation tool to tackle with such a multiscale simulation. In this talk, I will introduce the trend of multiscale simulation of polymeric materials and examples of collaboration with OCTA and data-driven materials design.

Keywords : *Coarse-graining, Molecular Dynamics, Self-Consistent Field, Machine Learning, OCTA*

データ駆動型材料設計の基本的なアプローチとして、構造と物性が対になるデータを用いて構造から物性の回帰を行うことにより、新規な構造を与えた場合の物性を予測したり、目標とする物性を発現する構造を提案したりすることが行われる。しかしながら、高分子材料は分子を構成するモノマーの化学構造のみではなく、直鎖／分岐鎖、分子量、分子量分布というような高分子鎖の構造から、結晶、非晶というような分子集合体の構造、あるいは異種の高分子や無機物を混合した場合の、相分離構造や分散構造など、様々な階層の高次構造が材料物性を大きく左右する。このような構造と同時に、分子振動から粘弾性、耐久性などに至るダイナミクス、経時変化のスケールも非常に幅広い。さらに、このような高次構造は材料を加工するプロセスの過程で、非平衡な構造で固定されることが多く、同じ高分子鎖、混合組成を与えても一義的には与えられない。例えば繊維、フィルムなどは延伸により分子鎖を配向した構造で固定することにより、材料機能を発現させている場合があり、このような非平衡構造とその構造を形成するプロセスも構造物性相関を考えていく上で欠かすことのできない因子である。

このような複雑な高分子構造と、構造に由来する物性のデータを実験的に取得するためには様々な計測手法が必要になり、多大なコストと時間を必要とする。そのため計算機シミュレーションを用いて、その一部を補完することができれば、データ駆動型材料開発の加速につながることを期待される。しかしながら、計算機シミュレーションにおいても実験と状況は同様で、対象とする時空間スケールや物性に応じたシミュレーション手法を組み合わせる適用する、いわゆるマルチスケール・マルチフィジクスシミュレーションが必要になる。

我々は、高分子をはじめとしたソフトマテリアルを対象としたマルチスケール・マルチフィジクスシミュレーションツールである OCTA の開発に長年関わってきた¹⁾。OCTA は Figure 1 に示すように、すでに様々なツールが提供されている分子シミュレ

ーションと、部材や装置の設計に用いられる、従来からの意味での Computer Aided Engineering (CAE) との間、すなわちメソスケールにおけるギャップを埋めるための、いくつかのシミュレーションエンジンを提供している。特に自己無撞着場理論を用いてブロックコポリマーやポリマーブレンドの高分子鎖の構造を反映した相分離構造予測や、粗視化分子動力学により、からみあいや相分離等の多相構造を考慮した力学物性予測など、適用事例は多い²⁾。

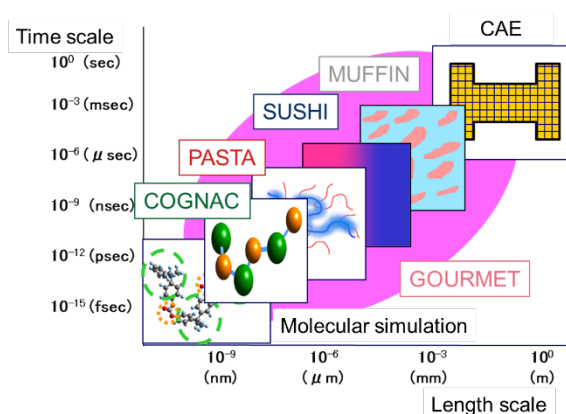


Figure 1. Overview of OCTA system

さらに最近では、OCTA を用いたシミュレーションにより創出したデータを利用し機械学習を行い、ブロックコポリマーの安定相分離相³⁾、熱可塑性エラストマーの応力ひずみ挙動 (S-S カーブ)^{4,5)}などの構造、物性予測のさらなる高速化を図った事例を報告している。Figure 2 には様々な高分子鎖の構造からマルチスケールシミュレーションを用いて S-S カーブを予測し、それらの結果を用いて機械学習を行い、予測の高速化および高分子鎖の設計を行うスキームを示す。

本講演では高分子材料のマルチスケールシミュレーションの概要を紹介するとともに OCTA を用いた、シミュレーションと機械学習による、高次構造を考慮した高分子材料の構造－物性相関解析の事例に関して紹介する。

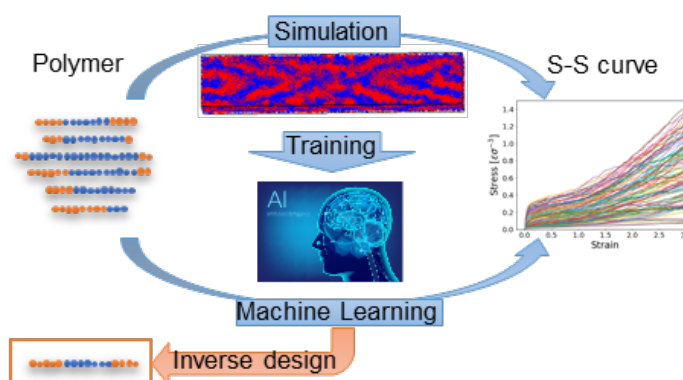


Figure 2. Schematic of collaboration of multiscale simulation and machine learning

1) OCTA web page, <https://octa.jp/> (accessed Jan 7, 2022).

2) 高分子材料シミュレーション –OCTA 活用事例集–, 増補版.; (公財) 新化学技術推進協会編; 化学工業日報社, 2017.

3) T. Aoyagi, *Comput. Mater. Sci.* **2021**, 188, 110224.

4) T. Aoyagi, *MRS Adv.* **2021**, 6, 32.

5) T. Aoyagi, *Polym. Prepr. Japan* **2021**, 70 (2).

デジタルツインを用いた最適化手法による SiC 結晶成長技術開発

(名大未来研¹) ○宇治原 徹¹

Development of SiC Crystal Growth Technology by Optimization Method Using Digital Twin

(¹*Institute of materials systems for sustainability, Nagoya University*)○Toru Ujihara¹

There are two major approaches to so-called process informatics. One is a method of acquiring process data in experiments and manufacturing, and analyzing the data. In the case of obtaining optimal process conditions, the process data can be analyzed to efficiently find such conditions using methods such as Bayesian optimization. The other method is to construct a surrogate model in the computer that mimics the actual phenomenon, and optimize it using the surrogate model. We use the latter method for our crystal growth optimization. Specifically, we generate data by simulating crystal growth and use machine learning to construct a model that reproduces the simulation results quickly and accurately. Using this model, millions or tens of millions of experiments are performed on the computer, and the optimal solution is then obtained.

Keywords : Process Informatics; Crystal Growth; SiC; Digital Twin

いわゆるプロセス・インフォマティクスには、大きく分けて二つのアプローチがある。一つは、実験や製造などにおけるプロセスデータを取得し、そのデータを分析する手法である。最適プロセス条件などを得る場合は、プロセスデータを分析することで、ベイズ最適化などの手法によって効率よくその条件を見出すことができる。もう一つは、コンピュータ内に実際の現象を模倣する、いわば代理モデル（サロゲートモデル）を構築し、それを用いて最適化する手法である。我々の結晶成長の最適化はこの後者の方法を用いて行っている。具体的には、結晶成長のシミュレーションによりデータを生成し、機械学習を用いて、高速で正確にシミュレーション結果を再現するモデルを構築する。このモデルを用いて、何百万回、何千万回の実験を計算機上で行い、それにより最適解を求める。

本研究では、これらの手法を SiC 溶液成長法に応用し、6 インチの結晶成長に成功している。それを例にして、手法を紹介する。

本研究は、名古屋大学、名古屋工業大学、産総研、理化学研究所、株式会社 UJ-Crystal、アイスクリスタル株式会社との共同研究として実施された。また、NEDO プロジェクト(人と共に進化する次世代人工知能に関する技術開発事業)、 NEDO プロジェクト(マテリアル先導研究)の支援のもと実施された。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

[B302-3pm] Innovation of chemistry and materials science by digital transformation

Chair, Symposium organizer: Ryo Koga, CHIKYO Toyohiro, Tsuneo Kashiwagi, Hiroaki Iino

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:10 PM B302 (Online Meeting)

[B302-3pm-01] Digitization of Organic Synthesis

○Seijiro Matsubara Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

1:00 PM - 1:50 PM

[B302-3pm-02] Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations

○Satoshi Maeda Maeda¹ (1. Hokkaido University)

2:00 PM - 2:30 PM

[B302-3pm-03] Materials Data Platform DICE for Material DX

○mikiko tanifuji¹ (1. National Institute for Materials Science)

2:30 PM - 3:00 PM

有機合成のデジタル化

○松原 誠二郎¹ (1. 京都大学大学院工学研究科)

(京大院工) ○松原 誠二郎

Digitization of Organic Synthesis

(Graduate School of Engineering, Kyoto University) Seijiro Matsubara

Big data such as a large amount of accumulated reaction examples, machine learning based on the experimental results, and development of synthesis devices, those are the core technologies of fully automatic organic synthesis. Digitization of organic synthesis is indispensable for those progress. Various attempts are already enabling framework, in which the input of a molecular structure is converted into actual molecular synthesis.¹⁾

Keywords : Computer-assisted organic synthesis, Machine learning, Automated Synthesis

分子を作る仕事には、様々な内容がある。ある決まった薬の分子などは、プロセス化され、既に可能な限り自動化されているが、一番必要とされているのは、多様な手法に対応可能な研究室レベルでの有機合成の自動化である。有機合成の基本言語である構造式を利用する限り、分子は物理量で表すことができず、マテリアルインフォマティクス(MI)は発展しないが、逆に分子を物理量で表現できれば、分子の物性データと構造が関数で結ばれる機械学習が可能になる。すなわち「分子記述子」問題である。分子の構造を分子記述子に双方向的に変換できる技術が確立しはじめ、分子の構造データとその実測物性データの相関関係を求めることが可能になり、望みの物性を有する分子構造を提案することを可能にした。これが MI である。MI では、分子構造を提案するだけなので、その提案分子を実際に合成することが新たに求められる。MI の進展は、有機合成化学者に新たな合成対象物を示すことになった。しかも、MI では、可能性のある分子の種類と数が極めて多いので、需給バランスが崩れ、供給が追いつかない。それゆえ、この多様な分子の合成に対し、自動合成で対応せねばならないことになる。有機分子は、構成原子の種類は、そんなに多くないのだが、配列と数は無限にある。ペプチドの自動合成のように特定の反応の繰り返しでなく、MI では合成対象分子が多種多様になり、扱う反応も多種多様となる。有機合成に必要な「逆合成」と「反応条件設定」は、現在データ駆動型で可能になっている。しかし、多種多様な提案があるにも関わらず、未だ自動合成の決定版はでていない。この一連の研究を精査すれば、有機合成とは何を行う技術かということが明らかになっていく。

1) Digitization of Organic Synthesis ---- How Synthetic Organic Chemists Use AI Technology – S. Matsubara, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 475-481.

反応経路ネットワークの構築、解析、および、データベース化： 量子化学計算が先導する化学反応の発見を目指して

(北大院理¹・北大 WPI-ICReDD²・NIMS-MaDIS) 前田 理^{1,2,3}

Construction, analysis, and database creation of reaction pathway networks: Toward chemical reaction discovery led by quantum chemical calculations (¹*Faculty of Science, Hokkaido University*, ²*WPI-ICReDD, Hokkaido University*, ³*MaDIS, NIMS*) ○Satoshi Maeda^{1,2,3}

We have been developing the necessary elemental technologies for the discovery of chemical reactions by quantum chemical calculations and a platform integrating them. The most important technology in this project is the automated reaction path search method. In order to realize *ab initio* prediction of chemical reactions, it is necessary to systematically examine the paths of possible elementary reactions and analyze the obtained paths based on chemical kinetics. Since the number of possible elementary reactions in general is huge, the conventional trial-and-error approach does not work. Therefore, we have developed the artificial force induced reaction (AFIR) method, which can comprehensively explore the paths of elementary reactions automatically. In this talk, I will introduce our recent efforts on how to link *ab initio* prediction of chemical reactions by the AFIR method to the experimental substantiations.

Keywords: Chemical reaction discovery, Reaction path network, Quantum chemical calculation, Reaction path database

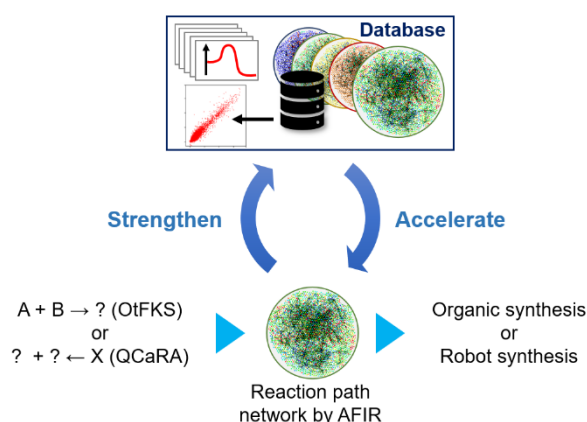
我々は、量子化学計算による化学反応の発見を目指し、必要な要素技術の開発とそれらを統合したプラットフォームの構築を進めている。その際、最も重要な要素技術は反応経路自動探索法である。第一原理的な化学反応予測を実現するには、可能な素反応の経路を系統的に検討し、それらを速度論的に比較しなければならない。このとき、可能な素反応の数は一般に膨大なので、従来のトライ・アンド・エラーによる検討では不十分である。そこで我々は、素反応過程を網羅的に自動探索できる、人工力誘起反応 (AFIR) 法の開発を進めてきた[1]。本講演では、AFIR 法による化学反応予測を如何に実験的な実証へとつなげるかについて、最近の取り組みを紹介する。

AFIR 法を用いることで、ある安定構造から別の安定構造への反応経路を見出すことができる。この操作を、得られた安定構造に次々に適用していくことにより、多数の安定構造の反応経路によるつながり、すなわち、反応経路ネットワークが得られる。反応経路ネットワークには、数千、数万の安定構造と反応経路が含まれる。その解析には、我々独自の速度論解析法である速度定数行列縮約 (RCMC) 法を用いることができる[2]。また、RCMC 法と AFIR 法を組み合わせることで、入力構造から、任意の反応条件 (反応温度と反応時間) において到達し得る反応経路のみに狙いを絞った限定探索を実施することも可能である。つまり、反応物と反応条件 (および計算レベル) の入力から、すべての生成物、それらの生成経路、および、それらの収率を予測する、オン・ザ・フライ速度論シミュレーション (OtFKS) が可能である[3]。逆に、目的生成物を入力として、任意の反応条件において生成物を与え得る反応物候補へと、反応

経路を逆探索することも可能である。つまり、生成物と反応条件(および計算レベル)の入力から、その生成物を閾値以上の収率で与え得る反応物候補、対応する生成経路、および、それらを反応物としたときの目的生成物の収率を予測する、量子化学的逆合成解析(QCaRA)が可能である[4]。

現在、OtFKSとQCaRAを用いた化学反応発見に取り組んでいる。すでに、QCaRAの実証研究として、ジフルオログリシンを対象に計算と実証実験に取り組み、ジフルオログリシン誘導体の合成法の発見に成功している[5]。その他にも、OtFKSやQCaRAが既知反応を発見できるかどうかを様々な人名反応において検証し、有用性を確認してきた。また、最近考案した配位子の取り扱いに関する新理論を用いることで[6]、遷移金属触媒においてOtFKSやQCaRAを実施することも可能である。

我々が目指すプラットフォームの概念図を右図に示す。OtFKSやQCaRAによって、量子化学計算に基づく反応探索を実施することが可能である。予測された反応に新規かつ有用なものがあれば、実験的な実証へと移る。これは、様々な入力に対して、逐次的に実施していく。一方、各々の探索で得られる反応経路ネットワークはデータベースへと保存し



ていく。データベースには、AFIR法による探索によって得られた膨大な素反応の経路が収録されている。それらは、機械学習などを通じてAFIR法による探索の高速化に利用される。データベースの拡大により、OtFKSやQCaRAを実施することなく、ユーザーの入力に対する反応予測を実行することも可能になるだろう。これらを実施するプラットフォーム構築を進めている。また、プラットフォームとロボット合成を組み合わせる試みも行っている。当日はこれらの進捗について議論する。

- 1) Exploring paths of chemical transformations in molecular and periodic systems: An approach utilizing force. S. Maeda, Y. Harabuchi, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*, e1538 (23 pages).
- 2) Rate constant matrix contraction method for systematic analysis of reaction path networks. Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 553-564.
- 3) A reaction path network for Wöhler's urea synthesis. Y. Sumiya, S. Maeda, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 47-50.
- 4) Quantum chemical calculations to trace back reaction paths for the prediction of reactants. Y. Sumiya, Y. Harabuchi, Y. Nagata, S. Maeda, *Submitted*, Preprint is available at *ChemRxiv*.
- 5) Discovery of a synthesis method for a difluoroglycine derivative based on a path generated by quantum chemical calculations. T. Mita, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 7569-7577.
- 6) Virtual-ligand-assisted screening strategy to discover enabling ligands for transition metal catalysis. W. Matsuoka, Y. Harabuchi, S. Maeda, *Submitted*, Preprint is available at *ChemRxiv*.

材料データプラットフォーム DICE とマテリアル DX

○谷藤 幹子 (物質材料研究機構)

Materials Data Platform DICE for Material DX

○Mikiko Tanifuji (National Institute for Materials Science)

A data platform is the digitisation of information in a research environment and the creation of a data-driven world. In the world of data platforms in internet clouds, what does a data-driven world look like in the materials sector? It could be the digitisation of experimental processes and sample information in the context of smart laboratories, the development of conversion tools to enable the design and output of machine-learnable experimental data, or a centralised data storage system. A wide variety of components will not be immediately used in data-driven research, but rather require the interest of the research participants, the digitisation of information, and the organisation of data for others, as well as steady human effort and the willingness to go to the trouble of digitising and organising the data. A challenge that we see in the DICE, a platform that has taken five years since 2017 to become a place where the accelerated digital transformation of experimental and computational processes can be realized. By following the process of collecting and using data while balancing the "quality" of the data, which is ensured by the experts'

データプラットフォームは研究環境における情報のデジタル化と、data-driven な世界を築くことである。データプラットフォームが世に話題を振りまく昨今、それらが提供するデータクラウドの世界において、材料分野の data-driven な世界とはどのようなものか。実験サイクルをスマートラボラトリ化する中での、実験プロセスや試料情報をデジタル化することであったり、機械学習可能な実験データを設計し、その出力を可能とする変換ツール開発や、データを一元的に蓄積するシステムであったりと、場面によって成すべきシステムが異なる。また部品を多様に用意してからといって、データ駆動型研究に直ちに利用されるわけではなく、研究参加者の関心や情報のデジタル化、他人のためのデータ整理など、地道な人間の努力と、デジタル化の手間を厭わずにデータを整理する努力が欠かせない。実験や計算のプロセスの加速するデジタルトランスフォーメーションを叶える場として、2017 年から 5 年の時間をかけたプラットフォーム DICE にみる課題。専門家による目利きで担保されるデータの「質」と、機械学習などによって機械的に抽出・整形する「量」の両方のバランスと取りながらデータを集めて使うまでの流れを追いながら、いよいよ DX に本腰で取り組むオール日本への協働の誘いとして。

- 1) Hiroyuki Oka, Atsushi Yoshizawa, Hiroyuki Shindo, Yuji Matsumoto, Masashi Ishii. Machine extraction of polymer data from tables using XML versions of scientific articles. *Science and Technology of Advanced Materials: Methods*. 1 [1] (2021) 12-23 10.1080/27660400.2021.1899456
- 2) Hiroshi Shinotsuka, Hideki Yoshikawa, Ryo Murakami, Kazuki Nakamura, Hiromi Tanaka, Kazuhiro Yoshihara. Automated information compression of XPS spectrum using information criteria. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 239 (2020) 146903 10.1016/j.elspec.2019.146903
- 3) 谷藤幹子、DICE における材料データの蓄積と信頼性、応用物理学会秋期学術講演会シンポジウム、2021 年 9 月 12 日

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3am] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:20 AM B301 (Online Meeting)

[B301-3am-01] Neutral pH electrolyzer as a potential disruptive technology for pure hydrogen generation

○Kazuhiro Takanabe¹ (1. The University of Tokyo)

9:10 AM - 9:40 AM

[B301-3am-02] Photocatalytic properties of metastable oxynitrides

○Kazuhiko Maeda¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:40 AM - 10:10 AM

[B301-3am-03] Contribution of fermentation industry to carbon neutrality. Is it new or old innovation?

○Satoshi Koikeda¹ (1. Amano Enzyme Inc.)

10:20 AM - 11:20 AM

純水素製造のための破壊的技術となりうる中性 pH 水電解

(東大院工) 高鍋 和広

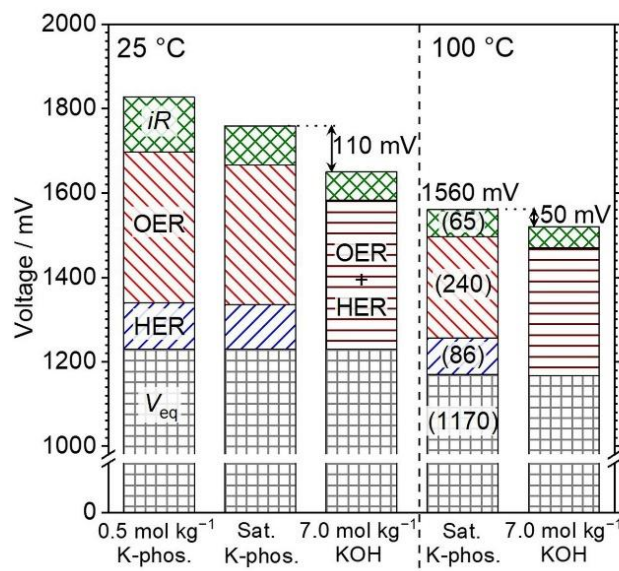
Neutral pH electrolyzer as a potential disruptive technology for pure hydrogen generation
(Graduate School of Engineering, The University of Tokyo) Kazuhiro Takanabe

Cost reduction for green hydrogen production is urgently needed. Disruptive water electrolyzer may be developed using near-neutral pH environment driven by renewable electricity for clean hydrogen. This is essentially because a variety of materials can be applied to the electrolysis system in electrode and substance, and most significantly the electrolyte is naturally unharmed to human beings. With our strategy including “electrolyte engineering”, we propose a neutral water electrolysis system with performance comparable to water electrolysis systems that operate under extreme acid/base pH conditions.

Keywords : *Hydrogen; Water Splitting; Electrocatalyst; Electrolyte Engineering*

グリーン水素製造のコスト削減が急務となっている。一般に水電解は酸性またはアルカリ性の極端な pH 条件で運転されており、これに耐えうる電極触媒材料、膜、セル構成資材が過酷な環境に耐えうる必要性がある。我々が注目しているのは中性近傍 pH 環境を利用した再エネ由来グリーン水素製造用水電解装置であり、これは上記既存の水電解システムよりも破壊的低価格になりうる。これは、電極やコンポーネントに様々な材料を適用できること、電解液が人体に無害なものであることが大きな理由である。

我々は「電解質エンジニアリング」を含む戦略により、中性 pH 領域の水電解性能の大幅な改良を行ってきた。またオペランド測定やマイクロキネティックアナリシスにより反応のメカニズムも詳細に検討してきた。なかでも反応物スイッチングは同じ電極・電解質を用いても異なる電流値によって起こる現象であり、それらを定量的に示すことで最適な反応条件抽出に用いることに大変有用であることを見出した。さらに緩衝イオンの拡散の寄与を定量的に示し、また電極間の気体のクロスオーバー制御を様々な隔膜を用いて検討を行った。酸性またはアルカリ性のシステムと異なり、強酸・強アルカリでは溶出してしまうような材料群も使用することができるため中性 pH 領域の水電解では安価で高活性な電極・隔膜材料を創出できる可能性がある。本発表では、水電解システムに匹敵する性能を持つ安価システムを提案し、現在までの研究成果について述べる。



- 1) Gas crossover regulation by porosity-controlled glass sheet achieves pure hydrogen production by buffered water electrolysis at neutral pH, Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Takeshi Nishimoto, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* in press.
- 2) Delivering the Full Potential of Oxygen Evolving Electrocatalyst by Conditioning Electrolytes at Near-Neutral pH, Takeshi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Takahiro Naito, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1554.
- 3) Microkinetic Assessment of Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction over Iridium Oxide in Unbuffered Conditions, Takashi Nishimoto, Tatsuya Shinagawa, Takahiro Naito, Kazuhiro Takanabe, *J. Catal.* **2020**, *391*, 435.
- 4) Water Electrolysis in Saturated Phosphate Buffer at Neutral pH, Takahiro Naito, Tatsuya Shinagawa, Takashi Nishimoto, Kazuhiro Takanabe, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 5921.
- 5) Switching of kinetically relevant reactants for the aqueous cathodic process determined by mass-transport coupled with protolysis, Tatsuya Shinagawa, Keisuke Obata, Kazuhiro Takanabe, *ChemCatChem* **2019**, *11*, 5961.

準安定相酸窒化物の光触媒作用

(東工大理¹) ○前田 和彦¹

Photocatalytic properties of metastable oxynitrides (¹*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kazuhiko Maeda¹

Oxynitrides have been actively studied as visible-light-responsive photocatalysts for water splitting and CO₂ reduction. Most of these oxynitride photocatalysts are bulk compounds, which are thermodynamically stable phases. On the other hand, metastable oxynitrides including layered compounds are expected to have a new group of materials with unique properties as photocatalysts. In this presentation, our recent work on the synthesis of metastable layered oxynitrides and their photocatalytic activity is presented.

Two-dimensional (2D) undoped layered oxynitrides are potential candidates as high performance photocatalysts that work under visible light. However, synthesis of 2D layered oxynitrides is generally difficult because most of them are metastable phases. Nevertheless, our efforts of refining the preparation of oxide precursor and nitridation conditions enabled to synthesize a phase-pure Li₂LaTa₂O₆N with a layered perovskite structure and visible light absorption up to 500 nm¹). Visible-light-driven CO₂ reduction into formate ($\lambda > 400$ nm) proceeded with high selectivity when Li₂LaTa₂O₆N was modified with a binuclear Ru(II) complex, while well-known 3D oxynitride perovskites (e.g., CaTaO₂N and LaTaON₂) did not show functionality. Unfortunately, however, Li₂LaTa₂O₆N is not very stable in aqueous environment, which limits its application as a photocatalyst. Actually, it had been reported that layered oxynitrides have inherent instability in contact with water, accompanied by loss of nitrogen content that finally weakens visible light absorption²).

An exceptional case is K₂LaTa₂O₆N (more specifically, K₂LaTa₂O₆N·1.6H₂O), which is a Ruddlesden-Popper phase two-layer perovskite analogous to Li₂LaTa₂O₆N and has a band gap of 2.5 eV^{3,4}). This material undergoes *in situ* H⁺/K⁺ exchange in aqueous solution while keeping its visible light absorption capability.

The protonated, Ir-modified K₂LaTa₂O₆N (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) exhibited photocatalytic activity for H₂ evolution from aqueous NaI solution under visible light (Figure 1), outperforming Pt/ZrO₂/TaON and Pt/SrTiO₃:Rh, which are one of the best-performing oxynitride and oxide photocatalysts for H₂ evolution, respectively. Z-scheme overall water splitting was accomplished using the H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N in combination with Cs-modified Pt/WO₃ as an O₂ evolution photocatalyst in the presence of I₃⁻/I⁻ shuttle redox couple.

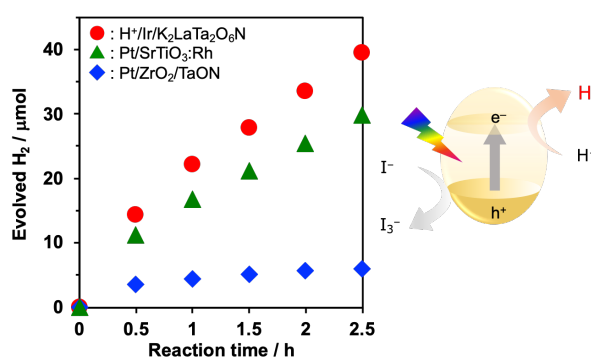


Figure 1. Time courses of H₂ evolution over H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆, Pt/ZrO₂/TaON, and Pt/SrTiO₃:Rh. Reaction conditions: catalyst, 50 mg; reaction solution, 5 mm aqueous NaI solution (pH 2.5, 100 mL); light source, 300 W Xe lamp ($\lambda > 400$ nm).

Keywords : Artificial Photosynthesis; Layered Materials; Mixed Anion Compounds;

酸窒化物は、水分解や CO₂ 還元のための可視光応答型光触媒として、活発に研究されてきた。そしてこれらの酸窒化物光触媒のほとんどは、熱力学的安定相であるバルク型の化合物である。その一方で、準安定相の酸窒化物には層状構造を有する新物質群が想定され、光触媒としてもユニークな特性をもたらすことが期待される。本研究では、準安定相の層状酸窒化物の合成とその光触媒活性を探索した最近の我々の研究について紹介する。

2次元構造をもつ非ドーパ型の層状酸窒化物は、可視光下で機能する高性能な光触媒の候補として期待されている。しかし、層状酸窒化物の合成は、そのほとんどが準安定相であるため一般に困難である。我々は、酸化物前駆体の調製と窒化条件の改良により、500 nm までの可視光吸収をもつ層状ペロブスカイト Li₂LaTa₂O₆N を単相で得ることに成功した¹⁾。Li₂LaTa₂O₆N を Ru(II)二核錯体で修飾することで、可視光による CO₂ のギ酸への還元が高い選択率で進行することを認めた。一方、従来のバルク型酸窒化物ペロブスカイト (CaTaO₂N や LaTaON₂) は同じ条件で光触媒機能を示さなかった。Li₂LaTa₂O₆N の最大の欠点は、水溶液中での安定性が低いことである。実際、いくつかの層状酸窒化物では、水と接触すると窒素成分が失われて可視光の吸収が減衰するという本質的な不安定性が指摘されている²⁾。

こうした層状酸窒化物の例外として、我々は K₂LaTa₂O₆N の合成に成功した。この物質は、Li₂LaTa₂O₆N と同じ Ruddlesden-Popper 型の 2 層ペロブスカイトで、そのバンドギャップは 2.5 eV である^{3,4)}。この物質を水中に分散すると、層間の K⁺の一部が自発的に H⁺へと交換されて新たな安定構造が生じるが、Li 体をはじめとした従来型の層状酸窒化物とは異なり、可視光吸収はほぼ維持される。こうして得たプロトン交換体に Ir 助触媒を担持したもの (H⁺/Ir/K₂LaTa₂O₆N) は、可視光照射により NaI 水溶液から安定に水素を生成した (Figure 1)。この時の水素生成速度は、それぞれ代表的な酸窒化物、酸化物光触媒である Pt/ZrO₂/TaON と Pt/SrTiO₃:Rh を上回った。さらには、Cs 修飾 Pt/WO₃ を酸素生成光触媒とすることで、I₃⁻/I⁻系レドックスによる Z スキーム型水分解が可視光で進行することを認めた。

- 1) T. Oshima, T. Ichibha, K. S. Qin, K. Muraoka, J. J. M. Vequizo, K. Hibino, R. Kuriki, S. Yamashita, K. Hongo, T. Uchiyama, K. Fujii, D. Lu, R. Maezono, A. Yamakata, H. Kato, K. Kimoto, M. Yashima, Y. Uchimoto, M. Kakihana, O. Ishitani, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 8154.
- 2) J. A. Schottenfeld, A. J. Benesi, P. W. Stephens, G. Chen, P. C. Eklund, T. E. Mallouk, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 2313.
- 3) T. Oshima, T. Ichibha, K. Oqmhula, K. Hibino, H. Mogi, S. Yamashita, K. Fujii, Y. Miseki, K. Hongo, D. Lu, R. Maezono, K. Sayama, M. Yashima, K. Kimoto, H. Kato, M. Kakihana, H. Kageyama, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 9736.
- 4) H. Mogi, K. Kato, S. Yasuda, T. Kanazawa, A. Miyoshi, S. Nishioka, T. Oshima, Y. Tang, T. Yokoi, S. Nozawa, A. Yamakata, K. Maeda, *Chem. Mater.* **2021**, 33, 6443.

発酵産業から見たカーボンニュートラル、新しくて、古い技術革新

(天野エンザイム株式会社 イノベーションセンター) 小池田 聡
(*Frontier research department, Innovation center, Amano Enzyme Inc.*) ○Satoshi Koikeda

In the COP 26 UN Climate Change Conference, hosted by the UK in 2021, it is realized that carbon neutrality was placed at the heart of macro industrial policy.

Reducing greenhouse gas emissions towards carbon neutrality is a key point for sustainable economy. Food industry sector is by far the largest emitter of greenhouse gas. In the food industry, fermentation and enzyme technologies are applied widely. Therefore development of fermentation and enzyme technology is one of key factor towards carbon neutrality. There is a history of developing fermentation and enzyme technologies for food industry in Japan. Modification of those Japanese technologies by modern technology will contribute to establish carbon neutrality.

Keywords : Carbon neutrality; Greenhouse gas emission; Enzyme technology; Fermentation technology

昨年開催の国連気候変動枠組み条約締約国会議（COP26）でカーボンニュートラルが中心的課題として議論されたことは記憶に新しい。その背景には温室効果ガス（Greenhouse gas、GHG）排出増大による気候変動が、最大の産業リスクとして認識されている事実がある。

温室効果ガスの排出削減は、エネルギー産業、鉄鋼産業、自動車産業の一部の産業に関わる関わる問題と考えられてきた。すなわち、全ての産業分野で温室効果ガスの削減とカーボンニュートラルの実現に関心を払っていたわけではなかった。

産業セクター別に温室ガス削減効果を分析した調査からは、温室効果ガス排出は広範な分野に亘ることがわかる。特に食品産業分野における温室効果ガス排出量は、エネルギー、資材、輸送産業分野を上回っている。この事実は、カーボンニュートラルの実現を考えるには食品産業分野での温室効果ガスの削減が不可欠であることを示している。

食品産業には主として、生物化学反応を応用した発酵技術や酵素技術が利用されている。従ってカーボンニュートラルは発酵産業や酵素産業においても、重要な課題でもある。食品産業分野における主な温室効果ガスの削減対象としては、食料廃棄削減、植物性食品の普及、環境再生型農業、環境保全型農業、堆肥化などがあげられる。これらの分野には発酵技術、酵素技術の応用が期待されている。

このような状況にも拘らず、日本における発酵産業と酵素産業におけるカーボンニュートラルへの取り組みは本格的とはいえない。カーボンニュートラルへの取り組みは、欧州企業が先行しているものと思われる。日本企業がカーボンニュートラルへの取り組みを本格化するには、欧州に学ぶと同時に、独自の取り組みを考えていくことが重要である。

興味深いのは、食品分野で温室効果ガスの削減効果が期待できる発酵技術、酵素技術には日本の伝統的な技術も含まれていることである。このような伝統的技術を最新技術と組み合わせることがカーボンニュートラルにおける日本の独自の技術開発に繋がると考えられる。

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

[B301-3pm] Innovation toward carbon neutrality: Focusing on CO₂-free hydrogen production and catalytic carbon recycling technology

Chair, Symposium organizer: Kazuhiro Sayama, Yuusuke Sunada, Koichi Matsushita, Yasuo Saito, Yutaka Amao

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B301 (Online Meeting)

[B301-3pm-01] Chemical Synthesis by Water and Power

○Ichiro Yamanaka¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:30 PM

[B301-3pm-02] Development of gas diffusion semiconductor electrodes and photoelectrochemical water vapor splitting to produce hydrogen

○Fumiaki Amano^{1,2} (1. The Univ. of Kitakyushu, 2. PRESTO, JST)

1:30 PM - 2:00 PM

[B301-3pm-03] Development of Function-Integrated Catalytic System for Small Molecule Conversion

○Mio Kondo¹ (1. Osaka University)

2:10 PM - 2:40 PM

[B301-3pm-04] CO₂ hydrogenation to methanol using multinuclear complex catalyst at low temperature under gas phase

○Yuichiro Himeda¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2:40 PM - 3:10 PM

水と電力による化学品合成

(東工大物質¹) ○山中一郎¹

Synthesis of Useful Chemicals Using Water and Power (¹*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*)○Ichiro Yamanaka¹

Electrochemical potentials are powerful reductants and oxidants. 1.0 V potential corresponds to 96485 J mol⁻¹ energy. We have been studied electrosynthesis of useful chemicals by using a Solid- Polymer-Electrolyte (SPE) electrolysis cell and new catalysts¹⁻³). A combination of power and water function as a powerful and clean reductant and oxidant. A key technology is new electrocatalysts to accomplish new reactions. We have found new electrocatalysts of Co-N-C compound for active and selective electroreduction of CO₂ to CO with water at 25 °C and of Ru-Ir/C compound for active and selective electroreduction of toluene to methylcyclohexane with water at 25°C, etc.

Keywords: Power and water, SPE electrolysis, CO₂ electroreduction, H₂O₂ electrosynthesis, Toluene electrohydrogenation.

電気化学ポテンシャルは強力な酸化力，還元力を有している．1.0 V の電位差を掛けることは， $\Delta G = 96485 \text{ J mol}^{-1}$ ，約 100 kJ mol⁻¹ の強力なエネルギーが化学反応に関与することになる．有機過酸化物などの酸化剤や金属水素化物などの還元剤を用いることなく，電位を掛けるだけで容易に酸化還元反応を進行させることできる．この特徴を高分子固体電解質(Solid Polymer Electrolyte)膜を用いた SPE 電解に適用し，かつ固体触媒作用を積極的に組み込むことにより，化学工業の観点から価値ある高難度の反応を実現できる¹⁻³).

Fig. 1 は SPE 電解セルを用いた二酸化炭素と水からの一酸化炭素と酸素の電解合成反応の模式図である．我々は，コバルト，窒素と炭素から成る Co-N-C 電極触媒を見出した．この電極触媒をガス拡散電極上に塗布してカソードとして作用させると，電流密度 0.1 A cm⁻² 以上，選択率（電流効率）90%以上で CO が生成する．また，Ru-Ir/C 電極触媒を用いるとトルエンの電解水素化によるメチルシクロヘキサン合成が高速かつ高選択的に進行することを見出している．このような電極触媒作用の詳細について述べる．

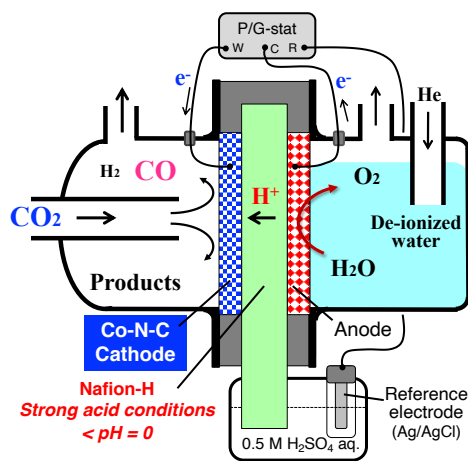


Fig. 1. Scheme of CO₂ reduction by the SPE electrolysis cell at 25°C.

- 1) I. Yamanaka, T. Murayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 10, 1900.
- 2) Y. Inami, H. Ogihara, S. Naganatsu, K. Asakura, I. Yamanaka, *ACS Catalysis*, **2019**, 9, 2448.
- 3) H. Ogihara, T. Maezuru, Y. Ogishima, Y. Inami, S. Iguchi, I. Yamanaka, *ACS Omega*, **2020**, 5, 19453.

ガス拡散半導体電極の開発と光電気化学的な水蒸気分解による水素製造

(北九州市立大学¹・JST さきがけ²) ○天野 史章^{1,2}

Development of gas diffusion semiconductor electrodes and photoelectrochemical water vapor splitting to produce hydrogen

(¹The University of Kitakyushu, ²PRESTO, JST) ○Fumiaki Amano^{1,2}

Photoelectrochemical water splitting aims to produce hydrogen using solar energy. To split water vapor in the gas phase, we have developed an all-solid photoelectrochemical cell using a solid electrolyte membrane. We prepared gas diffusion semiconductor electrodes using titanium fiber felt and fabricated a triple-phase boundary by coating the semiconductor surface with a proton-conducting ionomer thin film. Hydrogen was successfully produced from gas-fed water vapor.

Keywords : Hydrogen production; Water splitting; Photoelectrochemistry; Photoelectrode

光電気化学的な水分解反応は、太陽光エネルギーからの水素製造を目指している。気相中の水蒸気を反応物とするために、我々は固体電解質膜（プロトン交換膜）を使用した全固体型の光電気化学セルを開発した。チタン繊維を導電性基材とするガス拡散半導体電極を調製し、その半導体粒子表面をプロトン伝導性のアイオノマー薄膜で被覆することによって「半導体-電解質-気体」の三相界面を形成し、水蒸気供給による水素製造を実証した。

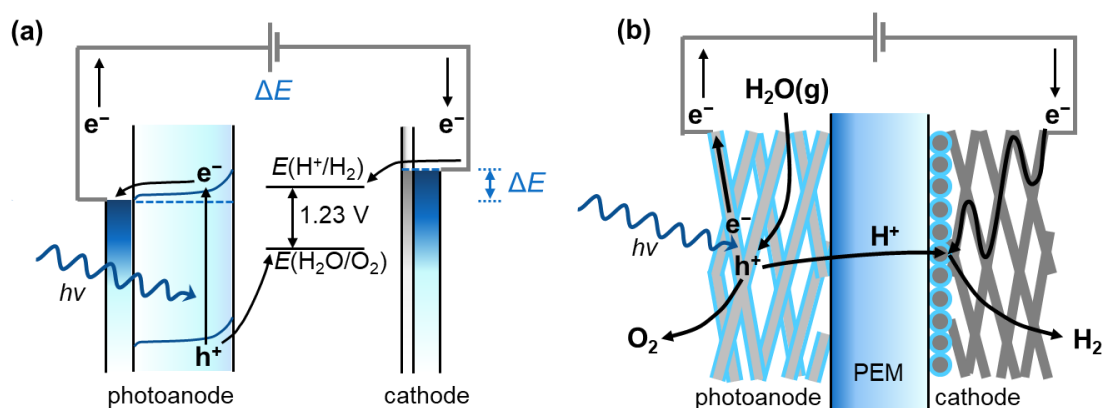


Figure. Schematic illustration of (a) photoelectrochemical water splitting using an n-type semiconductor electrode as an O₂-evolving photoanode and (b) photoelectrochemical system for water vapor splitting using a macroporous gas-diffusion photoanode, a proton exchange membrane (PEM) as a solid polymer electrolyte, and a cathode.

機能統合戦略に基づく小分子変換触媒材料の開発

(阪大院工・JST さきがけ) ○近藤 美欧

Development of Function-Integrated Systems for Small Molecule Conversion (*Graduate School of Engineering, Osaka University, JST PRESTO*) ○Mio Kondo

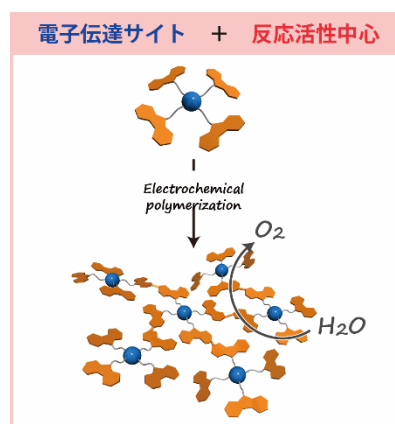
Development of catalysts for small-molecule conversion reactions has drawn tremendous attention recently as one of solution to energy and environmental problems. In particular, the catalysts that can produce sustainable fuels and chemicals from abundant sources are highly desirable. Herein, we report the development of novel catalytic systems for small molecule conversions based on the concept of function integration. First, we developed a function-integrated system for water oxidation by incorporating catalytic centers and charge transporters into one system. The obtained system exhibited excellent catalytic activity for electrochemical water oxidation compared with relevant non-function-integrated systems. Second, the integration of catalytic centers and reaction field afforded efficient catalytic system for CO₂ reduction in aqueous media. Third, the construction of an efficient and robust catalytic system for light-driven hydrogen evolution was achieved by integrating catalytic centers and photosensitizing moieties. The details of the catalytic systems, their catalytic performance, and reaction mechanism will be given in the presentation.

Keywords : *Function-Integration; Metal Complex; Water Oxidation; CO₂ Reduction*

近年人類が直面するエネルギー・環境問題を解決するための一つの手段として、近年、天然の光合成反応を人工的に模倣した、「人工光合成」と呼ばれる反応が注目を浴びている。人工光合成反応を構成する半反応はいずれも小分子の変換反応であり、その進行には、触媒の存在が必須となる。すなわち、人工光合成反応の達成に当たっては、小分子変換に対する高効率な触媒の開発が求められる。我々は、この小分子変換触媒の開発にあたっては、2つの機能を1つ材料に統合する「機能統合」戦略が有効ではないかとの考え研究を行ってきた。本講演では、この機能統合戦略に基づく、小分子変換材料の開発について報告する。

1. 「活性中心」と「電荷伝達サイト」の機能統合による酸素発生触媒の開発

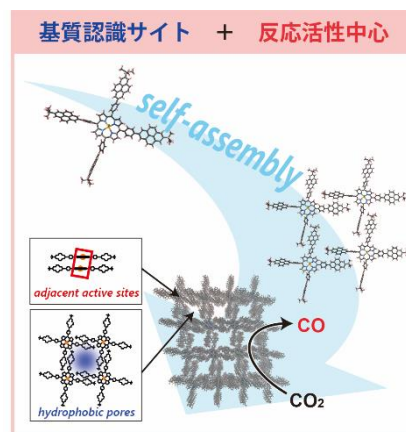
天然の酸素発生反応では、活性中心近傍に存在する電荷伝達サイトの存在が、反応の進行に重要な役割を果たす。そこで、本研究では、水の酸化反応触媒として機能するコバルトキューバン部位に対し、酸化的に二量化し、電荷移動能を有するビスカルバゾールを生成可能なカルバゾール部位を導入した錯体を新規に設計合成した。得られた錯体を電気化学条件下で酸化することで、重合反応が進行し、Co キューバン骨格とビスカルバゾール部位を有するポリマー (**Poly-1**) が生成した。この結果を受け、**Poly-1** の



電荷輸送能を調査するために、**Poly-1** を生成させた電極を用いた電気化学的インピーダンス測定を実施した。その結果、同じコバルトキューバン型の活性中心の構造を持つポリマーでない錯体 ($\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ ($\text{PhCOOH} = \text{benzoic acid}$)) と比較して小さな電荷移動抵抗値が得られ、**Poly-1** が高い電荷輸送能を持つことが判明した。引き続いて、水の酸化反応に対する触媒能を調査するために定電位電解を実施した。1時間の定電位電解において、1.55 V の電荷が流れ、反応終了後に気相をガスクロマトグラフィーで分析したところ、90%を超えるファラデー効率で酸素の発生が確認された。同様の定電位電解実験を $\text{Co}_4\text{O}_4(\text{PhCOO})_4(\text{py})_4$ を用いて行ったところ、酸素発生反応がほとんど進行しなかったことから、ビスカルバゾール部位の存在が触媒反応に不可欠であることが判明した。更に、**Poly-1** の触媒活性を他のコバルト含有型分子性触媒と比較すると、その活性が良好であることが明らかになった。以上の結果より、物質変換能と電子/ホール輸送能との機能統合を行うことが良好な酸素発生触媒材料の創出にあたって新たな戦略となることが示された¹⁾。また最近では、同戦略を用いた複数の酸素発生触媒の開発にも成功している^{2,3)}。

2. 「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合による CO_2 還元触媒の開発

本研究では、水中での CO_2 還元を効率よく進行させる触媒材料の開発を目指した。我々は、水中 CO_2 還元を達成するにあたっては、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の存在が重要であると考えた。そこで、ピレニル基を *meso* 位に有する鉄ポルフィリン錯体 (**Fe-BPPy**) の自己集積化によるフレームワーク材料の開発を試みた。**Fe-BPPy** を室温で自己集積化させたところ、隣接活性点と疎水性チャネルを有する構造体、フレームワーク触媒 (**[Fe-BPPy]_{cryst}**) が構築できることが明らかになった。また、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。



以上、対照化合物として、ピレニル基を持たないポルフィリン錯体 (**Fe-TPP**) を自己集積化させたところ、隣接活性点ならびに疎水性チャネルを持たない構造体**[Fe-TPP]_{cryst}** が得られた。そこで、**[Fe-BPPy]_{cryst}** ならびに**[Fe-TPP]_{cryst}** の水中での CO_2 還元能を調査したところ、**[Fe-BPPy]_{cryst}** は**[Fe-TPP]_{cryst}** と比較してより良好な触媒回転頻度・選択性で反応を駆動可能であることが判明した⁴⁾。以上の結果から、「隣接活性中心」と「基質濃縮サイト」の機能統合が、有用な小分子変換触媒材料を構築する上で重要な戦略となることが示された。

- 1) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 5965.
- 2) H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *ChemElectroChem*, **2022**, in press. DOI: 10.1002/celec.202101363.
- 3) S. Li, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, *submitted*.
- 4) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150.

ガス相での複核錯体触媒を用いた CO₂ 水素化による低温メタノール合成

(産総研) ○姫田雄一郎

CO₂ hydrogenation to methanol catalyzed by multinuclear complexes in gas-solid phase reaction (AIST) Yuichiro Himeda

Methanol is in high demand as a fuel and bulk chemical. We report a novel approach for CO₂ hydrogenation to methanol in the gas-solid phase using multinuclear iridium complexes under mild conditions. The homogeneous CO₂ hydrogenation by piconlinamide based catalysts in water provided only a negligible amount of methanol. On the other hand, the reaction by dinuclear catalyst under gas-solid phase conditions led to the effective production of methanol without contamination with CO and CH₄. The catalytic activities of the dinuclear catalyst were dependent on the relative configuration of each active species. A final turnover number of 113 was obtained by reusing the catalyst at 60 °C and 4 MPa of H₂/CO₂ (3:1).

Keywords : Methanol; CO₂ hydrogenation; Dinuclear complex; Gas-solid phase reaction

カーボンニュートラル社会に向けて、二酸化炭素有効利用の技術開発が求められている。基礎化学品や燃料として年間約 1 億トン製造されているメタノールを CO₂ から合成する技術開発が進められている。しかし、従来の銅系触媒では 200 度以上の反応温度が必要であり、低い平衡転化率が問題であった。このため、カーボンリサイクル技術ロードマップ（経産省 2021 年 7 月改訂）では、メタノール合成において、反応低温化のための触媒開発が技術課題として挙げられている。

近年、錯体触媒を用いた CO₂ 水素化によるメタノール合成の開発が活発に行われている。¹⁾これまでは、ギ酸アミドやエステル等を経由する間接合成法であった。最近、直接合成法が報告されるようになったが、添加物存在下有機溶媒中の反応であり、生成物の分離や触媒再利用が困難であった。

演者は、以前より CO₂ 水素化触媒の開発を行っている。²⁾これまで、硫酸存在下、ギ酸を経由したメタノール合成を報告している。³⁾しかし、CO₂ からギ酸への平衡制約により、メタノールの生成が限られていた。今回、複核錯体触媒を用いた気固反応で CO₂ 水素化反応による低温低圧条件下でのメタノールの合成を報告する。⁴⁾

CO₂ 水素化によるメタノール合成に向けてピコリンアミド配位子を持つ単核触媒(1)および複核触媒(2)を設計・合成した(図 1)。単核触媒(1)を、水中で均一系 CO₂ 水素化反応を行ったところ、ギ酸のみが生成した(図 2 a)。一方、複核触媒(2)では、(1)と同様にギ酸が主に生成したが、わずかにメタノールも生成した(図 2 b)。そこで、溶媒を用いないガス中での反応を試みた。触媒(1)では、生成物がほとんど検出され

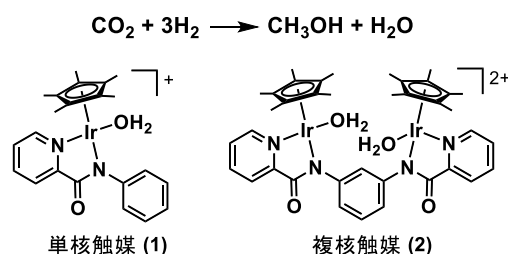


図 1. CO₂ 水素化触媒

なかった (図 2 c)。一方、複核触媒(2)では、メタノールが選択的に生成し、CH₄やCOは検出されなかった (図 2 d)。さらに、メタノールは主に気相中に存在するために、容易に分離回収できるとともに、触媒の再利用可能であった。60 °C, 4 MPa (H₂/CO₂=3:1) の 5 サイクルで触媒回転数 113 回が得られた。さらに、0.5 MPa や 30 °C の温和な条件でもメタノールが生成した。

推定反応機構を図 3 に示す。まず、固体状態の錯体触媒と水素ガスが反応してヒドリド触媒(A)、ついで CO₂ との反応によりホルマト触媒(B)が生成する。ホルマト種は分子内ヒドリド移動により還元され、最終的にメタノールが生成したと考えている。

本技術では、錯体触媒の気固反応、複核触媒の組み合わせにより、温和な反応条件で CO₂ から選択的にメタノールを生成した。CO₂ 水素化触媒の新たな展開が期待できる。

参考文献

1. Onishi, N.; Himeda, Y., *Chem Catalysis* **2022**, j.cheecat.2021.11.010.
2. Onishi, N.; Laurency, G.; Beller, M.; Himeda, Y., *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 317-332.
3. Sordakis, K.; Tsurusaki, A.; Iguchi, M.; Kawanami, H.; Himeda, Y.; Laurency, G., *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 15605-15608.
4. Kanega, R.; Onishi, N.; Tanaka, S.; Kishimoto, H.; Himeda, Y., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1570-1576.

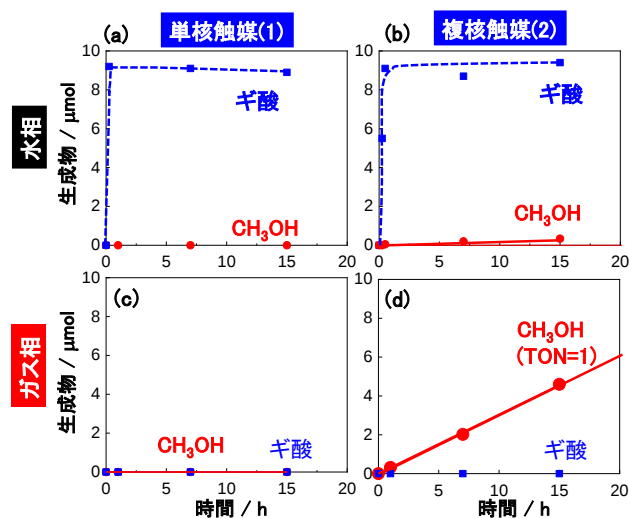


図 2. CO₂ 水素化による生成物：反応条件 4 MPa (H₂/CO₂=3/1), 60 °C, 1(9 μmol), 2(4.5 μmol)

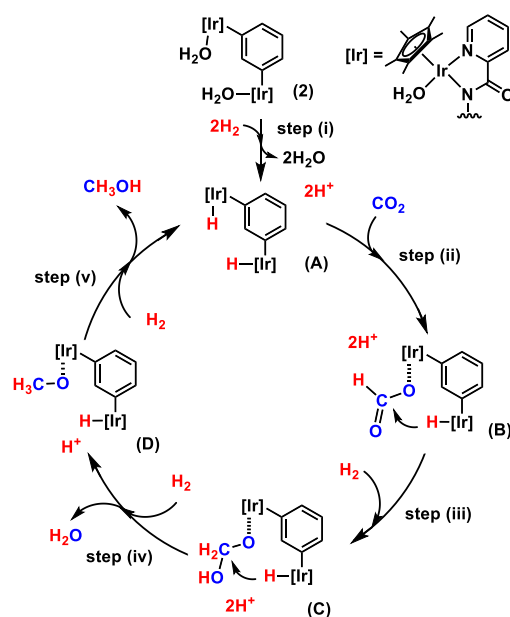


図 3. 推定反応機構

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3am] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B303 (Online Meeting)

[B303-3am-01] Contribution of glass to society

○Naoki Sugimoto¹ (1. AGC Inc.)

9:10 AM - 10:00 AM

[B303-3am-02] Innovative Potential of Glass: Ultra-thin Glass

○Hiroki Mori¹, Yoshinori Hasegawa¹ (1. Nippon Electric Glass Co., Ltd.)

10:00 AM - 10:30 AM

[B303-3am-03] Synthesis and properties of glassy state of metal-organic frameworks (MOFs)

○Satoshi Horike¹ (1. Kyoto University)

10:40 AM - 11:10 AM

[B303-3am-04] Fluorescence of glass containing rare earth ions

○NARUHITO SAWANOBORI¹ (1. Sumita Optical Glass, Inc.)

11:10 AM - 11:40 AM

社会に貢献するガラス

(AGC 株式会社) 杉本直樹

Contribution of Glass to Society (AGC Inc.) Naoki Sugimoto

An adjectival word 'glass' is frequently appeared in well-known fables, general conversation, news or song lyrics, such as 'glass slipper', 'glass heart' and 'glass ceiling'. If we would like to express our emotion like 'shining, transparent, delicate, fragile', we tend to select the word 'glass'. This means 'glass' has become part of our human life. It is said that glass has been made as an oldest artificial material in B.C.3000. Since then glass has been being used as tools, tableware, accessory, art, and materials which support leading industries such as medical, electronics, building, automobile and IT. Although glass itself might not be conspicuous thing around us, we would say it definitely contributes human life and global environment. The glass continues to take a crucial role for sustainable and affluent society.

Keywords : Glass; Social Contribution; CO2 Reduction; Sustainability; Leading Industry

古くからある寓話・童話の中、日常生活の中で語られる話の中、耳にする曲の歌詞の中にも、「ガラスの」で形容される言葉が数多く出てくる。これは、輝き、透明性、繊細さ、もろさ等の情緒的なことを表す時に「ガラス」という言葉がぴったりだからだと考えられる。それぐらいガラスは人の生活の一部になっているとも言える。諸説あるが、ガラスは紀元前 3000 年に作られた最古の「材料」と言われている。それ以来 5000 年にわたりガラスは、道具として、食器として、装飾品として、そして生活や産業を支える材料として人類とともに時を刻んできた。

ガラスを起点としたエポックメイキングな出来事を紹介したい。人々の視力を助けるガラス眼鏡は、13 世紀にイタリアで誕生したと言われている。ガラスレンズが、その後 16~17 世紀の望遠鏡や顕微鏡の発明につながり、それが天文学や医学の発展に寄与したのは言うまでもない。1851 年にロンドンで第 1 回万国博覧会が開催され、クリスタルパレスというガラスファサードの建屋が出現した。そこで使われたガラスは、第一次産業革命により初めて工業的に量産されたものであり、これ以降ビルやクルマにガラス窓が広く使われるようになった。その後、光や熱を制御できるようになり建物の省エネルギーに大きく貢献している。1879 年にエジソンが白熱電球を発明したことは有名だが、これにはガラス球が使われている。ろうそくを電気の灯りに変えることで、人々の暮らしが安全になった。また、このガラス球が真空管、ブラウン管につながり、現代のエレクトロニクス産業の基礎となった。1960 年代に発明されたガラス光ファイバーが、今は世界中に張りめぐられインターネットを支えている。

以上、数例を挙げたが、ガラスそれ自身は決して目立つ存在では無いのかもしれないが、実は、我々の生活の安全・安心、豊かさ、便利さ、そして地球環境に貢献してきている。これからもサステナブルで豊かな社会の実現にむけてガラスは大切な役割を果たしていくだろう。

ガラスの新しい可能性 ～超薄板ガラス～

(日本電気硝子株式会社) ○森 弘樹・長谷川 義徳

Innovative Potential of Glass: Ultra-thin Glass

(Nippon Electric Glass Co., Ltd) ○Hiroki Mori, Yoshinori Hasegawa

In many fields of electronics devices such as wearable device and touch sensor, needs of thin, flexibility and light weight are increasing in late years. Resin films with some coatings have been used for them as a substrate, but it cannot give enough performances for the devices.

We have developed ultra-thin glass G-Leaf® where the thickness is under 200μm successfully. The ultra-thin glass has excellent properties compared with resin films: surface smoothness, gas barrier properties, thermal stability, chemical stability, and high optical transmittance. [1] As the ultra-thin glass has a huge potential to make new applications, developments of each process for making new devices using our glass, *e.g.* washing, coating, printing and cutting, are conducting actively. Ultra-thin glass can be adopted to roll to roll process as same as resin film.

The properties, processes, applications and prospects of ultra-thin glass are reported.

Keywords : Inorganic; Glass; Film; Ultra thin; Flexible

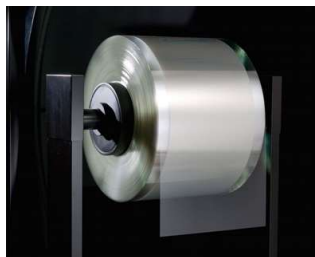
近年、ウェアラブルデバイスやタッチセンサーなどの電子デバイス分野において、薄さ、フレキシブル性、軽量性等の要求が高まっている。樹脂フィルムがこれらの基板材料として使用されているが、デバイスに求められる性能を満たせないという課題がある。

厚み 200μm 以下の超薄板ガラスが開発され、実用されつつある。超薄板ガラスは、表面平滑性、ガスバリア性、耐熱性、化学的耐久性、透明性等において、樹脂フィルムに比べて優れた特性を有しており、[1]これらの特性を生かして、新しいデバイスを実現するための製品開発およびプロセス開発が活発に進められている。また、超薄板ガラスは、そのフレキシブル性から、樹脂フィルムと同様にロール・ツー・ロールプロセスへの適用が可能である。

本講演では、超薄板ガラスの優れた特性と、そのプロセスおよび用途、今後の展望について説明する。



Bended ultra-thin glass



Rolled ultra-thin glass (1km long)

[1]T. Murata et al., “Ultra thin glass roll for flexible AMOLED display”, FMC8-1, IDW2011.

金属－有機構造体：MOF のガラス相の構造、特性、機能

(京大) ○堀毛 悟史

Glassy state of metal-organic frameworks, MOF: Structures, properties, and functions
(Kyoto University) ○Satoshi Horike

Metal-organic frameworks (MOFs), which are composed of metal ions and bridging ligands, have been explored for their functions based on their various crystal structures. Recently, it has been found that some of them show a transition to the glass phase. The structure of MOF glass retains the network of coordination bonds. It can be considered as an amorphous material with high compositional freedom, high structural freedom (= mobility), softness, and transparency, which are unique to glass.

In this presentation, I will introduce the design and synthesis of MOF glasses, their properties including comparison with other glasses, and their proton conductivity, porosity and optical properties.

Keywords : Metal-organic frameworks; Glass; Phase transition; Conductivity; Porosity

金属イオンと架橋性配位子から組み上がる金属－有機構造体 (MOF、あるいは配位高分子：CP) は様々な結晶構造をもとにした機能開拓がなされてきた。近年、その一部がガラス相への転移を示すことが確認され^{1,2)}、非晶質材料としても興味が持たれる。MOF ガラスの構造は配位結合によるネットワークを保持している^{3,4)}。そのため結晶相で示す多孔性や伝導性などの機能とともに、ガラス特有の「高い組成自由度」「高い内部自由度 (=運動性)」「柔らかさ」「透明性」などを備えた材料として検討できる。本発表では MOF ガラスの設計や合成法、他のガラスと比較を含めた特性、そしてプロトン伝導性や多孔性・光学特性などを紹介する。

1) Metal-organic network-forming glasses, *Chem. Rev.* **2022**, in press.

2) Mechanics, ionics, and optics of metal-organic framework and coordination polymer glasses, *Nano Lett.* **2021**, *21*, 6382.

3) A new dimension for coordination polymers and metal-organic frameworks: towards functional glasses and liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6652.

4) Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks, *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 431.

・ 希土類イオン含有ガラスの蛍光

(株式会社住田光学ガラス) ○沢登 成人

Fluorescence of glass containing rare earth ions
(Sumita Optical Glass,. Inc) ○NARUHITO SAWANOBORI

Glasses containing rare earth ions, which are visible fluorescent active substances, show fluorescence in a wide range of UV excitation. Glasses containing Eu^{3+} (trivalent europium) for red (R), Tb^{3+} (trivalent terbium) for green (G), and Eu^{2+} (divalent europium) for blue (B) are known to exhibit red-green-blue fluorescence. The excitation and fluorescence properties are different depending on the type of rare-earth ion and the ion valence. Figure 1 shows the fluorescence spectra of the three types of rare earth ions when excited by ultraviolet light at a wavelength of 365 nm. Trivalent rare earth ions, Tb^{3+} and Eu^{3+} , fluoresce due to electronic transitions called f-f transitions, and have sharp peaks with small half-widths as shown in Figure 1. The divalent rare-earth ion Eu^{2+} does not emit fluorescence due to f-f electron transitions, which is characteristic of rare-earth ions; Eu^{2+} emits fluorescence due to f-d transitions with mixed d electron orbitals, resulting in a fluorescence spectrum with a wide emission peak width, as shown in Figure 1. The decay time of Tb^{3+} is on the order of 10^{-3} seconds from the time the excitation is stopped, and the decay time of Eu^{3+} is almost the same. The decay time of Eu^{2+} , however, is much shorter, on the order of 10^{-6} seconds. This phenomenon also reflects the difference in the electronic transitions between trivalent and divalent rare earth ions in the emission mechanism.¹⁾

Optical glasses, which are used as materials for optical elements, contain a large amount of rare-earth oxides, such as $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln: rare earth elements). The fluorescent glasses containing Eu^{3+} and Tb^{3+} are based on such optical glasses, but the glasses containing Eu^{2+} , a divalent rare earth ion, are produced by a redox reaction during melting. However, the glasses containing divalent rare earth ions, Eu^{2+} , use fluoride-based fluorophosphate glass as the matrix glass, considering the effect of the matrix component on the luminous efficiency and the promotion of divalent ion formation by controlling the redox reaction during melting. As an example of the application of glasses using the fluorescence of rare-earth ions, the glass is used as a key component of a sensor system for controlling the illuminance of ultraviolet light sources. When UV light is irradiated on fluorescent glass containing rare earth ions under certain conditions and the intensity of the UV light is changed, the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW) are measured with an illuminance meter, and a linear relationship is shown between the fluorescence intensity (lx) and the excitation light intensity (mW). Therefore, it is possible to convert UV light into visible light by using rare earth ions, and then measure the light with a photodiode through an optical fiber to convert it into UV light intensity for measurement comparison.

Keywords : Rare earth ions; Glass; Fluorescence

可視蛍光活性物質である希土類イオンを含有するガラスは、広い範囲の紫外線励起により蛍光を示す。赤緑青の蛍光を示すガラスとして、赤色(R)は Eu^{3+} (3価ユウロピウム), 緑色(G)は Tb^{3+} (3価テルビウム), 青色(B)は Eu^{2+} (2価ユウロピウム)をそれぞれ含有するガラスが知られている。希土類イオンの種類とイオン価数の違いによって励起・蛍光特性が異なっている。図1は波長365nmの紫外線で励起した時のそれら

3 種類の希土類イオンの蛍光スペクトルである。Tb³⁺と Eu³⁺の 3 価希土類イオンは f-f 遷移と呼ばれる電子遷移による蛍光で、図 1 に示すような半値幅の小さい、鋭いピークを示すことがひとつの特徴である。2 価希土類イオンである Eu²⁺は、このような希土類イオンに特有の f-f 電子遷移による発光とはならない。Eu²⁺は d 電子軌道の混在した f-d 遷移による蛍光となり、図 1 に示すように発光ピーク幅の広い蛍光スペクトルとなる。また、蛍光・励起スペクトルとともに重要な蛍光特性に、蛍光寿命と呼ばれる蛍光の減衰時間が挙げられる。Tb³⁺の蛍光の減衰時間は励起を止めた時点から 10⁻³ 秒のオーダーで蛍光強度が減衰する。Eu³⁺もほぼ同様の時間で蛍光強度が減衰するが、Eu²⁺の減衰時間は、10⁻⁶ 秒と桁違いに短い。この現象も 3 価希土類イオンと 2 価希土類イオンの電子遷移の違いが、発光メカニズムに反映しているものである。¹⁾

ところで、光学素子材料である光学ガラスには希土類酸化物を多く含有するガラス組成系が存在する。B₂O₃-Ln₂O₃ (Ln:希土類元素) を基本的な成分とした一連の光学ガラス群である。蛍光特性の良い希土類元素を光学ガラスの成分となっている希土類酸化物の一部と置換しても十分なガラスが得られる。Eu³⁺, Tb³⁺を含有する蛍光ガラスはこのような光学ガラスを基本とする酸化物ガラスを母体ガラスとしているが、2 価希土類イオンの Eu²⁺を含有するガラスは熔融中に酸化還元反応を制御することによって 2 価イオンの生成を促進することや母体成分が発光効率へ与える影響を考慮し、母体ガラスとしてフッ化物を主成分とするフツリン酸塩ガラスを使用している。また、希土類イオンの蛍光を利用したガラスの応用例では紫外線光源の照度管理を目的としたセンサシステムの基幹部品として使われていることが挙げられる。一定条件下で希土類イオン含有蛍光ガラスに紫外線を照射し、その強度を変えながら、蛍光強度を照度計で測定すると、蛍光強度(Ix)と励起光強度(mW)は直線的な関係を示す。このようなことから、UV 光を希土類イオンで可視光に変換し、その光を光ファイバを介してフォトダイオードで計測して UV 光強度に換算するというを測定比較することができる。

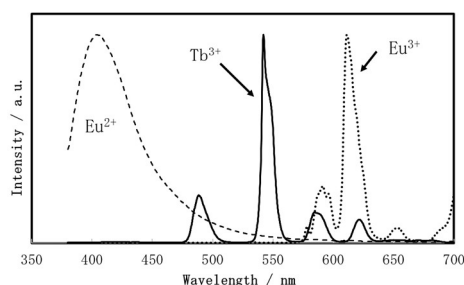


図1 希土類イオン含有ガラスの蛍光スペクトル

- 1) Fluorescent Glass Containing Rare Earth Elements. N. Sawanobori, *J. Soc. Inorg. Mater., Japan*, **24**, 363-367 (2017).

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3pm] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3pm-01] International Year of Glass: Glass moving forward with development -New functionalities and application prospects-

○Tetsuji Yano¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1:00 PM - 1:50 PM

[B303-3pm-02] Anti-bacterial and Anti-viral coating for glass by Sol-gel method

○Mizuho Matsuda¹ (1. NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)

1:50 PM - 2:20 PM

[B303-3pm-03] Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

○Daisuke Kitayama¹ (1. NTT Corp.)

2:30 PM - 3:00 PM

[B303-3pm-04] Development of glass appearance simulation system

○Ken Uemura¹ (1. AGC Inc.)

3:00 PM - 3:30 PM

進化し続けるガラス ―新たな特性とアプリケーションの進展―

(東工大) 矢野 哲司

International Year of Glass: Glass moving forward with development - New functionalities and application prospects - (*Tokyo Institute of Technology*) Tetsuji Yano

Glass has been used and support the living of citizen, and activity of society from the early period of civilization of human being. Frequent innovative developments of glass played important roles and contributed to the evolution of human society, science and technology. Characteristics of glass have been changed to be sharper because new scientific knowledge and sophisticated technologies have been applied to glass. At the present, glass is one of the indispensable materials of infrastructure to connect world, build an advanced information society, and also preserve global environment. This presentation talks about the present status glass from the point of view of science and technology, and its role for sustainable future in celebration of International Year of Glass.

Keywords : International Year of Glass, Glass, Functionality, Application

ガラスは、人類史の創生期より、長い期間にわたり、利用し続けられてきた材料ですが、その時々革新的な発展により、生活や科学技術の飛躍的進化に貢献してきました。ガラス材料の特徴は、その科学的理解とプロセス技術の発展が相まってより精緻で高度なものへと変わり続けており、高度情報化社会を支え、環境を保護するインフラ材料として必要不可欠な材料に位置付けられています。この講演では、国際ガラス年を契機として、ガラスのいまを見渡ししながら、進化し続けるガラスが果たすであろう未来の役割、アプリケーションの進展について考えてみます。

ゾル-ゲル法によるガラス用抗菌・抗ウイルスコーティングの開発

(日本板硝子株式会社) ○松田 瑞穂

Anti-bacterial and Anti-viral coating for glass by Sol-gel method (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) ○Mizuho Matsuda

The use of glass products for the interactive displays such as touch panels and digital signage has increased. On the other hand, due to the pandemic of COVID-19, the needs for anti-bacterial and anti-viral functions for the products that are touched by hands has also been increased as an infection prevention measure. For the purpose, we have developed a coating technology that provides anti-bacterial and anti-viral functions to a glass substrate by sol-gel method. The coating consists SiO_2 matrix derived from sol-gel process including Copper as an anti-microbial component. The coating showed not only high anti-bacterial and anti-viral performance but durability applicable for the practical use.

Keywords : Anti-bacterial and anti-viral, Sol-gel method, Coating, Glass,

近年ガラス製品は、タッチパネルやデジタルサイネージのようなインタラクティブな情報のやり取りを担う部材としての活用が飛躍的に増加している。つまり、人の手がガラスに触れる機会が増えるということであるが、一方で新型コロナウイルス感染症の世界的流行により、感染予防対策の一つとしてそのような部材への抗菌・抗ウイルス機能のニーズが高まっている。このような状況を踏まえ、今回我々はガラス基材に抗菌・抗ウイルス機能を付与するコーティング技術を開発した。

今回新たに開発したコーティングは、ゾル-ゲル法によるガラス質のマトリックス中に活性成分として銅を含有したものをガラス基板上に薄膜として形成したものであり(図1)、銅が空気中の水分や酸素と反応して発生する活性酸素類が、菌やウイルスを構成する有機物質を分解する作用によりこれらを不活性化すると考えられる。

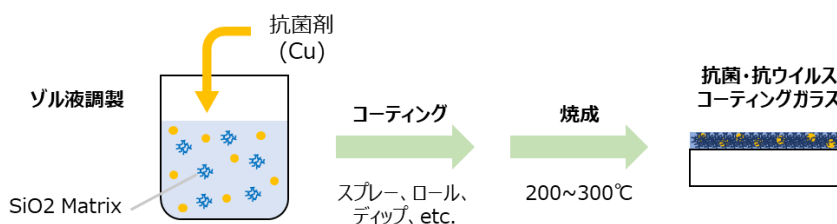


図1 ゾル-ゲル法による抗菌・抗ウイルスコーティングの作製プロセス

本コーティングによる抗菌・抗ウイルス性能は公的機関における国際規格に基づいた試験により評価され、今回試験した種類の菌・ウイルスの両方に対して、24時間の作用で99.99%以上を減少あるいは不活性化させる効果が確認された(表1)。

表 1 開発品の抗菌・抗ウイルス性能試験結果

	抗菌/抗ウイルス活性値	減少率(%)
大腸菌	6.1	99.99
黄色ブドウ球菌	4.1	99.99
インフルエンザAウイルス	4.2	99.99
ネコカリシウイルス	3.9	99.99

試料：抗菌抗ウイルスコーティングを施したフロートガラス
試験方法（抗菌性）：JIS Z 2801:2012, ISO22916（フィルム密着法）
試験方法（抗ウイルス性）：ISO21702
試験時間：24時間

また、本コーティングを施したガラス基板について、光学特性や耐久性などの特性を評価した（表 2）。溶液プロセスであるゾル-ゲル法の特性を生かし、銅を高い分散度で SiO₂ マトリックス中に内包したことで、コート後でもガラス基材の特長である高い透明性を維持している。また、基材に対する高い密着性や機械的強度、耐薬品性が得られ、さらに各種耐久性試験後も抗菌・抗ウイルス性能を維持していることが確認された。したがって、本コーティングはタッチパネル等の人の手による頻繁な接触操作が行われる用途にも使用することができ、アルコール等消毒液を含んだクロス等での清掃を受けても抗菌・抗ウイルス機能を維持可能であることが示唆される。

さらに、タッチパネル部材として視認性を確保することを目的とした耐指紋性コーティングとの併用も可能であり、実際に指紋付着防止機能と抗菌・抗ウイルス機能の両立が可能であることも確認されているので、その詳細についても報告する。

表 2 開発品の光学特性および耐久性評価結果

項目		評価条件	測定値
光学特性	全光線透過率(%)	JIS K 7361	92.70%
	ヘーズ率(%)	JIS K 7136	0.10%
	可視光透過率	380-780nm	91.50%
耐久性	鉛筆硬度	JIS K 5600, 750g	9H
	耐摩耗性	スチールウール(#0000) 350g, 1000 cycles	変化なし
	耐湿性	40℃-95%RH, 8時間	変化なし
	耐アルカリ性	2.5%KOH, 50℃, 5分間浸漬	変化なし
	耐熱性	160℃, 30分間	変化なし
	耐エタノール性	濃度70-75%, 8時間浸漬	変化なし

試料：抗菌抗ウイルスコーティングを施したフロートガラス（厚み1.1mm, 全光線透過率=92.3%, 可視光透過率=91.2%）

5G evolution & 6G おけるミリ波/テラヘルツ波のカバレッジ改善に向けた透明伝搬制御デバイスの技術動向

(日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所) ○来山 大祐

Review of optically transparent RIS technology for coverage improvement of millimeter and terahertz waves toward 5G evolution & 6G

(NTT Device Technology Laboratories, NTT Corp.) ○Daisuke Kitayama

Recently, research toward the further development of 5G (5G evolution) and the 6th generation mobile communication system (6G) is being actively pursued [1]. The millimeter-wave band, which is used in 5G, is capable of wideband transmission; however, the wave propagation is easily blocked by obstacles due to its short wavelength. Reconfigurable intelligent surface (RIS) that enables us to dynamically control the propagation channel, has been attracting much attention to address the issue of a non-line-of-sight coverage, e.g. optically transparent RIS based on glass substrate reported in [2]. In this presentation, the recent RIS technology trends and their underlying metasurface technology toward coverage formation for 5G evolution & 6G are reviewed.

Keywords : 5G evolution & 6G; Metamaterial; Metasurface; RIS

2020 年に第 5 世代移動通信システム (5G) の商用サービスが開始され、現在は 5G のさらなる発展 (5G evolution) と第 6 世代移動通信システム (6G) に向けた研究開発が盛んに行われている[1]。5G から用いられるミリ波帯は、広帯域伝送が可能である反面、その直進性の強さから電波が障害物により遮蔽されやすいという課題があり、この傾向は 6G にて議論されているテラヘルツ波帯ではより顕著となる。そこで見通し外カバレッジの課題に対して、伝搬環境を適応的・動的に制御しようと試みる Reconfigurable intelligent surface (RIS) という技術が注目されている。RIS は電磁波を散乱する多数の素子で構成され、面的な散乱特性の分布を設計/制御可能な“メタマテリアル・メタサーフェス技術”に基づいている。RIS のような面上の伝搬制御デバイスの社会実装を考える上では、街中の景観に溶け込むような意匠であることも求められ、例えば AGC 株式会社と NTT ドコモはガラス基板をベース材料として反射・透過の動的制御や電波レンズ機能を有する透明 RIS を実現している[2]。

本講演では、5G evolution & 6G に向けた重要課題の 1 つであるミリ波/テラヘルツ波帯のカバレッジ形成について、有望なアプローチとして注目されている RIS とその基盤技術となるメタサーフェス技術について最近の技術動向を概説する。

[1] NTT DOCOMO INC., "White paper: 5G Evolution and 6G,"

https://www.nttdocomo.co.jp/english/binary/pdf/corporate/technology/whitepaper_6g/DOCOMO_6G_White_PaperEN_v3.0.pdf.

[2] D. Kitayama, Y. Hama, K. Goto, K. Miyachi, T. Motegi, and O. Kagaya, "Transparent dynamic metasurface for visually unaffected reconfigurable intelligent surface," Opt. Express 29(18), 29292 (2021).

ガラス外観シミュレーションシステムの開発

(AGC 株式会社) 植村 健

Development of glass appearance simulation system

Ken Uemura(AGC Inc.)

This presentation is about our glass appearance simulation system which we developed. Glass is often considered to be quite difficult to accurately render by computer graphics, since it has optical characteristics of both transmission and reflection as well as even more complicated optics, while it is often used in great variety of purpose and environment. Since we have been going through tremendous amount of such research and development in many years, we have built rich database of optical properties of our materials and products. Combining this with our in-house raytracing technology which is capable of simulating the ultimate level of accurate physical optical phenomena, we developed our glass visualization system.

Here, we are mainly focusing on visualization of building glass, which is one of our main contribution to society, and introducing examples of accurately visualized building glass for purpose of checking color and aesthetics under variety of conditions including weather and environment. (Fig.)

弊社が開発したガラス外観シミュレーションシステムについて報告する。弊社が提供する素材のひとつであるガラスは、光の透過と反射をはじめとする複雑な光学物性を持ち、さまざまな環境や用途で使用されることが多いため、CGによる正確な外観の再現が難しい場合も多い。私たちは、これまで長年にわたるガラス等の素材研究や商品開発により培われてきた材料や部材の光学物性データベースと、物理法則を極限まで追求する自社開発の光線追跡シミュレーション技術を組み合わせることによって、ガラス商品の外観を正確に可視化できるCG映像生成システムを実現した。

本報告では、弊社の主要商品である建築用ガラスに焦点を当て、ビルのガラス外観色や衣装性を、さまざまな天候や環境下で正確に予測した例を紹介する。

(Fig.)



(a) 4 different glass types



(b) 4 different weather conditions



(c) realistic building CG

Fig. CG examples

Symposium | Co-Innovation Program (CIP) | International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

[B303-3vn] International year of glass: Materials evolving with new functions toward frontier applications

Chair, Symposium organizer: Hideshi Sasakura, Setsuhisa Tanabe, Kenji Uchiyama, Kazuyuki Hirao, Akitoshi Hayashi

Fri. Mar 25, 2022 4:10 PM - 6:30 PM B303 (Online Meeting)

[B303-3vn-01] Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening

○Jun Matsuoka¹ (1. The University of Shiga Prefecture)

4:10 PM - 4:40 PM

[B303-3vn-02] Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient

○Masahiro Shimizu¹ (1. Kyoto Univ.)

4:40 PM - 5:10 PM

[B303-3vn-03] Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method

○Shigeru Fujino¹ (1. Kyushu University)

5:20 PM - 5:50 PM

[B303-3vn-04] Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery

○Akitoshi Hayashi¹ (1. Osaka Prefecture University)

5:50 PM - 6:20 PM

ガラスはなぜ割れるのか： 原子レベルのメカニズムと強化方法

(滋賀県大工¹) ○松岡 純¹

Why is Glass so Breakable? Atomistic Mechanism and Strengthening (¹*School of Engineering, The University of Shiga Prefecture*) ○Jun Matsuoka¹

The spreads of mobile devices and solar panels increases the necessity of thin and strong glass against fracture.

Fracture is a chemical reaction in which all chemical bonds across a plane in a solid body. It is caused by stress, stress-induced crack formation, and crack propagation. Origin of the stress is not only the external force but also internal stress caused by thermal history, chemical processing, or unexpected chemical reactions.

One of the thermal history, inhomogeneity of cooling rate from the melt in a solid body, causes the internal stress. Faster cooling rate gives lower density in many glasses. This trend is considerable for glass with high thermal expansion coefficient. Glass having higher amount of atomistic voids (free volume) in three-dimensional network tends to have larger cooling rate dependence of density. By the way, when an indent is formed at the glass surface by contact with other hard solid, residual stress around the indent arise by densification and/or plastic deformation. Internal stress is also induced by chemical exchange of ions. Induced compressive stress gives the glass stronger, and tensile stress gives it weaker.

Crack is formed by the weakening of chemical bond caused by stress. Glass having higher amount of free volume gives lower tendency of contact-induced crack formation. This should be due to the stress reduction by densification.

Glass shows the slow crack growth phenomena, mainly caused by the breakage of covalent bond in glass network with the environmental water. Therefore, crack propagation is enhanced in humid atmosphere. Some glass compositions show plastic deformation, and it gives the tough glass.

Clarification of the fracture mechanism will contribute the development of strong glass.

Keywords : Glass; Three-Dimensional Network Structure; Crack Formation; Crack Growth; Strengthening

モバイル機器やソーラーパネルの普及は薄くて強いガラスの必要性を高めている。そこで本講演ではガラスが割れる原子レベルのメカニズムについて、ガラスの3次元網目構造の自由体積や結合交換という観点から説明する。また、ガラスの低速亀裂伸展の組成依存性と環境依存性を、化学反応の観点から説明する。更に、これらに基づいて割れにくいガラスを作る方法を紹介する。

破壊とは固体内のある面を横切る化学結合がすべて応力によって切断される化学反応である。破壊は応力の発生、応力によるクラック（鋭いキズ）の発生、それに続くクラックの伸長により生じる。このうち応力の発生は外力が印加された場合だけでなく、ガラスの熱履歴や化学処理、意図しない化学変化による内部応力によっても生じる。内部応力の発生やクラックの発生、クラックの成長は、すべて化学反応である。実用面では強度に対するガラス製品の寸法効果も重要だが、こちらは化学でなく破壊

力学に関する内容である。

内部応力のうち熱履歴の影響として重要なのは、融液からの冷却速度の不均質性である。大部分のガラスは冷却速度が速いほど低密度になる。そのため、一つの部材中に冷却速度の不均質性があると残留応力を生じる。熱膨張率が大きいガラスではこの効果が大きく、また、ガラスの3次元網目構造に隙間（自由体積）の多いガラス組成ほど、室温での密度への冷却速度依存性は大きい。他方で、ガラスが石などの剛体と衝突して表面に圧痕を生じると、その付近ではガラスの高密度化や塑性変形により残留応力が生じる^{1,2)}。また、ガラス中の小さなイオンを化学処理により大きなイオンに交換するとガラス表面に圧縮応力が生じて高強度になるが、逆に予期せぬ化学反応で大きなイオンがプロトンなどの小さなイオンに交換されるとガラス表面に引張応力が生じ低強度になる。

クラック生成は応力により化学結合が弱まることで生じる。ガラス表面に窪みがあると応力集中によって低い応力でも鋭いクラックが簡単に生じる。これに対し平滑な表面だと応力集中は生じないため、表面の平滑なガラス繊維はプラスチックの強化に使われている。剛体との接触によるクラック生成はガラス構造中に自由体積が多いほど生じにくくなり、これは高密度化で応力を吸収できるためと考えられる³⁾。

クラックの成長には瞬間的な破壊だけでなく小さな応力でのゆっくりとしたクラック伸展も存在し、それは主にガラス中の共有結合が環境中の水と化学反応することで生じる。そのため湿潤雰囲気では乾燥雰囲気よりもクラックは成長しやすい⁴⁾。また、幾つかのガラスは金属や有機高分子ほどではないが塑性変形（化学結合の交換）を生じ⁵⁻⁷⁾、塑性変形しやすいガラスはクラック成長への靱性が高くなる。

以上のようにガラスの破壊は複雑な現象であるが、その解明はガラスの高強度化へ向けた最良の手段であろう。

- 1) "Indentation Induced Densification of Sodium Borate Glasses", S. Yoshida, Y. Hayashi, A. Konno, T. Sugawara, Y. Miura, J. Matsuoka, *Phys. Chem. Glasses: Europe. J. Glass Sci. Tech. Part B*, **2009**, 50, 63.
- 2) "Micro-Photoelastic Evaluation of Indentation-Induced Stress in Glass", K. Asai, S. Yoshida, A. Yamada, J. Matsuoka, A. Errapart, C.R. Kurkjian, *Materials Transactions*, **2019**, 60, 1423.
- 3) "Effect of Densification on Crack Initiation under Vickers Indentation Test", Y. Kato, H. Yamazaki, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Non-Cryst. Solids*, **2010**, 356, 1768.
- 4) "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass", S.M. Wiederhorn, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1967**, 50, 407.
- 5) "Inelastic Deformation and Structure of Borate Glasses", K. Hirao, J. Matsuoka, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **1989**, 112, 336.
- 6) "Evidence of Plastic Deformation on Slow Crack Growth of Borate Glasses", J. Matsuoka, K. Hirao, N. Soga, *Fracture Mechanics of Ceramics*, **1992**, 10, 261.
- 7) "Transition in Deformation Mechanism of Aluminosilicate Glass at High Pressure and Room Temperature", K. Osada, A. Yamada, T. Ohuchi, S. Yoshida, J. Matsuoka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2020**, 103, 6755.

酸化物ガラス融液における温度勾配下の物質拡散の微視的・熱力学的解釈

(京大院工¹⁾) ○清水雅弘¹

Microscopic and thermodynamic understanding of atomic diffusion in oxide glass melts under a temperature gradient (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Masahiro Shimizu¹

The temperature gradient is a general external field in high temperature processes of glass forming oxide melts. However, in the glass forming oxide melts, the atomic diffusion driven by the temperature gradient has not been investigated sufficiently. Here, we propose a thermodynamic model of the temperature-gradient driven atomic diffusion of oxide melts and interprets the diffusion direction (to hot side or cold side) of a component in the view of molecular structure. The model, called modified Kempers model, can predict the Soret coefficient, which is the quantitative factor to express the separation degree and diffusion direction at steady state under a temperature gradient, of experimental results better than order of magnitude accuracy.

Keywords : diffusion; temperature gradient; oxide glass melts; molecular dynamics; Soret effect

ガラス形成酸化物融液の高温プロセスにおいて温度勾配はありふれた外場であり、温度勾配下に置かれた多成分融液において、どの成分がどれだけ高温側もしくは低温側で高濃度となるかを定量的に把握することは工学的に重要である。一般に、温度勾配を駆動力とした拡散現象を「ソレー効果」と呼び、液体・固体の系においては拡散種間の強くかつ複雑な相互作用により、その機構は明らかになっていない。我々の研究グループでは、2018年に、ガラス融液のソレー効果の理論モデルである修正 Kempers モデルを提案した^{1,2)}。このモデルは、Kempers らによって提案されたソレー効果の熱力学モデル³⁾において、熱力学パラメータの基準状態を純物質の液体状態としたモデルであり、二成分系融液における成分1のソレー係数は次式で与えられる。

$$\sigma_{\text{Soret},1}^{\text{modified Kempers}} = \frac{v_1 v_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} \frac{\frac{h_2 - h_2^{\text{PL}}}{v_2} - \frac{h_1 - h_1^{\text{PL}}}{v_1}}{T x_1 \frac{\partial(\mu_1 - \mu_1^{\text{PL}})}{\partial x_1}}$$

ここで下付き文字 1, 2 は二成分系融液の各成分に対応し、上付き文字 PL は純物質の液体状態(Pure Liquid)を示す。 v, h, T, μ, x はそれぞれ部分モル体積、部分モルエンタルピー、絶対温度、化学ポテンシャル、モル分率を表す。本講演では、ソレー係数の実験値および非平衡分子動力学による計算値を、修正 Kempers モデルによる理論値と比較し、当該モデルが実験値・計算値をオーダー以上の精度で予測できることを示すとともに、微視的な融液の構造とソレー効果の関係を考察する。

1) M. Shimizu, et al., *Sci. Rep.* **2018**, 8, 15489.

2) M. Shimizu, et al., *J. Chem. Phys.* **2021**, 154, 074501.

3) L. J. T. M. Kempers, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 6330–6341.

3D 光造形技術による多様な形状を有する機能性透明シリカガラスの開発

(九大 GIC) ○藤野茂

Development of functional transparent silica glass with various shape using 3D laser fabrication method (Global Innovation Center, Kyushu University)○Shigeru Fujino

Silica glass attracts considerable interest because of its excellent properties of low thermal expansion, chemical durability and mechanical strength, and high transmittance in the vacuum-ultraviolet to near-infrared region. As a result, silica glass is used for optical component, electric device etc. However, it has been extremely difficult to process glass with ultra-precision and complex shapes. In this study, we have developed glass with complex shapes using 3D laser fabrication method.

Keywords : silica glass, additive manufacturing, powder sintering, laser fabrication method

高純度 SiO_2 のみからなるシリカガラスは、機械的強度、化学的耐久性、熱的安定性、真空紫外域から近赤外域における高い光透過特性を有することから、半導体製造用シリカガラス、ファイバーや光導波路等のみならず、次世代の産業分野を担う基盤材料として期待されている。しかしながら、図 1 に示すようにシリカガラスの液相線温度は 1730°C であるにも関わらず、 $10^{6.5}\text{Pa}\cdot\text{s}$ と我々が融体として容易にハンドリングできる $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ には程遠い。この理由から 2600°C での溶融が必要となり、更に、所望の形状に成形加工するには、多量の熱エネルギーと複雑な切削加工技術が必要であることが理解できる。従って、製造プロセスを簡略化した省エネルギー型透明シリカガラスの開発が望まれている。当日は切削加工不要を目指した 3D 複雑形状を有するシリカガラスの光造形技術について紹介させて頂く。

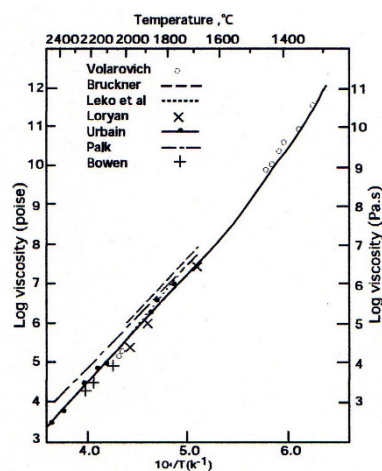


Fig. 1 Viscosity of SiO_2 melt¹⁻²⁾

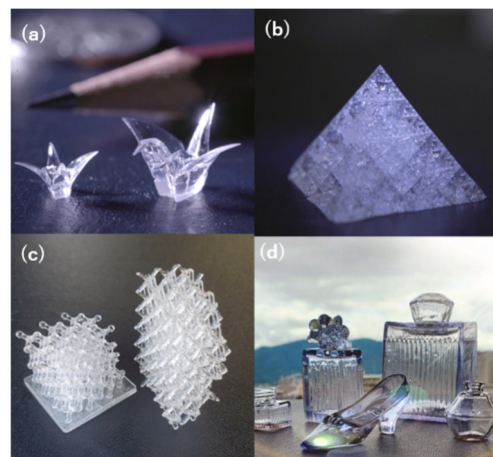


Fig.2 Laser fabrication 3D complex silica glass³⁾

- 1) Mysen B.O: Earth Science Rev. 27,(1990) 365.
- 2) Urbain G and M. Boiret: Ironmaking Steelmaking, 17, (1990) 255- 260.
- 3) 九州大学プレスリリース,2019,10.15. <https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/385>

全固体電池にむけたガラス電解質の進展

(阪府大院工) ○林 晃敏・作田 敦・辰巳砂 昌弘

Progress of glass electrolyte for all-solid-state battery (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) ○Akitoshi Hayashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago

Sulfide glass electrolytes of Li_3PS_4 and Na_3PS_4 with high ionic conductivity and good deformability are an appropriate material for all-solid-state batteries with high safety and high energy density. Crystallization of these glasses increases their conductivity by precipitating meta-stable crystalline phases, and the obtained glass-ceramic electrolytes are also useful for solid-state batteries. $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ oxide and Li_3BN_2 nitride glasses prepared via mechanochemistry have the ionic conductivity of $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ and a deformability similar to that of sulfide electrolytes. Amorphous positive electrode materials in the system $\text{NMC-Li}_2\text{SO}_4$ with good deformability have a large rechargeable capacity in all-solid-state batteries.

Keywords : Glass; Solid Electrolyte, All-solid-state Battery; Sulfide; Oxide

無機材料から構成される全固体電池は、安全性と高エネルギー密度を兼ね備えた次世代蓄電池として、その実用化に向けた研究開発が活発化している。ガラス材料は高いイオン伝導性と優れた界面接合性を併せ持つため、全固体電池に適した固体電解質として期待されている。本講演では、ガラスをベースとする固体電解質の特徴と開発経緯を述べ、それらを用いた全固体電池の作製と研究の進展について発表する。

固相法の一つであるメカノケミカル法により、熔融急冷法では合成が困難なアルカリ金属含有量の高い組成の硫化物ガラス電解質が作製可能である¹⁾。本手法で合成したオルト組成の Li_3PS_4 や Na_3PS_4 ガラスは、室温におけるプレス成形のみで緻密化する優れた成形性をもち、電極活物質粒子と密着した固体界面を形成できる²⁾。また硫化物ガラスの結晶化によって、高温相を含む準安定相を室温安定化することによって、イオン伝導性に優れる様々なガラスセラミックスが得られる^{3,4)}。

メカノケミカル法により作製した $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 系酸化物ガラス⁵⁾や $\text{Li}_2\text{O-LiI}$ 系オキシハライドガラス⁶⁾、 Li_3BN_2 窒化物ガラス⁷⁾は、室温で $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導度を示し、硫化物に類似した優れた成形性をもつことから電極活物質との固体界面の形成が容易である。 NMC 正極活物質と Li_2SO_4 をメカノケミカル処理することによって、優れた成形性と混合伝導性をもつアモルファス正極活物質が得られる。これを上述のアモルファス酸化物電解質と組み合わせた酸化物型全固体電池は二次電池として機能する⁸⁾。

1) A. Hayashi *et al.*, *Front. Energy Res.*, **4**, 25 (2016); 2) A. Sakuda *et al.*, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013); 3) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012); 4) Y. Seino *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627 (2014); 5) M. Tatsumisago *et al.*, *J. Power Sources*, **270**, 603 (2014); 6) Y. Fujita *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 334 (2021); 7) M. Shigeno *et al.*, *Solid State Ionics*, **339**, 114985 (2019); 8) M. Nagao *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1802016 (2019).

Symposium | Asian International Symposium | Asian International Symposium - Photochemistry -

[W1-3am] Asian International Symposium - Photochemistry -

Chair, Symposium organizer: Jiro Abe, Mikako Ogawa, Osamu Ishitani, Takashi Hirose, Shohei Saito

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM W1 (Online Meeting)

[W1-3am-01] The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

○Khalid Salaita¹ (1. Emory University)

9:05 AM - 9:35 AM

[W1-3am-02] Environment responsive fluorescent probes for visualization of cellular lipid dynamics

○Masayasu Taki¹ (1. Nagoya Univ.)

9:35 AM - 9:55 AM

[W1-3am-03] Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

○Mako Kamiya¹ (1. The Univ. of Tokyo)

9:55 AM - 10:15 AM

[W1-3am-04] Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

○Dongwhan Lee¹ (1. Seoul National University)

10:15 AM - 10:45 AM

[W1-3am-05] Mapping structural dynamics in photochemistry with ultrafast nonlinear spectroscopy

○Hikaru Kuramochi¹ (1. IMS)

10:45 AM - 11:05 AM

[W1-3am-06] Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots

○Kaifeng Wu¹ (1. Dalian Institute of Chemical Physics, CAS)

11:05 AM - 11:35 AM

The Force is Within You: Fluorescent probes to map molecular forces in cells

(Emory University) ○Khalid Salaita

Keywords: Fluorescent Force Probe; Mechanobiology; DNA technology; Hydrogel

Cells are highly dynamic structures that are constantly pulling and pushing on one another and on their surroundings. These pulls and pushes are mediated by molecular complexes that experience forces at the scale of piconewtons (pN). For context, 7 pN applied a distance of 1 nm is ~ 1 kcal/mol and most biological forces are in the range of 1-50 pN. Despite the small magnitudes of these forces, they can have profound biochemical consequences. For example, the rapidly fluctuating forces between immune cells and their targets can drastically tune immune response and function. Unfortunately, there are limited methods to study forces at the molecular scale and particularly within the context of living cells. In this talk, I will discuss my group's efforts at addressing this gap in knowledge by developing fluorescence tools to map the molecular forces applied by cells. The talk will focus on nucleic acid probes that respond to specific magnitudes of molecular forces by undergoing conformational changes. These conformational changes are then designed to trigger biochemical and catalytic reactions that can enhance the sensitivity of the probe. One specific example is the hybridization chain reaction which enhances the mechanical signal by multiple fold and allows one to readout cell forces using a standard benchtop plate reader. The work represents an important step towards democratizing the field of mechanobiology by creating probes that can be used without the need for sophisticated instrumentation.

[Recent Publications]

- 1) "Mechanically-triggered Hybridization Chain Reaction" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 19974.
- 2) "Turn-key super-resolution mapping of cell receptor force orientation and magnitude using a commercial structured illumination microscope" *Nature Commun.*, **2021**, 12, 4693.
- 3) "DNA-based microparticle tension sensors (μ TS) for measuring cell mechanics in non-planar geometries and for high-throughput quantification" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2.
- 4) "Live-cell super-resolved PAINT imaging of piconewton cellular traction forces" *Nature Methods*, **2020**, 17, 1018.
- 5) "Engineering DNA-Functionalized Nanostructures to Bind Nucleic Acid Targets Heteromultivalently with Enhanced Avidity" *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 9653.
- 6) "Tunable DNA Origami Motors Translocate Ballistically Over μ m Distances at nm/s Speeds" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 9514.
- 7) "Programmable Mechanically Active Hydrogel-Based Materials" *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2006600.
- 8) "Supramolecular DNA Photonic Hydrogels for On-Demand Control of Coloration with High Spatial and Temporal Resolution" *Nano Letters* **2021**, 21, 9958.

Environment Responsive Fluorescent Probes for Visualization of Cellular Lipid Dynamics

(*Institute of Transformative Bio-Molecules (WPI-ITbM), Nagoya University*) ○Masayasu Taki

Keywords: Environment Sensitive Dyes, Lipid Metabolism, Fluorescence Imaging, Fluorescent Fatty Acid, Phospholipid

Lipid metabolism is an essential biological function for cells, including degradation and storage of lipids for energy production and membrane biogenesis for cell growth. Recent studies have revealed that the dysregulations in lipid metabolism are involved in various diseases such as obesity, diabetes, and cancer, thus it is increasingly important to understand the mechanism. Fluorescence imaging is a powerful technique for non-invasive analysis of lipid metabolism in living cells. However, the lack of molecular tools has limited the methodology of lipid-related research. Herein, I'd like to introduce some recently developed unique fluorescent probes that enable visualization of lipids in live cells.

1. Environment-sensitive fluorescent fatty acid (AP-C12)

Metabolic distribution of fatty acids (FAs) to organelles is an essential process for energy homeostasis as well as for the maintenance of membrane integrity, and the metabolic pathways are strictly regulated in response to environmental stimuli. To understand the exogenous FA metabolism, we have developed a new fluorescent FA probe, **AP-C12**, which bears an azapyrene (AP) dye that changes its photophysical properties depending on the microenvironment polarity of the transported organelle. Owing to the negative-solvatochromism of this AP dye,¹ the distribution of the metabolically incorporated FA probe in non-polar lipid droplets (LDs), medium-polarity membranes, and the polar mitochondrial matrix, can be visualized in different colors. Based on density scatter plots of the AP fluorophore, in nutrition-starved hepatocytes, we proved that the degradation of triacylglycerols in LDs occurs predominantly via lipolysis rather than lipophagy. Thus, this new tool can be expected to significantly advance our understanding of lipid metabolism in living organisms.

2. Super-photostable mitochondrial inner membrane marker (MitoPB Yellow and MitoPB Red)

Mitochondria play a central role in energy metabolism, and their functions are closely related to their membrane morphologies. Although super-resolution microscopy is a powerful technique for visualizing the mitochondrial ultrastructure such as cristae in living cells, it requires molecular tools that can specifically label the mitochondrial inner membrane with high photostability. We found that our newly developed fluorescent probe, **MitoPB Yellow**, possesses a long fluorescence lifetime, outstanding photostability, and

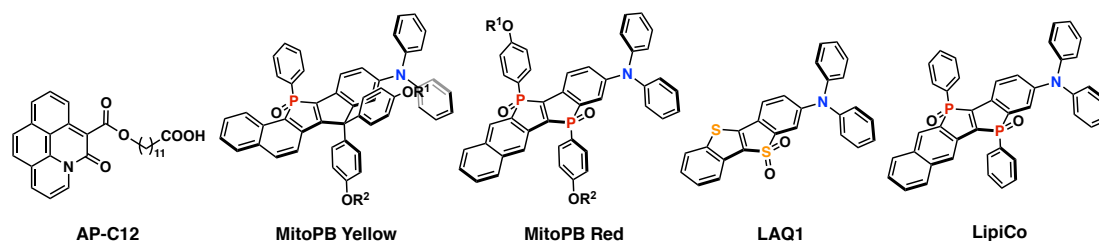
fluorogenic properties upon localization to the membrane.² In combination with a time-gated-STED microscopy, we successfully captured cristae structures with high signal-to-noise ratio as well as rapid inter-cristae mergence (< 2 s) in a single mitochondrion.

As a second-generation mitochondrial fluorescent marker, we recently developed a red-emissive superphotostable compound, **MitoPB Red**, which are based on a phospholo[3,2-*b*]phosphole-*P,P'*-dioxide scaffold. Because of stronger electron accepting nature of this building block, **MitoPB Red** shows higher environment sensitivity than MitoPB Yellow. We found that this probe can be applied to FLIM imaging for visualization of the inner membrane heterogeneity originating from the differences in lipid composition.

3. Probes for visualizing lipid droplets (LAQ1 and LipiCo)

Lipid droplets (LDs) are a universal organelle involved in various cellular functions, so understanding their roles in biological systems has been an important research subject. However, there are a limited number of fluorescent markers that satisfy all requirements including the selective staining of LDs, high photostability, and sufficient biocompatibility, have been developed. In this regard, we have developed a donor- π -acceptor compound **LAQ1** based on a thiophene-containing fused polycyclic scaffold [1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (BTBT), in which one thiophene ring is oxidized into thiophene-*S,S*-dioxide to form an electron-accepting building block.³ Super-photostable **LAQ1** enabled recording the lipolysis of LDs and the concomitant lipogenesis, as well as long-term trajectory analysis of micro-LDs at the single-particle level in living cells.

Following this, we recently developed a red-emissive fluorescent probe for LD, **LipiCo**, which employs the same scaffold as **MitoPB Red**. Owing to the extremely high environment sensitivity of this probe, the lipid composition in LDs can be assessed from the fluorescence lifetime. Indeed, by combining **LipiCo** and FLIM, we could successfully visualize the differences in lipid composition among cell types as well as even in a single cell.



1. F. Glorius et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 4508–4511 (2015).
2. M. Taki, Y. Okada, S. Yamaguchi et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **116**, 15817–15822 (2019).
3. M. Taki, S. Yamaguchi et al., *ACS Materials Lett.*, **3**, 42–49 (2021).

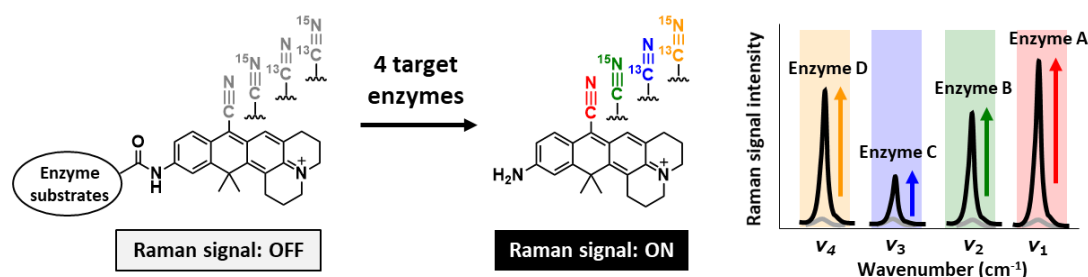
Multicolor Activatable Raman Probes for Simultaneous Detection of Plural Enzyme Activities

(¹Graduate School of Medicine, The University of Tokyo) ○Mako Kamiya¹

Keywords: Raman Probes, Multiplexed Detection, Enzyme Activities

Raman microscopy, which can characterize molecular species by detecting the vibrations of chemical bonds, has been developed as an important imaging modality to characterize cellular biochemical constituents without labeling. In the past decade, various Raman tags, including alkyne, nitrile and the carbon–deuterium bond, which show characteristic vibrational frequencies in the cell-silent region (1800–2800 cm⁻¹), have been developed for bioorthogonal imaging in live cells and tissues. However, most of the pre-existing Raman probes show constant Raman signal intensity (“always-on” Raman probes), and thus their application has been limited to labeling tags.

In this study, we present a general strategy to prepare activatable Raman probes that show enhanced Raman signals due to electronic pre-resonance (EPR) upon reaction with enzymes under physiological conditions. We identified a xanthene derivative bearing a nitrile group at position 9 (9CN-JCP) as a suitable scaffold dye, and synthesized four types of activatable Raman probes, which are targeted to different enzymes (three aminopeptidases and a glycosidase) and tuned to different vibrational frequencies by isotope editing of the nitrile group. We validated the activation of the Raman signals of these probes by the target enzymes and succeeded in simultaneous imaging of the four enzyme activities in live cells. As our design strategy should be generally applicable for developing activatable Raman probes targeted to other specific biomolecules or biological processes, we believe multiplex imaging with these functionalized Raman probes will be a powerful tool for studying complex biological and pathological phenomena.



1) H. Fujioka, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20701–20707.

Escape from Molecular Flatland: Frustration, Adaptation, and Cooperation

Dongwhan Lee

Department of Chemistry, Seoul National University, 1 Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

dongwhan@snu.ac.kr

Structure begets function. Novel functions emerge from novel structures, either by rational molecular design (as we often claim retrospectively even without guilt) or by sheer serendipity (although we ordinarily do not disclose). For some time now, my research group has been exploring the chemistry of triazole-fused polyaromatics as conformationally well-defined *turn motifs* for spontaneously folding π -conjugated molecules and self-assembling macrocycles.

What new properties would emerge if close π - π contacts between large and flat aromatic surfaces are intentionally thwarted? This open-ended question prompted our recent ventures into the chemistry of (i) porous crystals displaying cavity-changing motions, (ii) hydrophobic collapse of polycationic fluorophores, (iii) allosteric gating of canopied container molecules, and (iv) hierarchical folding of cation-responsive molecular tweezers. This presentation will discuss key design principles, synthetic implementations, and functional consequences of the steric and electronic frustration that is endured (and also exploited) by non-stackable triazoliptycenes, isobenzimidazoles, and peralkylated benzenes.

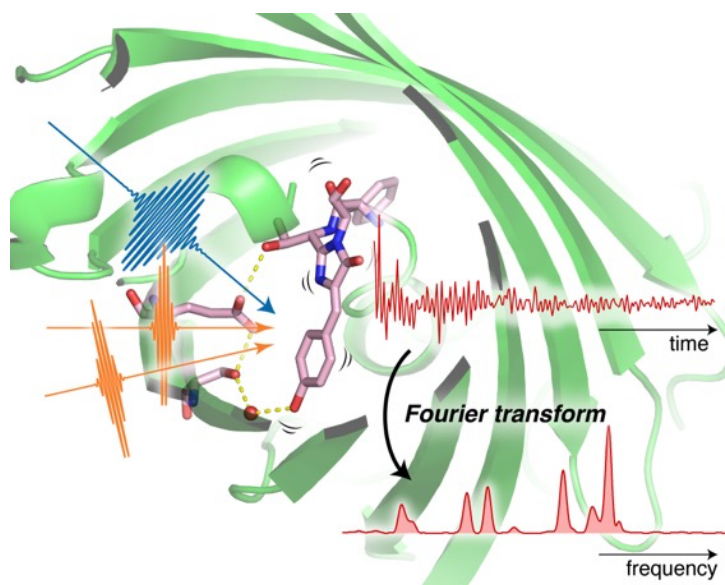
Mapping Structural Dynamics in Photochemistry with Ultrafast Nonlinear Spectroscopy

(¹*Research Center of Integrative Molecular Systems (CIMoS), Institute for Molecular Science*) ○Hikaru Kuramochi¹

Keywords: Ultrafast spectroscopy; Coherent nuclear wavepacket; Time-resolved Raman spectroscopy; Multi-dimensional spectroscopy

Photochemical reactions of polyatomic molecules proceed on complex potential energy surfaces (PESs) having a vast degree of freedom of nuclear coordinates. For identifying and manipulating the reaction coordinates and molecular mechanisms that underlie the reaction, it is desirable to map out the PESs and clarify how the molecule evolves thereon from the electronic and vibrational viewpoints, which has been a long-standing central subject in both experimental and theoretical chemistries. Aiming at visualizing the electronic/structural dynamics governing the fate of photochemical reactions, we develop and apply ultrafast time-resolved time-domain Raman spectroscopy based on sub-10-fs pulses and realize tracking the change of the vibrational structure throughout photochemical reactions with unprecedented temporal resolution. In time-domain Raman spectroscopy, an ultrashort Raman pump pulse induces coherent nuclear wavepacket motion of the molecule, and it is subsequently recorded directly in the time domain using another ultrashort pulse (probe). The obtained time-domain Raman signal fully characterizes the Raman vibrational structure with amplitude, frequency, and phase information and yields a “frequency-domain” Raman spectrum through Fourier transform. While the Raman spectra obtained through time-domain Raman spectroscopy provide information equivalent to those obtained by ordinary “frequency-domain” Raman spectroscopy, the uniqueness of time-domain Raman spectroscopy is that it is performed only with the femtosecond pulses, and thus the timing to initiate Raman transition can be determined with femtosecond temporal accuracy. Therefore, by introducing the femtosecond actinic pump pulse before the induction of the Raman process, it is possible to track the structural change of reaction intermediates occurring on the femtosecond time scale. The high potential of this time-resolved time-domain Raman technique, which we call time-resolved impulsive stimulated Raman spectroscopy (TR-ISRS), was successfully demonstrated in the early studies.^{1,2,3} However, its application was severely limited to the studies of low-frequency vibrational dynamics of small molecules because of technical difficulties. To overcome this limit and study ultrafast structural dynamics of complex molecular systems, we developed a TR-ISRS spectrometer featuring highly stable 6-fs pulses, which enables us to track the change of the vibrational structure over a wide frequency range from the terahertz to 3000 cm⁻¹ region, with femtosecond time resolution and the sensitivity down to ~1 μOD.⁴ With these capabilities, we succeeded in visualizing the structural changes during fundamental chemical processes such as bond dissociation/formation,^{5,6} primary events in the photoreactions of

photoresponsive proteins,^{7,8,9} and the plasmon-driven adsorbate dynamics.¹⁰ Moreover, we extended TR-ISRS to multi-dimensional Raman spectroscopy by employing the actinic pump pulse whose temporal duration is also short enough to induce coherent nuclear wavepacket motion. This technique, two-dimensional impulsive stimulated Raman spectroscopy (2D-ISRS), circumvents cascading of the lower-order nonlinear processes, which has been a technical bottleneck to implement two-dimensional Raman spectroscopy in the past, and it can exclusively visualize the couplings between different vibrational modes in reactive excited states.¹¹ In the talk, we provide an overview of these studies and discuss how advanced ultrafast coherent nonlinear vibrational spectroscopy can be used to address fundamental questions in photochemistry/photobiology.



- 1) S. Fujiyoshi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 494. 2) G. Cerullo, L. Lüer, C. Manzoni, S. De Silvestri, O. Shoshana, S. Ruhman, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8339. 3) S. Takeuchi, S. Ruhman, T. Tsuneda, M. Chiba, T. Taketsugu, T. Tahara, *Science* **2008**, *322*, 1073. 4) H. Kuramochi, S. Takeuchi, and T. Tahara, *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87*, 043107. 5) H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *Chem. Phys.* **2018**, *512*, 88. 6) H. Kuramochi, S. Takeuchi, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19296. 7) H. Kuramochi, S. Takeuchi, K. Yonezawa, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 660. 8) T. Fujisawa, H. Kuramochi, H. Hosoi, S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3942. 9) P. Kumar, E. Fron, H. Hosoi, H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Mizuno, T. Tahara, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 7466. 10) P. Kumar, H. Kuramochi, S. Takeuchi, T. Tahara, *submitted*. 11) H. Kuramochi, S. Takeuchi, H. Kamikubo, M. Kataoka, T. Tahara, *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaau4490.

Sensitizing triplet photochemistry using colloidal quantum dots*Kaifeng Wu*

State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China

E-mail: kwu@dicp.ac.cn

In recent years, sensitization of molecular triplets using inorganic semiconductor nanocrystals or quantum dots (QDs) *via* triplet energy transfer (TET) has emerged as a new area with potential applications ranging from photochemical photon upconversion to organic synthesis. We investigated the fundamental mechanisms of the inorganic/organic TET by building well-defined model systems and applying state-of-the-art time-resolved spectroscopy tools. In doing so, we uncovered the essential role of quantum confinement of nanocrystals in facilitating electronic coupling required for triplet energy transfer. We also established a unified picture of charge-transfer-mediated triplet energy transfer mechanisms, which greatly expanded the scope of molecular triplet sensitization using nanocrystals.

[B103-3pm] Frontier in photochemistry: manipulation of charge-transfer states

Chair, Symposium organizer: Yutaka Ie, Akinori Saeki, Hiroko Yamada

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B103 (Online Meeting)

[B103-3pm-01] Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States

○Hiroshi Imahori¹ (1. Kyoto University)

1:00 PM - 1:30 PM

[B103-3pm-02] Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells

○Hideo Ohkita¹ (1. Kyoto University)

1:30 PM - 1:50 PM

[B103-3pm-03] Grasping motions of spins in charge-transfer states

○Yasuhiro Kobori¹ (1. Kobe University)

1:50 PM - 2:15 PM

[B103-3pm-04] Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property

○Youhei Takeda¹ (1. Osaka University)

2:15 PM - 2:35 PM

[B103-3pm-05] Artificial photosynthesis utilizing photosensitizers for hydrogen and hydrogen peroxide production

○Yusuke Yamada¹ (1. Osaka City Univ.)

2:35 PM - 2:55 PM

[B103-3pm-06] Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria

○Eijiro Miyako¹ (1. JAIST)

2:55 PM - 3:15 PM

[B103-3pm-07] Material design and precise analysis for realization of excellent organic light-emitting diodes

○Hironori Kaji¹ (1. Kyoto Univ.)

3:15 PM - 3:40 PM

励起、電荷移動、電荷分離状態を操る分子工学

(京大院工¹・京大アイセムス²) ○今堀 博^{1,2}

Molecular Engineering for Manipulating Excited, Charge-Transfer, and Charge-Separated States (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ²*WPI-iCeMS, Kyoto University*)
○Hiroshi Imahori^{1,2}

In recent years, the importance of dynamic fluctuations and vibrations in molecular donor–acceptor systems involved in the excited-state generation, charge separation, and charge dissociation has gradually been revealed. Accordingly, by focusing on these dynamic effects on behavior of electrons and spins associated with atomic nucleus and their collective movements and introducing them into molecular design, we will be able to open up a new molecular science and creative innovation. On the basis of the progress on the charge-transfer photochemistry of porphyrin–fullerene linked systems as well as related donor–acceptor ones, we have launched a transformative research project, “Dynamic Exciton: Emerging Science and Innovation” where charge-transfer states are manipulated elaborately for energy conversion such as high-performance organic photovoltaics and organic light-emitting diodes.

Keywords : *Excited State; Charge-Transfer State; Charge-Separated State; Photochemistry; Organic Photovoltaics*

演者は過去20年以上に渡って、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学に携わってきた。フラレーンが3次元的に閉じた球状のパイ系を有することに着目し、ポルフィリン・フラレーン連結系の光化学を開始した。その結果、ポルフィリンの励起一重項状態からフラレーンへ電子移動が起こること、従来のアクセプターを用いた場合よりも光電荷分離過程が加速され、電荷再結合過程が遅くなることを見出した。そして、この挙動がフラレーンの小さな再配列エネルギー(λ : 電子移動前後の構造変化及び周囲の環境変化に対応するエネルギー)に由来することを提案し、実験的に証明した¹⁻⁴⁾。光合成反応中心では、最終の電荷分離状態が秒レベルの寿命を有し、ほぼ100%の電荷分離効率で生成することが知られている。演者らはポルフィリン・フラレーンを含むドナー(D)・アクセプター(A)連結系において、多段階電子移動を精密に分子設計することで、この長寿命・高効率電荷分離を再現することに成功している¹⁻⁴⁾。これらの研究成果はマークス型電子移動を巧みに操った結果であり、現在も多段階電子移動を用いた一分子中の電荷分離寿命としては最長である。一方で、強いまたは中程度のD・A間電子的相互作用(electronic coupling (V))を示す系では、これらに当てはまらない実験結果も多数見出してきた^{5, 6)}。これらの系では電荷分離(CS)状態だけでなく、電荷移動(CT)状態(DからAに部分的に電荷移動し、かつD、Aの局所励起状態の性質を有している)が頻繁に現れる。演者らは以上を背景に2020年度から、学術変革領域研究A「動的エキシトンの学理構築と機能開拓」に領域代表者として携わっている。

光電荷分離においてCT状態は電荷分離効率・寿命に大きな影響を与える一方で、CT状態を自在に操ることができれば、有機太陽電池(OPV)、有機発光素子(EL)などの多様な機能開拓・向上にもつながると予測される。例えば、OPVではD/A界面でのCTにより、ドナーまたはアクセプターの励起1重項状態のエネルギーからCTに必要なエネルギー分(エネルギーオフセット)を失う。無機太陽電池と比較して、OPVではこれに対応する電圧損失が大きいことが知られている。さらに振動緩和の無輻射過程に

よる電圧損失が起こるが、OPVでは、これも大きな電圧損失を生み出す。以上の解決策として、CT状態の操作が挙げられる。すなわち、CT状態のエネルギーを上げてやれば、エネルギーオフセットは小さくなり、同時にエネルギーギャップ則、あるいはマーカスの逆転領域の関係から無輻射過程に由来する電荷再結合を抑制できるはずである。実際に、無輻射失活過程由来の電圧損失はこのエネルギーオフセットが小さくなると減少する傾向にあることが知られている。これはエネルギーオフセットが小さくなると、励起状態とCT状態が近接し、相互作用による混合が起こるためと説明されている。発光性の励起状態の寄与でCT状態の発光性が高まり、無輻射過程による電荷再結合が抑制され、結果として電圧損失が小さくなる。演者らもアクセプター分子の励起状態の長寿命化でこの問題に取り組んでいる⁷⁾。

有機 EL においても、CT 状態操作の重要性が認識されている。例えば、熱活性化遅延蛍光(TADF)分子では励起三重項状態から励起一重項状態への高速逆系間交差を実現することで、発光特性を高めている。上記の TADF は電荷分離過程と逆向きであるが、CT 性状態を介した類似の変換過程とみなせる。原子核の運動(回転、振動、揺らぎ)やそれらの集団運動(特に、エンタルピー効果)と電子とスピンの振る舞いととの時間発展的な相互作用(これを「動的」効果とする)を導入することで、励起状態、CT 状態、CS 状態(これらの状態のホール・電子対に着目し、統合的総称して、「エキシトン」と定義する)を相互に自在に操れば、さらなる高機能化が期待できる。これらを背景に演者、小堀、梶が中心となって発足させた学術変革領域研究 A では、各学術分野で別々に発展してきた「エキシトン」を統合的、包括的に扱い、さらに時間発展的に働く「動的」要素を加えた「動的エキシトン」を提案している⁸⁾。すなわち、動的エキシトンを取り入れた光化学の学理を再構築し、動的要素に着目した学術変革を達成することで、有機化学、物理化学、分子科学、材料科学、生命科学、光化学の領域で新たな領域を切り開き、さらに、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料などの多様な光機能開拓の実現を目指している。本講演では、「動的エキシトン」に関連した代表的な例のいくつかを紹介する予定である。

- 1) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11771 (1996).
- 2) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000).
- 3) H. Imahori, K. Tamaki, D. M. Guldi, C. Luo, M. Fujitsuka, O. Ito, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 2607-2617 (2001).
- 4) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, and S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6617 (2001).
- 5) T. Higashino, T. Yamada, M. Yamamoto, A. Furube, N. V. Tkachenko, T. Miura, Y. Kobori, R. Jono, K. Yamashita, and H. Imahori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 629 (2016).
- 6) T. Miura, R. Tao, S. Shibata, T. Umeyama, T. Tachikawa, H. Imahori, and Y. Kobori, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 5879 (2016).
- 7) T. Umeyama, K. Igarashi, D. Sasada, Y. Tamai, K. Ishida, T. Koganezawa, S. Ohtani, K. Tanaka, H. Ohkita, and H. Imahori, *Chem. Sci.*, **11**, 3250 (2020).
- 8) H. Imahori, Y. Kobori, and H. Kaji, *Acc. Mater. Res.*, **2**, 501 (2021).

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動状態

(京大院工) 大北英生

Charge Transfer State Formed at Heterojunction Interface in Polymer Solar Cells (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Hideo Ohkita

Charge transfer states formed at heterojunction interface in polymer solar cells are one of the most important transient intermediate species, which have a great impact on open-circuit voltage as well as photocurrent generation in the devices. Herein, I will share with you our recent study on the improvement in open-circuit voltage based on molecular design of conjugated polymers for controlling charge transfer state formed at heterojunction interface in polymer solar cells.

Keywords : Charge Transfer State; Heterojunction Interface; Polymer Solar Cell, Open-Circuit Voltage, Molecular Design

高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する電荷移動 (CT) 状態は、電荷生成ならびに電荷再結合の鍵となる過渡中間体であり、太陽電池素子の電流発生効率のみならず開放電圧 (V_{oc}) を決定づけている。本講演では、高分子太陽電池のヘテロ接合界面に生成する CT 状態の電子状態を高分子側鎖の分子設計により制御することで、 V_{oc} の向上が実現可能であることを示す研究例¹⁾を紹介する。

この研究で用いた二種類のドナー性の結晶性共役高分子 PTzBT の構造を図 1 に示す。アクセプターにはフラーレン誘導体の PCBM を用いた。二種の PTzBT の主鎖共役の分子構造はまったく同じであり、側鎖の構造のみ異なる。そのため PCBM とのブレンド膜の吸収スペクトルは両者ともほぼ同じ形状を示し顕著な違いは見

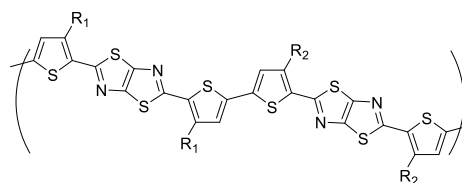


Fig. 1. Crystalline PTzBTs employed in this study: BOHD (R_1 = 2-butylloctyl (BO), R_2 = 2-hexyldodecyl (HD)) and 12OD (R_1 = dodecyl (12), R_2 = 2-octyldodecyl (OD)).

られない。また、枝分かれ構造の側鎖のみを有する BOHD と直鎖構造と枝分かれ構造の側鎖を両方有する 12OD では、後者の方がやや高い結晶性を示すものの結晶構造に差はみられない。PYS 測定により評価したブレンド膜のイオン化ポテンシャルも両者は一致しており、HOMO 準位は両者で同じであるといえる。

高分子太陽電池の V_{oc} は、一般にドナー性材料の HOMO 準位とアクセプター性材料の LUMO 準位の差と線形関係を示す。したがって、PTzBT のように HOMO 準位が同じドナー性共役高分子を用いて PCBM アクセプターとのブレンド膜を形成した高分子太陽電池ではほぼ同じ V_{oc} を示すと考えられる。しかし、興味深いことに BOHD/PCBM と 12OD/PCBM の V_{oc} はそれぞれ 0.89 V と 0.81 V であり 0.1 V 近い有意な差がみられることが尾坂らにより報告されている²⁾。

この V_{oc} の違いの起源を明らかにするためヘテロ接合界面に生成する CT 状態について詳しく検討した。まず、開放電圧を支配するヘテロ接合界面に形成する CT 状態

のエネルギー準位 (E_{CT}) を見積もるため V_{OC} の温度依存を測定した。擬フェルミ分裂モデルによると、 V_{OC} の 0 K における外挿値が E_{CT} (eV) に対応する。図 2 に示すように、両ブレンド素子の外挿値には明確な差があり、BOHD/PCBM の方が 70 mV 程度大きいことが分かった。この結果は、PYS 測定により見積もった HOMO 準位が等しいことと一見矛盾しているように見えるが、PYS 測定では膜表面の結晶性の高い領域を観測するために違いが出たと考えられる。すなわちヘテロ接合界面では CT 準位に違いがあることを示している。詳細は割愛するが、ブレンド膜中における PTzBT の HOMO 準位を CV 測定により評価すると、結晶相と非晶相に帰属される酸化波が観測される。結晶相に帰属される酸化電位は BOHD と 12OD に差はみられず PYS 測定の結果と一致した。一方、非晶相に帰属される酸化電位から見積もられる HOMO 準位は BOHD の方が 12OD よりも 80 meV 深く、 E_{CT} の差 70 mV とよい一致を示すことが分かった。したがって、 E_{CT} の違いはヘテロ接合界面における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いに起因すると考えられる。

非晶相における PTzBT 鎖の HOMO 準位の違いの起源を検討するために、モノマーモデル化合物に対して DFT 計算を行った。その結果、HOMO 準位は BOHD モデル化合物では -6.357 eV、12OD モデル化合物では -6.285 eV であり、BOHD の方がおよそ 70 meV 深く、 E_{CT} や CV の結果と一致することが分かった。この差の要因を主鎖共役構造の違いと側鎖効果の違いの観点から検討した結果、側鎖効果の影響が大きいことが分かった。図 3 に示すように、直鎖状側鎖の dodecyl 基ではチオフェン環の硫黄と相互作用するのに対して、枝分かれ側鎖の BO 基では嵩だかさにより同一平面をとることができず相互作用が見られない。この違いにより BOHD の HOMO が低下したと考えられる。以上の結果より、側鎖構造を適切に設計することにより高分子太陽電池のヘテロ接合界面に形成する CT 状態の準位を任意に制御できることを示している。

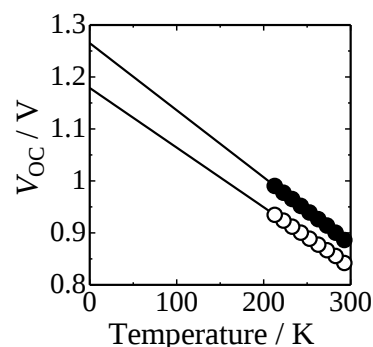


Fig. 2. Temperature dependence of V_{OC} in PTzBT/PCBM solar cells: BOHD (solid circles) and 12OD (open circles).

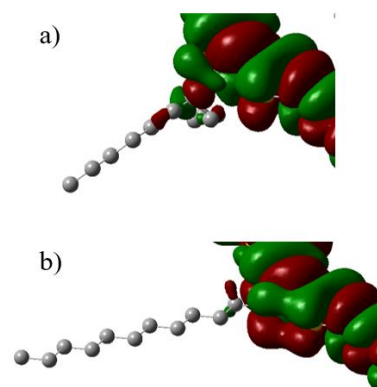


Fig. 3. Spatial distribution of HOMO in the optimized monomer model compounds for a) BO b) dodecyl side chains.

- 1) T. Fukuhara, K. Yamazaki, T. Hidani, M. Saito, Y. Tamai, I. Osaka, H. Ohkita, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 34357–34366.
- 2) I. Osaka, M. Saito, M. T. Koganezawa, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 331–338.

電荷移動によるスピンの動きを捉える

(神戸大分子フォト¹・神戸大院理²) ○小堀 康博^{1,2}

Grasping motions of spins in charge-transfer states (¹*Molecular Photoscience Research Center and* ²*Graduate School of Science, Kobe University, Yasuhiro Kobori* ^{1,2}

Elucidating donor-acceptor interactions in the field of photochemistry is one of the most important highlights for applications to the electronics and energy conversions and can be extended to resolve several medical issues like photodynamic therapy in view of the material science. “Dynamic exciton”, an umbrella term concept in photochemistry, plays an important role in several fields and is strongly related to nuclear motions, phonon modes and spin-orbit interactions in the photochemical phenomena.¹⁾ In this respect, we have developed a novel tool of the electron spin polarization imaging (ESPI) method that maps the transverse magnetization for all possible magnetic field directions to visualize molecular conformations of the transient states in a direct way using the nanosecond time-resolved electron paramagnetic resonance measurements.²⁾ We herein show examples of the “visualizations of motions of spins” by analyzing the ESPI mappings of the spins in the multiexcitons produced by the intramolecular singlet-fissions³⁾ and in inhomogeneous charge-separated states²⁾ in organic solar cell.

Keywords : Organic Solar Cell; Charge-transfer; Singlet Fission; EPR; 3D Visualization

光化学の根幹を司る有機分子系のドナー・アクセプター相互作用は、エレクトロニクス、エネルギー、医薬・医療、機能性材料など現代社会において多様な貢献を期待されている。核や格子の運動、スピンと軌道の相互作用などの動的効果が時間発展的に働く「動的エキシトン」¹⁾の解明がこれら次世代光エネルギー変換材料の創成に向けた重要な鍵となる。我々は、核やスピンによる動的効果が、有機薄膜太陽電池などデバイス中の複雑・不均一系において発揮する様子を実時間と実空間の両領域で観測することを目指し、時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法による計測から、一重項励起子分裂(シングレットフィッション:SF)や、光電荷分離過程で生成する中間体の立体構造や電子状態を、世界最高性能の極めて高い空間分解能(オングストローム領域)で三次元映像として表示する「ナノ秒時間分解電子スピン分極映像化(TR-ESPI)法」を開発してきた²⁾。この手法を用いた「スピンの動き」の観測より明らかになってきたSFによる高効率な三重項励起子対³⁾の生成や、有機薄膜における界面電荷解離過程²⁾に対する分子振動効果の詳細について紹介する。

- 1) H. Imahori, Y. Kobori, H. Kaji, Manipulation of Charge-Transfer States by Molecular Design: Perspective from “Dynamic Exciton”. *Acc. Mat. Res.* **2021**, 2, 501-514.
- 2) Y. Kobori, T. Ako, S. Oyama, et al., Transient Electron Spin Polarization Imaging of Heterogeneous Charge-Separation Geometries at Bulk-Heterojunction Interfaces in Organic Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 13472-13481.
- 3) T. Hasobe, S. Nakamura, N. V. Tkachenko, Y. Kobori, Molecular Design Strategy for High-Yield and Long-Lived Individual Doubled Triplet Excitons through Intramolecular Singlet Fission. *ACS Energy Lett.* **2022**, 7, 390-400.

「分子の形」と「元素の性質」が織りなす多彩な電荷移動状態に基づく発光有機分子の創製

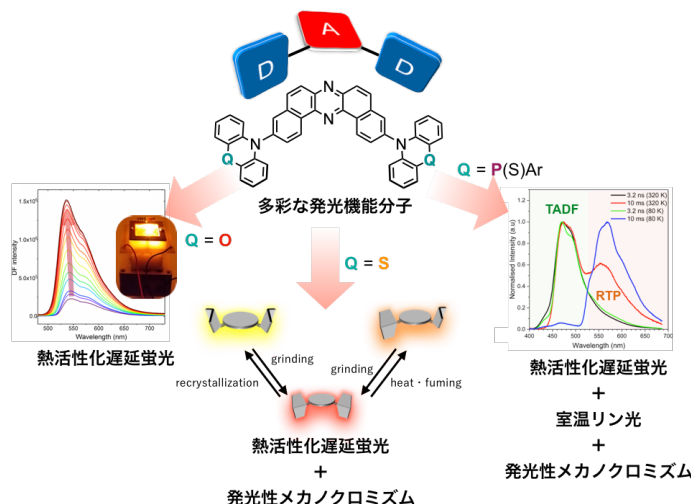
(阪大院工) ○武田 洋平

Development of Luminescent Organic Molecules Based on Diverse Charge Transfer States Synergistically Generated from Molecular Shape and Elemental Property (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Youhei Takeda

The exploration of new photo-functions through controlling charge-transfer excited states generating from electron donor-acceptor systems is an important research topic for the progress of photonics and materials chemistry fields. By synergistically utilizing "molecular shape (conformation)" and "elemental property" to design photofunctional molecules within our original twisted donor-acceptor-donor scaffold, we have succeeded in developing a variety of luminescent molecules such as stimuli-responsive thermally activated delayed fluorescence via charge-transfer states and so on.

Keywords : Charge-Transfer State; Donor-Acceptor; Thermally Activated Delayed Fluorescence; Stimulus Responsiveness; Conformation

電子ドナー・アクセプター系から生じる電荷移動励起状態を制御し、新たな光機能を開拓することは、光・材料化学分野の発展に欠かせない重要課題である。我々は独自に開発した捻れ型ドナー・アクセプター・ドナー系において、「分子の形（配座）」と「元素の性質」を協奏的に分子設計に取り入れることで、電荷移動状態を経由する熱活性化遅延蛍光^{1,2)}に加えて刺激応答性を兼ね備えた熱活性化遅延蛍光³⁾および室温リン光分子⁴⁾をはじめとする多彩な発光分子の創出に成功した⁵⁻⁷⁾。



1) Data, P.; Takeda, Y. et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 5739. 2) Data, P.; Takeda, Y.; Minakata, S. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 1482. 3) Takeda, Y.; Data, P.; Minakata, S. et al. *Chem. Sci.* **2017**, 8, 2677. 4) Takeda, Y.; Data, P. et al. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6847. 5) Takeda, Y.; Albrecht, K.; Yamamoto, Y. et al. *Commun. Chem.* **2020**, 3, 118. 6) de Silva, P.; Takeda, Y.; Data, P. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13, 2899. 7) 総説 : Takeda, Y.; Data, P. et al. *Chem. Commun.* **2020**, 56, 8884.

光増感剤を用いた人工光合成反応：水素ならびに過酸化水素合成を中心に

(阪市大院工) ○山田 裕介

Artificial Photosynthesis Utilizing Photosensitizers for Hydrogen and Hydrogen Peroxide Production (*Graduate School of Engineering, Osaka City University*) ○Yusuke Yamada

In order to realize a sustainable society, it is necessary to transform the conventional society structure that solely relies on fossil fuels into one that focuses on natural energy such as solar energy. However, sunlight intensity varies greatly with time and season so that energy leveling technology is required. From this viewpoint, artificial photosynthesis has been attracting much attention. This presentation will focus on the topics on hydrogen and hydrogen peroxide synthesis using artificial photosynthesis systems using photosensitizers.

Keywords : Artificial Photosynthesis; Hydrogen Peroxide; Hydrogen; Photosensitizer

持続発展可能な社会を実現するためには、これまでの化石燃料に依存したエネルギー社会構造を光エネルギーなどの自然エネルギーを中心としたものへと変革する必要がある。しかしながら太陽光は時間や季節による変動が大きいので、エネルギー平準化の技術が必要である。そのような観点から光エネルギーを利用して燃料となる高エネルギー化学物質の合成を行う人工光合成研究が注目されている。可視光応答型の光触媒系を構築する手軽な方法は、光増感剤とともに適当な触媒を利用する方法である。本講演では、水素または過酸化水合成系において、光増感剤と触媒が相互作用するのに適した触媒構造ならびに複合化のための触媒調製手法について紹介する。

人工光合成反応において鍵となる反応の1つが、光触媒的な水の酸化反応である。この反応に対してよく用いられている光増感剤の1つに $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine)がある。これまで $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を増感剤、過硫酸イオンを電子アクセプターに用いた水の光酸化反応系において、水の酸化触媒としてコバルトイオンを含むシアノ架橋金属錯体($\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$)が高い活性を示すことが示されてきたが、その理由については明らかとなっていなかった。我々はその理由がシアノ架橋錯体が多くの欠陥を持つ多孔構造を持つため、通常の金属酸化物などの固体触媒では利用することができない表面下層に含まれるコバルトイオンも $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ と接触でき、活性点として機能するためではないかと考えた (Fig. 1)¹⁾。この仮説を証明するためにコア-シェル構造を持つシアノ架橋錯体の利用を考えた。すなわち、活性がないナノ粒子コアの上に、コバルトイオンを含むシアノ架橋錯体のシェルを積層

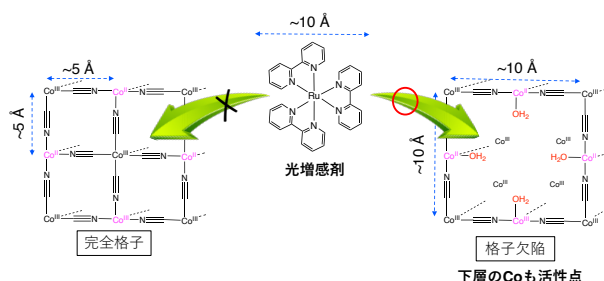


Fig. 1. The sizes of the photosensitizer and the window of defect sites in catalysts

させ、そのシェルの厚みが活性に及ぼす影響を調べた。その結果、シェルの厚みが 7 nm と単層よりもかなり厚くなるまで触媒活性は向上しつづけたことから、光増感剤が触媒表面の下層にまで入り込むことでみかけの触媒活性を向上させていることが明らかとなった。この結果は、触媒の構造によっては、光増感剤の大きさが触媒活性に影響を与えることを示している。

次に光増感剤と水素発生触媒を近接固定化する触媒調製法について紹介する。光触媒的な水分解を可能とするためには、光増感剤と水の酸化触媒に加えてプロトン還元触媒を組み合わせて利用する必要がある。しかしながら、溶液中でこれら 3 つの化学種を混合するだけでは、電子移動が効率よく進まないため反応が進行しない。従って、適当な固体担体の表面に、電子移動が可能な配置でこれらの 3 つの化学種を固定化する必要がある。まずはカチオン性の有機光増感剤 (2-フェニル-4-(1-ナフチル)-1-メチルキノリニウムイオン($\text{QuPh}^+\text{-NA}$)) をカチオン交換サイトを持つ多孔性シリカ-アルミナ上に固定化した ($\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$)²⁾。 $\text{QuPh}^+\text{-NA/Al-MCM-41}$ をシュウ酸などの適当な電子源と水素発生触媒の前駆体となる白金錯体を含む水溶液に分散させ、光照射を行ったところ、Al-MCM-41 上で光励起された $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ は電子源により還元され $\text{QuPh}^\bullet\text{-NA}$ となった後、白金錯体を還元して白金ナノ粒子を生じさせることがわかった。このような触媒調製手法を用いることで固体表面で $\text{QuPh}^+\text{-NA}$ の近傍に水素発生触媒を固定化することが可能である。しかしながら、この方法では水の酸化触媒をさらに近接固定化させることが難しい。

そこで、新たな方法として光増感剤と触媒ナノ粒子を物理的に近接させるための方法を考えた。すなわち大きさが揃ったナノ粒子集合体の表面に光増感剤を固定化させた後、このナノ粒子と同じかそれより小さい大きさのナノ粒子触媒を混合し、集合化させる方法である(Fig. 2)³⁾。この方法を用いると光増感剤と複数の触媒ナノ粒子を近接させることが可能となる。

そこでシリカ-アルミナナノ粒子の表面にカチオン性の光増感剤を固定化した後、水素発生触媒である白金ナノ粒子ならびに水の酸化触媒である水酸化イリジウムナノ粒子を加えて集合化させた光触媒を調製した。この複合化触媒は、犠牲的な電子源あるいは酸化剤を共存させると光照射下で水素発生または酸素発生が可能であることが明らかとなった⁴⁾。

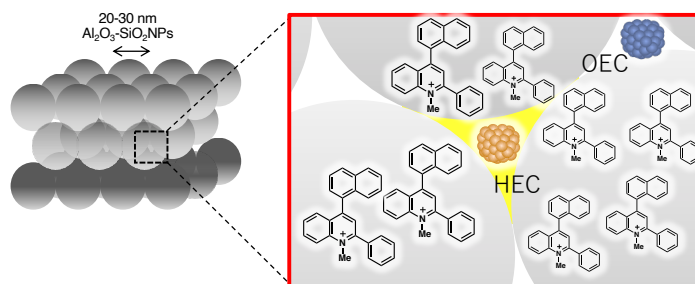


Fig. 2. Nanoparticles assembly for artificial photosynthesis

- 1) H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, *Appl. Catal. B.* **2020**, 262, 118101.
- 2) Y. Yamada, H. Tadokoro, S. Fukuzumi, *Catal. Today* **2016**, 278, 303.
- 3) Y. Yamada, et al. *ChemPlusChem*, **2016**, 81, 521.
- 4) G. Sakamoto, H. Tabe, Y. Yamada, *Catalysts*, **2020**, 10, 1015.

光合成細菌の光機能を活用する癌診断・治療法の創出

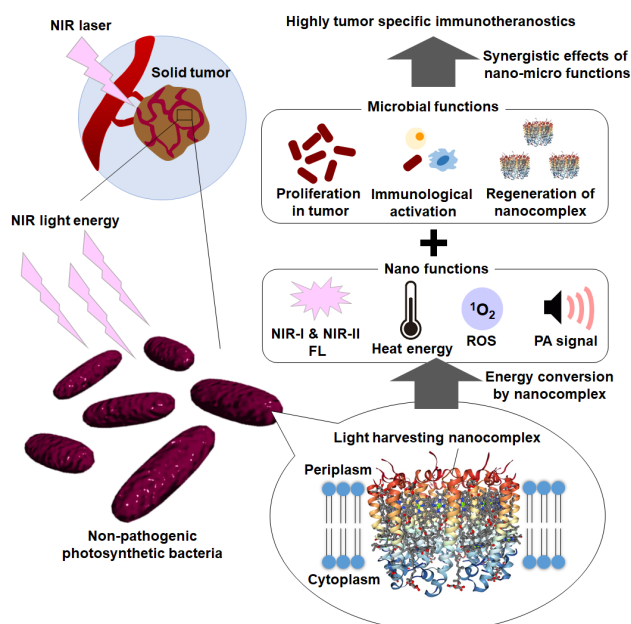
(北陸先端大¹⁾) ○都 英次郎¹

Cancer theranostic using optical functions of photosynthetic bacteria (¹*Graduate School of Advanced Science and Technology, Japan Advanced Institute of Science and Technology*)○
Eijiro Miyako¹

Despite the growing promise of bacterial therapy, due to the tumor targeting effect, in solid tumor treatment, most conventional therapeutic bacteria exhibit pathogenicity and insufficient therapeutic efficacy in the tumor milieu. The living photosynthetic bacteria are applied in cancer theranostics, using near-infrared (NIR) light. Photosynthetic bacteria exhibit strong NIR reporter fluorescence, powerful photothermal conversion, excellent reactive oxygen species generation, and contrasting photo-acoustic effects, via the energy transfer system of light harvesting nanocomplexes in bacterial membranes, making photosynthetic bacteria useful for highly targeted tumor elimination and precisely marking tumor location with the help of immune system.

Keywords : *Cancer; Photosynthetic Bacteria*

体内の高精度な癌細胞検出技術ならびに癌細胞を根絶可能な治療法の開発は、癌医療における究極の目的である。本研究では、低酸素状態の腫瘍環境内で高選択的に集積・増殖が可能で、かつ生体透過性の高い近赤外光によって様々な機能を発現する非病原性の光合成細菌を発見した¹⁾。当該細菌の特性を活用することで体内の腫瘍を高選択的に蛍光あるいは光音響検出し、標的部位のみをレーザー照射により効果的に排除することが可能である。



1) Optically activatable photosynthetic bacteria-based highly tumor specific immunotheranostics. X. Yang, S. Komatsu, S. Reghu, E. Miyako, *Nano Today* **2021**, 37, 101100.

高性能有機 EL 実現のための分子デザインと精密解析

(京大化研) ○梶 弘典

Material Design and Precise Analysis for Realization of Excellent Organic Light-Emitting Diodes (*Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○Hironori Kaji

Conversion of originally dark triplet excitons into light is very important to realize highly efficient organic light-emitting diodes (OLEDs) and thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials enable the conversion via reverse intersystem crossing (RISC). However, the RISC in TADF materials has been slow and the rate-limiting process. Here, we show a new material design concept realizing very fast RISC with a rate constant (k_{RISC}) exceeding 10^7 s^{-1} . We also show different two design concepts for excellent OLEDs; one realizes accelerations of both RISC and radiative decay by dynamic (and/or static) fluctuation effects and the other is acceleration of RISC by the introduction of sulfur resulting in k_{RISC} over 10^8 s^{-1} . I will also talk about a multiscale simulation method for predicting carrier transport and a high-throughput material screening method for predicting rate constants of all relevant electronic transitions.

Keywords : OLEDs; TADF; RISC; High-throughput screening; Fermi golden rule

軽元素のみからなる有機化合物において三重項励起子を光に変換することは、高効率の有機 EL 素子を実現するうえで極めて重要である。熱活性化遅延蛍光(TADF)は、逆項間交差(RISC)によりその変換を可能とするもので、九州大学安達研究室で開発されて以来¹⁾我々も含め²⁾、世界中で極めて活発な研究・開発が行われてきた³⁾。しかし、RISC は TADF の中で律速過程にあり、高輝度域での効率向上や素子寿命向上の観点から、その高速化が求められている。我々は最近、RISC を高速化するための“*tilted face-to-face alignment with optimal distance*” (tFFO)と名付けた新たな分子設計指針を提案し、実際に 10^7 s^{-1} を超える RISC 速度定数(k_{RISC})を実現した⁴⁾。また、それとは異なる 2 つの設計指針も提案した。1 つは、動的(あるいは静的)ゆらぎにより RISC と輻射緩和の両方を高速化できることを示した^{5,6)}。もう 1 つは、硫黄を導入することにより 10^8 s^{-1} を超える k_{RISC} を実現した⁷⁾。当日は、これらに加え、優れた特性を有する分子設計のための新たな high-throughput material screening 法⁸⁾、電荷移動度予測のための multiscale simulation 法⁹⁾についても紹介する。

本研究全体に関し、関係各位に深く感謝する。また、本研究は、JSPS 科研費 JP20H05840 (学術変革領域研究「動的エキシトン」)、JP17H01231(基盤研究(A))、京大化研 国際共同利用・共同研究プログラム等により助成された。計算には京大化研および京大 ACCMS のスパコンシステムを利用した。

1) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234. 2) H. Kaji, H. Suzuki, T. Fukushima, K. Shizu, K. Suzuki, S. Kubo, T. Komino, H. Oiwa, F. Suzuki, A. Wakamiya, Y. Murata, C. Adachi, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8476. 3) M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605444. 4) Y. Wada, H. Nakagawa, S. Matsumoto, Y. Wakisaka, H. Kaji, *Nat. Photon.* **2020**, 14, 643. 5) Y. Wada, Y. Wakisaka, H. Kaji, *ChemPhysChem* **2021**, 22, 625. 6) Y. Wada, K. Shizu, H. Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 4534. 7) Y. Ren, Y. Wada, K. Suzuki, Y. Kusakabe, J. Geldsetzer, H. Kaji, *Appl. Phys. Express* **2021**, 14, 071003. 8) K. Shizu, H. Kaji, *J. Phys. Chem. A* **2021**, 125, 9000. 9) S. Kubo, H. Kaji, *Sci. Rep.* **2018**, 8, 13462.

Symposium | Special Program | XAFS Analysis for Chemists—Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

[B202-3pm] XAFS Analysis for Chemists— Fundamental Guidance and the Cutting-Edge Applications

Chair, Symposium organizer: Hikaru Takaya, Tetsuo Honma

Fri. Mar 25, 2022 1:00 PM - 3:40 PM B202 (Online Meeting)

[B202-3pm-01] Introduction to XAFS - its authorized measurement and analysis.

○Kiyotaka Asakura¹ (1. Hokkaido Univ.)

1:05 PM - 1:35 PM

[B202-3pm-02] Fundamental Guidance of High-Energy Resolution XAFS and their Applications

○Naomi Kawamura¹ (1. Japan Synchrotron Radiation Research Institute)

1:35 PM - 2:05 PM

[B202-3pm-03] XAFS imaging measurement using X-ray microscopy

○Oki Sekizawa¹ (1. JASRI)

2:05 PM - 2:35 PM

[B202-3pm-04] Analysis of lithium-ion batteries using synchrotron X-ray imaging

○Hisao Yamashige¹ (1. Toyota Motor Corporation)

2:35 PM - 3:05 PM

[B202-3pm-05] Sparse modeling of extended X-ray absorption fine structure

○Ichiro Akai¹, Hiroyuki Kumazoe¹, Yasuhiko Igarashi², Fabio Iesari³, Kazunori Iwamitsu¹, Toshihiro Okajima³, Yoshiki Seno⁴, Masato Okada⁵ (1. Kumamoto Univ., 2. Univ. of Tsukuba, 3. Aichi SR, 4. SAGA-LS, 5. The Univ. of Tokyo)

3:05 PM - 3:35 PM

XAFS の基礎 — XAFS の一般的な測定法と解析法

(北海道大学) 朝倉清高

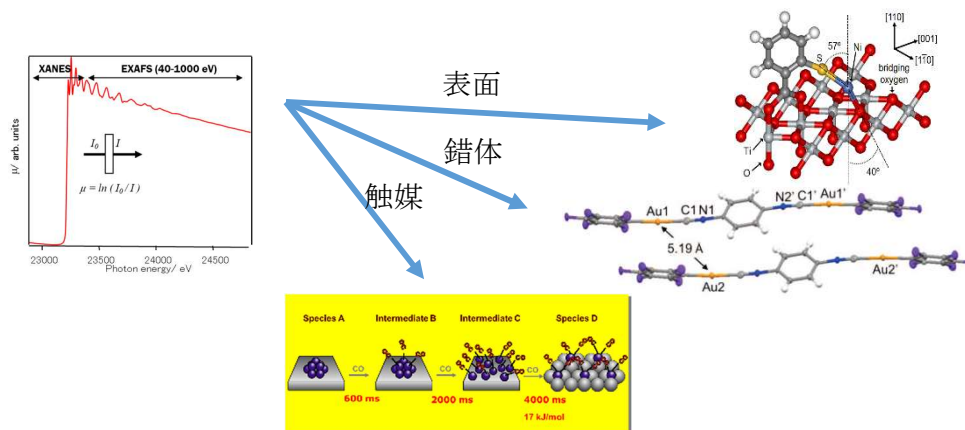
Introduction to XAFS - its measurement and analysis

(Hokkaido Univ.) ○Kiyotaka Asakura

XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy is a powerful technique to identify the local structure and the electronic state of X-ray absorbing atom. It has an element specific tool and does not require the special measurement environment. Consequently, it is used to wide fields of chemistry such as catalysis, surface, environmental science and metal complex dissolved in solution. Advent of the new third generation synchrotron radiation XAFS has made a great progress in the recent decade. In this short symposium many advanced techniques are presented. In this talk, I will give an introductory talk about XAFS and provide the fundamentals of measurements and analysis of XAFS for the convenience to the audience.

Keywords : X-ray absorption fine structure

XAFS(X-ray absorption fine structure) 分光法は、X線吸収原子周辺の局所構造や電子状態を決定できる有力な手法である。元素選択的な特徴を有し、結晶性であることや特殊な測定環境(真空)を必要としないことから、化学の様々な分野-触媒、環境、表面、溶液中錯体構造—などで広く応用されている。最近第3世代放射光の利用が可能になり、この10年間著しく進歩を遂げた。本シンポジウムでは、その最先端のXAFSについて様々な話が用意されている。本講演では、XAFSの基礎として、測定法と解析法について述べ、参加者の理解の助けにしたいと思う。



XAFS スペクトルとその応用例

- 1) 日本 XAFS 研究会編, “XAFS の基礎と応用” (2017)

高分解能 XAFS の基礎とその応用

(公益財団法人 高輝度光科学研究センター¹) ○河村 直己¹

Fundamental Guidance of High-Energy Resolution XAFS and their Applications (¹*Japan Synchrotron Radiation Research Institute*) ○Naomi Kawamura¹

X-ray absorption spectroscopy (XAFS) is one of useful tools to provide information of chemical states for the specific element. However, the spectrum has a limitation of energy resolution due to the lifetime effect of core hole. To suppress the limitation, high-energy resolution fluorescence detection (HERFD)-XAFS method using X-ray emission spectroscopy has attracted much attention and has been actively used at synchrotron radiation facilities around the world in recent years. In this presentation, the basic principle of HERFD-XAFS and its applications will be briefly introduced.

Keywords : *X-ray Emission Spectroscopy (XES); X-ray Absorption Fine Structure (XAFS); High-Energy Resolution Fluorescence Detected XAFS;*

X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法は、対象とする元素の吸収端を利用することによって (1) 元素選択的、(2) 電子軌道選択的な電子状態に関する情報を抽出でき、さらに電子間相互作用による化学効果によって (3) 価数、結合、配位といった化学状態の決定できる有用な手法の一つである。XAFS 分光が盛んに行われるようになったのは、放射光による X 線エネルギーの可変な分光法の実現と上述の化学状態の決定に加え、気体・液体・固体・非晶質といった状態を問わずに特定元素の局所構造の決定ができる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) の手法が確立されたことに由来する。

XAFS 分光法は、吸収端近傍で観測される微細構造 (XANES) に電子状態に関する詳細な情報が含まれている。従来の XAFS 分光法では、そのスペクトル構造は電子の励起過程で生じる内殻正孔の寿命幅の効果によってぼやけを生じるため、そのエネルギー分解能は制限を受けている。これは実験分解能 (特に X 線光学系) をいくら向上させても原理的に抑制することはできない。一方で、その寿命幅の効果を抑制する手法として、最近、X 線発光分光 (XES) を用いた高エネルギー分解能 (HERFD)-XAFS 分光法[1]が注目されており、世界の放射光施設で盛んに利用されている[2-5]。HERFD-XAFS 分光法は、X 線吸収過程で生じる内殻正孔を埋めるように、それよりもエネルギー的に高い準位の電子が遷移 (脱励起) した際に発生する X 線 (蛍光 X 線) を分光結晶などにより比較的高いエネルギー分解能で検出することで、XAFS スペクトルを取得する方法である。この方法では、終状態となる内殻正孔が吸収過程で生じる内殻正孔よりもエネルギー的に浅い準位になるため、寿命幅の効果によるエネルギーのぼやけが抑制されることで、エネルギー分解能の高い XAFS スペクトルが得られる。本手法は、原理的には重元素の内殻電子による励起ほど、また浅い内殻からの蛍光 X 線を利用するほど、その効果は大きくなる。

HERFD-XAFS 分光法は、従来の XAFS 分光法と比較してエネルギー分解能の高いスペクトルが得られるだけでなく、分光結晶による蛍光 X 線の高エネルギー分解能

化の恩恵を受けることによって、例えば、吸収端を跨ぐような XAFS 測定、半導体検出器 (SSD や SDD) では分離できない蛍光 X 線を利用した XAFS 測定にも適用可能となる[6]。一方で、XES 法そのものが二次光学過程である上、その高エネルギー分解能化による感度の低さが弱点となっている。その弱点を克服するため、近年、HERFD-XAFS 分光法は複数の分光結晶を利用する高感度化が進められており、日本国内では SPring-8 BL39XU において高感度型 X 線発光分光器の開発が行われた[7]。本講演では、HERFD-XAFS 分光法の原理と高感度型 X 線発光分光器の紹介、およびそれを利用した応用研究について紹介する。

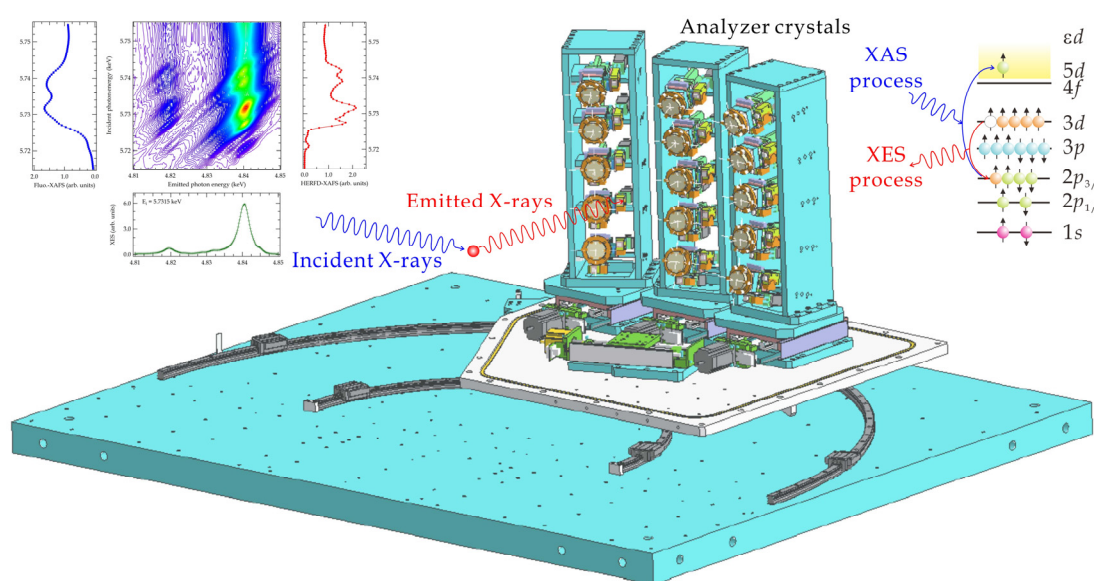


Fig. Illustration of X-ray emission spectrometer installed at BL39XU of SPring-8. Right top and left top show a simple diagram of XAS and XES process and a 2D map of XES spectra for Ce $La_{1,2}$ emission in CeO_2 , respectively.

- 1) K. Hämäläinen, D. P. Siddons, J. B. Hastings, and L. E. Berman, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 2850.
- 2) P. Glatzel and U. Bergmann, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 65-95.
- 3) P. Glatzel, A. Haris, P. Maion, M. Sikora, T.-Ch. Weng, C. Guilloud, S. Lafuerza, M. Rovezzi, B. Detlefs, and L. Ducotté, *J. Synchrotron Rad.* **2021**, 28, 362-371.
- 4) Y. M. Xiao, P. Chow, G. Boman, L. G. Bai, E. Rod, A. Bommannavar, C. Kenney-Benson, S. Sinogeikin, and G. Y. Shen, *Rev. Sci. Instrum.* **2015**, 86, 072206.
- 5) S. Hayama, R. Boada, J. Chaboy, A. Birt, G. Duller, L. Cahill, A. Freeman, M. Amboage, L. Keenan, and S. Diaz-Moreno, *J. Phys.: Condens. Matter* **2021**, 33, 284003.
- 6) R. Konagaya, N. Kawamura, A. Yamaguchi, and Y. Takahashi, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1570-1572.
- 7) N. Kawamura, EBS Workshop on X-ray Emission Spectroscopy, **2019**, ESRF, France, P11.

X 線顕微鏡を利用した XAFS イメージング計測とその利用

(JASRI) ○関澤央輝

XAFS imaging measurement using X-ray microscopy (Japan Synchrotron Radiation Research Institute) ○Oki Sekizawa

SPRING-8 BL37XU is a hard X-ray undulator beamline for trace element analysis and chemical/elemental imaging dedicated to various X-ray spectroscopy methods such as scanning X-ray micro-spectroscopy, full-field spectroscopic imaging and ultratrace element analysis. In this presentation, we introduce the current status of microspectroscopic imaging methods and their applications.

Keywords : X-ray microscopy, X-ray absorption fine structure, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray microspectroscopy

SPRING-8 BL37XU は高輝度アンジュレーター光を光源とし、分光計測に適した光学系によって構成されていることから、X 線顕微法と XAFS 法を組み合わせた顕微分光イメージング法が多くユーザーによって利用されている。本発表では BL37XU において現在利用されている様々な顕微分光イメージング法（表 1）の現状とその利用例を紹介する。

走査型顕微分光イメージング法

本手法は X 線用の集光光学素子を利用して X 線を集光して行う顕微分光法である。空間分解能は集光された X 線のサイズによって決定し、視野はステージを走査するパラメータによって任意に決定できる。最大 55 keV までのエネルギー領域で KB ミラーによる 100 nm の集光ビームが利用可能となっている。本手法の利点としては蛍光検出器の併用が可能なことであり、他の手法に比べて格段に試料や測定環境の適用範囲が広がっていることがあげられる。本手法の欠点としては集光した X 線を試料の各座標に対して 1 点 1 点当てて計測するため計測時間が非常に大きい。近年ではステージを連続駆動させながら計測を行う on the fly 方式の導入などによる計測時間の短縮により 2 次元 XAFS 計測が現実的な時間で計測可能となり、既に複数のユーザーによる走査型 2D-XAFS 計測が実施されている。

全視野型顕微分光イメージング法

本手法は試料を透過した X 線を 2 次元検出器で計測する顕微分光法である。本手法の利点は試料を走査することなく計測可能な点であり、1 度に計測できる視野も 100 μm ~ 1 mm と比較的大きい。ただし本手法の欠点としては透過法であることから XAFS 計測を行うためには試料の厚みに通常の XAFS 計測と同等の制約がある。

投影像を直接 2 次元検出器で計測する全視野投影型分光イメージング法は、X 線可視光変換型の CMOS カメラによる空間分解能は 1 μm 、撮像時間は 1 枚あたり 10 ms 程度と高速計測が可能となっている。特に 3 次元計測については 1 エネルギー点あたりの計測時間が 30 s 程度と現実的な時間スケールでの XAFS 計測が可能であり、既に複数のユーザーによる 3 次元 XAFS 計測が実施されている。

全視野結像型顕微分光イメージング法は試料の前後に集光/結像光学素子を配置することにより拡大光学系を構築し、2次元検出器の素子サイズ以下の空間分解能を達成する方法である。集光光学素子としてキャピラリレンズやコンデンサゾーンプレート、結像光学素子としてフレネルゾーンプレートを用いた計測システムを整備しており、空間分解能 50 nm での顕微 XAFS 計測が可能となっている。光学素子には色収差があるほか X 線の回折効率が比較的に悪いいため、撮像時間は1枚あたり 1~10 s と投影型と比べて計測時間が長くなっているが、高空間分解能 3次元 XAFS 計測も実施されている。

表 1 SPring-8 BL37XU で展開している顕微分光イメージング法

手法	エネルギー	空間分解能	視野	測定時間/枚	測定対象	利点
走査型	5 ~ 55 keV	100 nm	μm ~ mm	視野に依存	バルク 希薄	高感度 高分解能
全視野 投影型	5 ~ 100 keV	1 μm	1 mm	10 ms ~	バルク	高速 広視野
全視野 結像型	7 ~ 15 keV	50 nm	~ 100 μm	1 s ~	バルク	高分解能

放射光 X 線イメージングを用いたリチウムイオン電池の解析

(トヨタ自動車¹⁾) ○山重 寿夫¹

Analysis of lithium-ion batteries using synchrotron X-ray imaging (¹ *Material Foundation Development Dept., Electrification & Environment Material Engineering Div., Toyota Motor Corp.*) ○Hisao Yamashige¹

We have studied potential distribution in the positive electrode of a Li-ion battery by using a micro XAFS method. In the previous studies, we observed the three-dimensional distribution of various Co-oxidation states in LiCoO₂ (LCO) active materials. We also found that as a LCO electrode is charged, the surface of the electrode is preferentially oxidized than the inside area.

This study compares the reaction distributions of two different electrodes (LiFePO₄ (LFP) and LCO) during the relaxation. Immediately after the LFP was charged (1C CC charge to 4.3V), the edge of the surface shifted to higher energy than did that of the inside. This positive shift indicates that the oxidation state of Fe increased with lithium extraction and that the potential mal-distribution occurred between the surface and inside of the electrode. 24-hour after the charge, the same edge positive shift was also observed in the XANES spectra of the LFP electrode. These results suggest that the potential mal-distribution in the entire LFP electrode did not relax in the experimental period. In contrast, the potential mal-distribution between the surface and inside of a LCO electrode, which existed immediately after the electrode was charged, did relax 24-hour after the charge, due to the effect of “potential relaxation”. I shall elaborate on this phenomenon at the conference.

Keywords : *Synchrotron Radiation, X-ray Imaging, Lithium-ion Battery*

我々は、マイクロ XAFS 法を用いて、リチウムイオン電池の正極における電位分布を調べた。これまでの研究で、LiCoO₂ (LCO) 活物質における様々な Co 酸化状態の 3 次元的な分布を観察してきた。また、LCO 電極が充電されると、電極の表面が内部に比べて優先的に酸化されることを明らかにした¹⁾。

本研究では、2 種類の電極 (LiFePO₄ (LFP) と LCO) の緩和時における反応分布状態およびその挙動を比較した。LFP を充電した直後 (4.3V まで 1C CC 充電)、表面の吸収端は、内部よりも高エネルギー側へシフトしていた。この高エネルギー側へのシフトは、リチウムイオンの脱離に伴って Fe の酸化状態が増加し、電極の表面と内部において電位分布が発生したことを示している。充電から 24 時間後、LFP 電極の XANES スペクトルにも同じ吸収端の高エネルギー側へのシフトが確認された。これらの結果は、LFP 電極全体の電位分布が実験中に緩和されなかったことを示している。一方、LCO 電極では、充電直後には表面と内部に存在していた電位分布において、充電後 24 時間後には「電位緩和」の効果が見られた。この現象については、当日詳しく解説する。

1) H. Yamashige, et al. 52th Battery Symposium, Nagoya, 9th Nov 2010.

EXAFS のスパースモデリング

(¹熊大・²筑波大・³あいち SR・⁴SAGA-LS・⁵東大)

○赤井一郎¹・熊添博之¹・五十嵐康彦²・Fabio Iesari³・岩満一功¹・岡島敏浩³・妹尾与志木⁴・岡田真人⁵

Sparse modeling of extended X-ray absorption fine structure

(¹Kumamoto Univ., ²Univ. Tsukuba, ³Aichi SR, ⁴SAGA-LS, ⁵Univ. Tokyo)

○Ichiro Akai,¹ Hiroyuki Kumazoe,¹ Yasuhiko Igarashi,² Fabio Iesari,³ Kazunori Iwamitsu,¹ Toshihiro Okajima,³ Yoshiki Seno,⁴ Masato Okada⁵

To analyze extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) data, we propose a Bayesian sparse modeling method with basis functions¹⁾ representing two-body multiple scattering of photoelectron waves by the Hedin-Lundqvist potential²⁾. This method does not require a structural model in advance, and we can analyze the respective long-range partial distribution function with the correct interatomic distances together with identifying the respective elements. In addition, this method has high noise tolerance and is especially useful for the materials with weak X-ray absorption and for analysis of severe signal-to-noise ratio EXAFS data. By applying this method to analyze the EXAFS data measured at the K-edge of Y atoms in a YO_xH_y epitaxial thin-film crystal³⁾, the radial distances of the first nearest O atom (Y-O) and the second nearest Y atoms (Y-Y) were correctly estimated, and the ratio of these radial distances indicated that the interstitial O-site is tetrahedral⁴⁾ in the fcc lattice structure of Y atoms. These results are based on the research supported by JST, CREST, JPMJCR1861 and JPMJCR1761.

Keywords : EXAFS; Sparse modeling; Bayesian inference; Information criterion

本発表では、Hedin-Lundqvist ポテンシャル²⁾による光電子波の2体多重散乱を表す基底関数¹⁾を用いて、拡張X線吸収微細構造(EXAFS)データを解析するベイジアン・スパースモデリングについて報告する。この解析法では、材料の構造モデルを事前に必要とせず、配位原子の元素種を識別した上で、正しい原子間距離で長距離の部分動径分布関数を高いノイズ耐性で解析することが可能で、特に、X線吸収量が弱く、S/N比が厳しいEXAFSデータの解析に有効である。また本解析法を、 YO_xH_y エピタキシャル薄膜結晶³⁾でY原子のK吸収端において計測されたEXAFS解析に適用して、第1近接O原子(Y-O)と第2近接Y原子との動径距離(Y-Y)を正しく推定し、その原子間距離の比から、Y原子のfcc格子構造の中で、O原子が四面体配置で位置する⁴⁾ことが分かった。本講演の成果は、JST, CREST, JPMJCR1861, JPMJCR1761の支援を受けた研究に基づく。

- 1) A. Filipponi, *J. Phys.: Cond. Mat.* **1994**, 6, 8415; A. Di Cicco, GNXAS: Extended Suite of Programs for Advanced X-Ray Absorption Data-Analysis: Methodology and Practice, TASK Publishing, Gdansk, Poland, 2009.
- 2) L. Hedin, B. I. Lundqvist, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1971**, 4, 2064.
- 3) R. Shimizu, H. Oguchi, T. Hitosugi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2020**, 89, 051012.
- 4) H. Kumazoe, Y. Igarashi, F. Iesari, R. Shimizu, Y. Komatsu, T. Hitosugi, D. Matsumura, H. Saitoh, K. Iwamitsu, T. Okajima, Y. Seno, M. Okada, I. Akai, *AIP Adv.* **2021**, 11, 125013.

Symposium | Special Program | Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

[B103-3am] Chemical application of infrared light: from NIR to THz.

Chair, Symposium organizer: Kazue Kurihara, Harumi Sato

Fri. Mar 25, 2022 9:00 AM - 11:40 AM B103 (Online Meeting)

[B103-3am-01] The development of photodynamic therapy with near-infrared light

○Hideya Yuasa¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

9:05 AM - 9:30 AM

[B103-3am-02] Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-IR

○Naoki Baden¹ (1. Nihon Thermal Consulting, Co., Ltd.)

9:30 AM - 9:55 AM

[B103-3am-03] Potential for chemical applications of terahertz light

○Hiromichi Hoshina¹ (1. RIKEN)

9:55 AM - 10:20 AM

[B103-3am-04] Terahertz Non-Destructive Testing for Social Infrastructures and Waste Plastic Recycling

○Tadao Tanabe¹ (1. Shibaura Institute of Technology)

10:25 AM - 10:50 AM

[B103-3am-05] Characterization of water dynamics using terahertz spectroscopy

○Keiichiro Shiraga¹ (1. Kyoto University)

10:50 AM - 11:15 AM

[B103-3am-06] Application of a Terahertz Chemical Microscope

○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Xue Ding¹, Sayaka Tsuji¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi Inoue¹, Katsuya Taniizumi¹ (1. Okayama University)

11:15 AM - 11:40 AM

近赤外光を用いた光線力学治療への展開

(東工大生命理工) ○湯浅 英哉

The development of photodynamic therapy with near-infrared light (¹*Graduate School of Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Hideya Yuasa

Photodynamic therapy is expected as a mild treatment method for cancer using light. “Just take an inexpensive sensitizer and receive laser irradiation. You don't have to give up treatment even in old age.” The key to fulfilling such a dream is the use of near-infrared light that easily passes through the body. Although the technology for using near-infrared light for cancer treatment has made great strides, there are still many problems. I would like to give an overview of basic knowledge related to near-infrared photodynamic therapy to cutting-edge research, and explore the future image of this treatment method.

Keywords : Photosensitizer; Photodynamic Therapy; Upconversion; Quantum Entanglement Two-Photon Excitation

光を利用したがんのマイルドな治療法として光線力学治療が期待されている。“安価な増感剤を飲んでレーザー照射を受けるだけ。高齢でも治療をあきらめなくて良い。”そんな夢をかなえる鍵が、体を通過しやすい近赤外光の利用にある。近赤外光をがん治療に利用する技術は長足の進歩をしているが、まだ課題も多い。本講演では、近赤外光線力学治療に関連する基礎知識から最先端の研究までを概観し、この治療法の将来像を模索したい。

AFM-IR によるナノスケール赤外分光

(日本サーマル・コンサルティング) 馬殿 直樹

Nanoscale Infrared Spectroscopy by AFM-IR (*Nihon Thermal Consulting, Co., Ltd.*) ○Naoki Baden

The spatial resolution of infrared spectroscopy is limited to several micrometers due to the diffraction limit, and it has been difficult to analyze nanoscale microscopic regions. Recently, nanoscale infrared analysis has become possible by combining an infrared laser and AFM (Atomic Force Microscopy). One of the nanoscale infrared spectroscopy, AFM-IR, achieves nanoscale spatial resolution by detecting the thermal expansion of the sample surface due to infrared light absorption with an AFM probe with a tip diameter of several 10's nm. Unlike other methods based on near-field irradiation, AFM-IR has the advantage that the knowledge of conventional infrared spectroscopy can be applied, due to directly utilizing absorption phenomenon. The spatial resolution of AFM-IR is mainly determined by the contact area between the tip of the AFM probe and the surface of the sample, the horizontal thermal diffusion distance in the sample, and the mechanical properties of the sample. If a thin film sample is on a substrate that has high thermal conductivity and does not absorb infrared light, the heat can be released to the substrate side to suppress horizontal heat diffusion, and the influence of the mechanical properties of the sample is also small, so the spatial resolution becomes high. The spatial resolution of about 20 nm or less has been reported. The AFM-IR has been applied to structural analysis of various materials such as polymer blends, biomolecules, and two-dimensional materials¹⁾. In addition to contact mode, it is possible to measure in tapping mode and peak force tapping mode.

We applied AFM-IR to the structural analysis of a buried metal-polymer interface, which has been difficult to analyze without peeling. Information on the chemical composition and interaction of the metal-polymer interface is important from the viewpoint of adhesion, corrosion and insulation. The sample including hard materials such as the metal substrate is difficult to be thinned, so a thick cross-sectioned sample has been measured. We have shown that by preparing a sample with a low-angle microtomy, it is possible to analyze with higher spatial resolution than before. The measured sample is the interface between the copper wire and the epoxyacrylate layer of a flexible printed circuit taken from a digital camera. The infrared spectrum of the carboxylate was obtained at the interface without signal contamination from the adjacent epoxyacrylate. Mapping measurements also revealed that the carboxylate formed an interface layer (interphase) with a thickness of approximately 130 nm. The principle, instrumental outline, and several applications of AFM-IR will be presented.

Keywords : AFM-IR; Nanoscale; Infrared Spectroscopy; Interface; Chemical Structure

従来の赤外分光法の空間分解能は、回折限界により数 μm が限界であり、ナノスケールの極微小領域の分析は困難であった。近年、赤外レーザーと AFM (Atomic Force Microscopy) を組み合わせることでナノスケールの赤外分光が可能になっている。ナノスケール赤外分光法の一つである AFM-IR は、赤外光吸収による試料表面の熱膨張を先端径数 10 nm の AFM プローブで検知することで、ナノスケールの空

間分解能を実現している (Fig.1)。近接場を利用した他の手法と異なり、吸収現象を直接利用しているため、従来の赤外分光の知見を適用できるメリットがある¹⁾。

AFM-IR の空間分解能は、AFM プローブ先端と試料表面の接触面積、試料内の水平方向の熱拡散距離、試料の力学特性で主に決定される。高熱伝導で赤外光を吸収しない基板の薄膜サンプルであれば、熱を基板側に逃すことで水平方向の熱拡散を抑制でき、さらに試料の力学特性の影響も小さくなるため、空間分解能は AFM プローブの先端径程度まで向上し、実際に 20 nm 以下が報告されている¹⁾。これまで AFM-IR は、ポリマーブレンドや生体分子、2次元材料など様々な材料の構造解析に用いられている¹⁾。コンタクトモードに加えて、タッピングモードやピークフォースタッピングモードでも測定可能であり、様々な力学特性の材料を測定可能である。

我々は、これまで接着状態での分析が困難であった金属と樹脂の界面について、AFM-IR 分析を適用した。金属と樹脂界面の化学組成や相互作用の情報は、接着や防錆、絶縁性などの点から分析ニーズが高い。従来は金属が硬いため試料を薄膜化することが困難であり、厚い断面試料で測定していた。我々は界面を斜め切削することで、従来よりも高い空間分解能で分析可能であることを示した

(Fig.2)。測定したのは、デジタルカメラから採取したフレキシブルプリント基板の銅配線とエポキシアクリレートの界面である。測定の結果、隣接するエポキシアクリレートの信号重畳なしに界面のカルボン酸塩の赤外スペクトルを得ることができた (Fig.3)²⁾。さらに、マッピングによりカルボン酸塩は厚さ約 130 nm の界面層を形成していることも分かった。講演では、この応用例も含めて AFM-IR の原理や装置概要を紹介する。

- 1) A. Dazzi, C. Prater, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 5146.
- 2) N. Baden, *Appl. Spectrosc.* **2021**, 75, 901.

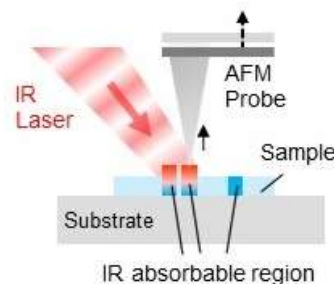


Fig.1 Schematic illustration of AFM-IR principle

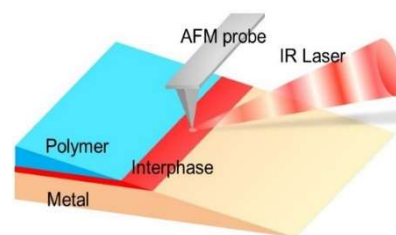


Fig.2 Schematic illustration of the AFM-IR measurement of the polymer-metal interface prepared by low-angle microtomy

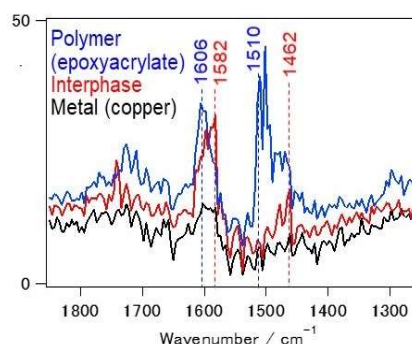


Fig.3 AFM-IR spectra of the polymer layer, interphase, metal of a flexible printed circuit prepared by low-angle microtomy

テラヘルツ光の化学応用の可能性

(理研 光量子) ○保科 宏道

Potential for chemical applications of terahertz light (*RIKEN Center for Advanced Photonics*)
○Hiromichi Hoshina

Terahertz (THz) light is an electromagnetic wave with a frequency around 1 THz (10^{12} Hz). THz frequency lies in the boundary region between radio waves and optical light and has properties of both. As radio-wave, THz wave shows high permeability to soft materials such as plastics and papers. On the other hand, as light, THz light shows rectilinear propagation, which enables imaging using lenses and mirrors. In addition, the spectral information of THz light from a material provides rich information about structure.

Spectra in the THz frequency region reflect material structures, and the spectra can be used as "fingerprints" for materials. Since THz light can transmit soft materials, THz spectroscopy can be used for nondestructive inspections. For example, in the field of safety and security applications, the use of THz spectroscopy has been proposed for the non-invasive inspection of illegal drugs in the envelopes using fingerprint spectra of chemicals. In the field of cultural heritage protection, pigments underneath paintings are identified. In the field of infrastructure aging inspection, corrosion under the coatings is detected.

Since such THz spectral structure originates in the intermolecular structures rather than molecular structures, the spectral shape depends on the phase of materials. In the gas phase, molecular rotation is observed; in liquids, rotational relaxation and libration are observed; and in solids, intermolecular vibration and phonon bands are observed. For crystalline organic materials, characteristic peaks reflecting the crystal structure are observed. Therefore, slight changes in crystal structure or crystallinity can be directly observed from the spectra. For example, THz spectroscopy can be used to monitor crystal polymorphism in the pharmaceutical field and to observe the higher-order structure of polymers in the polymer field.

One of the characteristics of THz spectroscopy is its high sensitivity to water; the absorption intensity of water in the THz band is quite high, making it possible to detect minute amounts of water. The spectra of water in the THz region show rotational relaxation, intermolecular vibrations, and libration, which provides information of the dynamics of water molecules. THz spectroscopy can be used to observe the spectra of small amounts of water, such as bound water in polymers, and to elucidate their dynamics.

In this talk, the fundamental of THz spectroscopy will be demonstrated, and the potential of chemical applications of THz light will be discussed.

Keywords : Terahertz, Spectroscopy, Imaging

テラヘルツ(THz)光は、周波数がおよそ 1THz (10^{12} Hz) 付近の電磁波を指す。THz 光は電波と光の境界領域に存在し、その両方の性質を併せ持つ。THz 光の電波的な性質には回折や透過性があり、プラスチックや紙などのソフトマテリアルに対する透過性の高さが挙げられる。一方、光としての性質としては直進性の高さがあり、レンズやミラーを用いた結像系の構築が可能である。さらに、物質を透過・反射した THz 光

の「色」情報，すなわち分光スペクトル情報は，様々な物質についての豊富な情報を与えてくれる。

THz 周波数帯の分光測定では，物質の構造や分子のダイナミクスを反映したスペクトルが得られるため，それらを「指紋」として，物質の同定や構造解析に活用できる。特に，THz 光が被覆物に対して透過性が高いことを利用した透視イメージングは様々な非破壊検査への応用が考えられる。例えば，安心安全応用の分野では，薬品の指紋スペクトルによる封筒中の違法薬物の非開披検出，文化財保護の分野では，絵画の下地顔料の同定やイメージング，インフラ老朽化検査では，鋼材の塗装膜下の腐食の検出などに，THz 分光の利用が提案されている。

このような THz「指紋」スペクトル構造は，分子構造ではなく，分子間の構造を主に反映しているため，測定対象物が気体か液体か固体かによって，スペクトル形状が異なる。気体では分子の回転が，液体では回転緩和やライブラレーションなどが，固体では分子間振動やフォノンバンドなどが観測され，他の周波数領域の分光よりも分子間構造の違いがドラスティックに現れる。特に結晶性の有機物では，結晶構造を反映した特徴的なピークが観測されるため，分光スペクトルから結晶構造の変化や結晶化度を直接的に求める事ができる。このような THz 分光の利点を化学分野で活かそうとする試みが行われており，例えば製薬分野では結晶多形のモニタリング，高分子分野ではポリマーの高次構造の観測などで，新しいツールとして利用できる可能性がある。

また，THz 分光の特徴として，水に対する感度の高さが挙げられる。THz 帯の水の吸収強度は非常に高いため，微量な水を分光可能である。また，THz 帯の水のスペクトルには，回転緩和や分子間振動，ライブラレーションによる吸収が現れるため，スペクトルから水のダイナミクスに関する情報を得る事が出来る。そのため，THz 分光を用いる事で，高分子の結合水のような微量な水のスペクトルを観測し，そのダイナミクスの解明に役立てる事が可能である。

本講演ではテラヘルツ分光を中心に，テラヘルツ光で何が見えるのかを解説し，テラヘルツ光の化学応用の可能性について議論したい。

- 1) 「赤外線の利用～近赤外からテラヘルツまで」日本化学会編 化学同人，2021 年

テラヘルツ分光応用：インフラ非破壊検査からプラスチックリサイクルまで

(芝浦工大デザイン工¹⁾) 田邊 匡生¹

Terahertz Non-Destructive Testing for Social Infrastructures and Waste Plastic Recycling
(¹*Department of Engineering and Design, Shibaura Institute of Technology*) Tadao Tanabe¹

Terahertz waves have the characteristics of radio waves, such as high penetrability to non-polar materials of concrete and plastic, as well as the characteristics of light, such as straightness. By taking full advantage of these characteristics of terahertz waves, the inside of concrete infrastructures can be inspected nondestructively. In addition, the fluctuation of the molecular chains that construct plastics is equivalent to the energy of terahertz waves, so it is possible to evaluate not only the material of polymers but also the degree of mechanical deformation and degradation.

Keywords : non-destructive inspection, concrete infrastructure, plastic waste

テラヘルツ波は電波の特性であるコンクリートやプラスチックの非極性物質に対する透過性が高いだけでなく、光の特性としての直進性があり、金属表面における反射強度が高い。テラヘルツ波のこのような特性を活かし、テラヘルツ波によるインフラ構造物の内部診断がある¹⁾。テラヘルツ波の透過能が高い絶縁被覆内部の金属素線から反射するテラヘルツ波を解析することで傷や断線の素線を非破壊で可視化できる。さらに特定の周波数のテラヘルツ波が金属腐食生成物により吸収されるので、腐食部の位置とレベルを診断できる。コンクリートも低周波数帯であれば透過するので内部の鉄筋からの反射で位置を確認でき、ひび割れや含水によるテラヘルツ波の散乱や吸収、屈折率の増大によりそれらの分布を知ることができる。極性液体である水はテラヘルツ波の吸収が大きく、増感剤となる。

さらに、テラヘルツ波が透過する非極性物質の廃プラスチックにまぎれ込んでいる金属や陶器の異物に対してテラヘルツ波は反射するので異物検査ができる。プラスチックを構成する分子鎖はテラヘルツの周波数でゆらいでおり、テラヘルツ分光でその周波数を解析することによりプラスチックの素材だけでなく、機械歪みや健全／劣化の程度を知ることができる²⁾。現在のリサイクル現場が分別できずに困っている「着色プラ」と「難燃剤」について、テラヘルツ波による識別が可能である³⁾。

1) Sub-terahertz imaging of defects in building blocks. Y. Oyama, L. Zhen, T. Tanabe and M. Kagaya, *NDT&E International* **42** (2009) 28.

2) Polarization sensitive THz absorption spectroscopy for the evaluation of uniaxially deformed ultra-high molecular weight polyethylene. T. Tanabe, K. Watanabe, Y. Oyama, K. Seo, *NDT&E International* **43** (2010) 329.

3) Terahertz detection of halogen additive-containing plastics. T. Tanabe, Y. Makino, A. Shiota, M. Suzuki, R. Tanuma, M. Miyajima, N. Sato, Y. Oyama, *Optics and Photonics Journal* **10** (2020) 265-272.

テラヘルツ分光による水の状態評価

(京大院農¹, JST さきがけ²) ○白神 慧一郎^{1,2}

Characterization of Water Dynamics Using Terahertz Spectroscopy (¹Graduate School of Agriculture, Kyoto University, ²PREST, Japan Science and Technology Agency) ○Keiichiro Shiraga^{1,2}

Life has evolved by acquiring the ability to adapt to water following the emergence of the first life forms in our oceans approximately 3.8 billion years ago, there are still many unexplored avenues in the study of molecular mechanisms in water, which makes up over 70% of the weight of mammalian cells. In this work, picosecond to sub-picosecond dynamics of liquid water are characterized with terahertz (10^{11} ~ 10^{13} Hz) spectroscopy, and quantitative information on hydration water, which is essential to function biological macromolecules, is discussed based on dielectric responses in the terahertz region.

Keywords : Water; Hydrogen Bond; Hydration; Terahertz Spectroscopy

液体の水は生体重量の大半を占める生命の基盤であり、水なくして生命活動は成り立たないと言われている。しかし、その複雑な物理的性質がゆえに水分子のダイナミクスを正確に評価することが困難であり、意外にも分子レベルでは水の役割や機能が明らかになっていない。テラヘルツ波帯の誘電応答は水の性質を特徴づけるサブピコ〜ピコ秒の分子ダイナミクスを映しだし、生体高分子の機能発現に欠かせない水和水の定量的な情報を提供することから、テラヘルツ分光は生命現象に関わる水の世界を切り拓く新たな要素技術になり得る。

球状タンパク質であるヒト血清アルブミン 10 wt%濃度で含む水溶液を調製し、マイクロ波帯からテラヘルツ波帯(10 MHz

~10 THz) に及ぶ広帯域誘電分光を実施した¹⁾。同温における純水の誘電損失スペクトル ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す)と比較したところ, 1 GHz 以下では 10 wt% アルブミン水溶液の方が著しく大きい吸収を示すのに対し, それよりも高周波側では純水と類似した周波数分散を示しながら, 誘電損失がわずかに低下していることが認められた(図 1 右)。先行研究²⁾に則ってデバイ緩和関数を用いたスペクトルフィットを行ったところ, 低周波側に見られる誘電損失の増加はアルブミン溶質分子と, その周囲を取り巻く水和水の配向緩和に由来することがわかった。一方で, 純水に見ら

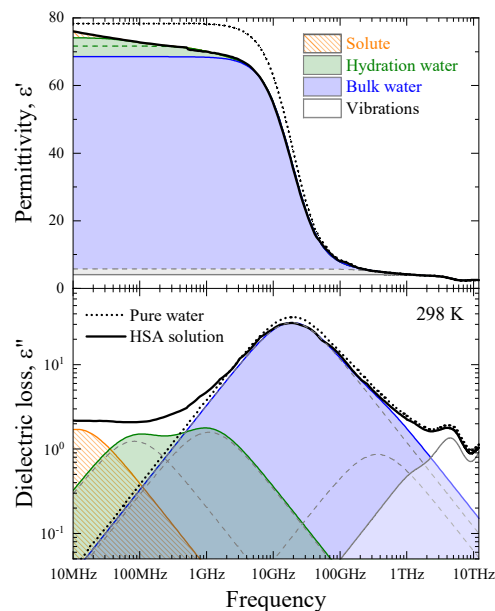


図 1 純水と 10 wt%アルブミン水溶液の複素誘電スペクトル

れる～20 GHz の大きな吸収ピークはバルク水の集団配向緩和に由来しており、10 wt%アルブミン水溶液ではその強度が純水に比べて有意に低下していた。これは、アルブミン溶質分子によって水分子の占有体積が減少した影響に加えて、水溶液中に存在する水の一部が水和水となることでバルク水の配向緩和に寄与しなくなったことに起因する。

次に、テラヘルツ波帯における誘電損失 ϵ'' (複素誘電率の虚部, 吸収を表す) に着目してアルブミン溶質の濃度依存性影響を評価したところ³⁾, 図2左に示すようにテラヘルツ波帯全域にわたってアルブミンの濃度上昇とともに誘電損失が減少する傾向が認められ, その減少幅は特に低周波側で顕著であった。テラヘルツ波帯は～20 GHz にピークを有するバルク水配向緩和の高周波裾野に位置することを鑑みると(図1), このスペクトル変化はバルク水の濃度依存的な変化を反映している。そのため, このスペクトルからバルク水のモル濃度を導出することができれば, “バルク水の配向緩和に寄与しない水分子”を水和水と定義することで, 水和数(溶質1分子あたりの水和水分子数)を定量的に見積もることができる。そこで, 加熱→冷却過程

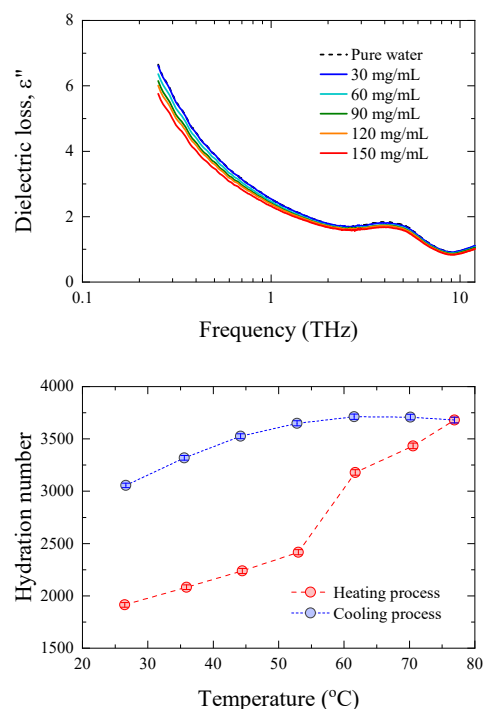


図2 上: アルブミン水溶液の誘電損失, 下: 水和数の温度依存性。

におけるアルブミンの水和数変化を評価したところ¹⁾, 図2右に示すように天然状態では約2000個程度であった水和数が55°C付近で不連続的に増加し, その後室温付近まで冷却しても水和数が3000個程度で高止まりしていることがわかった。タンパク質の二次構造に敏感なアミドバンド(1400～1700 cm^{-1})の赤外スペクトルを解析すると, α -ヘリックス構造を豊富に含む球状タンパク質であるアルブミンは55°C付近でヘリックス構造が解けてランダムコイル構造が顕著に増加していることが示された。すなわち55°C付近に見られる水和数の急増は, 二次構造の不可逆的な崩壊によってタンパク質内部に折り畳まれていた主鎖と側鎖が溶媒である水に露出し, その結果として水和数も不可逆的に増加していることを表していると考えられる。

- 1) Highly precise characterization of the hydration state upon thermal denaturation of human serum albumin using a 65 GHz dielectric sensor. K. Shiraga *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 19468.
- 2) Dielectric relaxation spectroscopy of lysozyme aqueous solutions: Analysis of the δ -dispersion and the contribution of the hydration water. C. Cametti *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 7144.
- 3) Hydrogen bond network of water around protein investigated with terahertz and infrared spectroscopy. K. Shiraga *et al.*, *Biophys. J.* **2016**, 111, 2629.

テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の応用

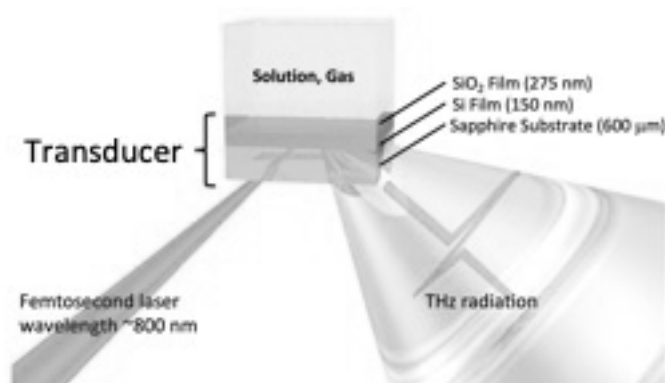
(岡大院 HS 研究科¹・岡大病院²) ○紀和 利彦¹・葭田 勇一¹・丁 雪¹・辻 紗也佳¹・岩附 康平¹・谷泉 克弥¹・王 璿¹・堺 健司¹・井上 博文¹・

Application of a terahertz chemical microscope (¹*Graduate School of Interdisciplinary Science and Engineering in Health Systems, Okayama University*, ²*Okayama university hospital*)○Toshihiko Kiwa¹, Yuichi Yoshida¹, Ding Xue¹, Sayaka Tsuji¹, Kohei Iwatsuki¹, Katsuya Taniizumi¹, Jin Wang¹, Kenji Sakai¹, Hirofumi Inoue²

A terahertz chemical microscope has been developed to measure various chemical reactions in a small volume of liquid using an electric potential-terahertz transducer made from a semiconductor film on a sapphire substrate. The terahertz microscope can selectively detect various kinds of materials by forming specific chemical reaction systems on the transducer. In our group, we have demonstrated detection of e.g., sodium and potassium ions, and histamine using the terahertz chemical microscope. In this presentation, a principle of the terahertz chemical microscope followed by its biological applications is introduced.

Keywords : *terahertz chemical microscope, electric potential, femtosecond laser*

テラヘルツ波ケミカル顕微鏡は、半導体薄膜で作製した電位—テラヘルツ波振幅強度変換センサを利用することで、微量溶液中の化学物質を検出する手法である。分光とはことなり、センサ表面上の電気化学反応を利用することで検出を行うため、適切な化学反応系をセンサ表面に構築することで様々な物質を検出できる。これまでに、ナトリウムイオンやカリウムイオン、ヒスタミンなどの検出が報告されている¹⁾。本講演では、テラヘルツ波ケミカル顕微鏡の原理について解説したのち、その応用を、生体関連物質検出を主に紹介する。



1) A Versatile Terahertz Chemical Microscope and Its Application for the Detection of Histamine. Jin Wang, Kosuke Sato, Yuichi Yoshida, Kenji Sakai, and Toshihiko Kiwa, *Photonics* **2021**, 9(1), 26.