

# レーザーによる新化学現象の探索と（解明） 60年代後半から現在まで

増原 宏

E-mail: [Masuhara@masuhara.jp](mailto:Masuhara@masuhara.jp)

Web: <http://www.masuhara.jp/>

国立交通大学理学院・講座教授

応用化学系與分子科学研究所・雷射生物奈米科学研究室

30010 新竹市大學路1001號 田家炳大樓613室

光JSTさきがけ「光の利用と物質材料・生命機能」領域研究総括

## チュートリアルレクチャー

その分野の全貌をフェアに平易に解説する  
アカウントよりはレビューであろう

——> 苦手

光化学は光物性に近い学問の一つ

分子固体の光化学が光物性に近い——> 伝統的学問にはなっていない  
(気相光化学は原子物理、分子物理に近い)

——> 自己紹介から初めて

私たちのグループがレーザーで探索してきた化学現象究の研究から  
光物性研究に役立ちそうなことを述べる

「如何に研究するかを研究してきた」を伝えたい

# 略歴（境界領域を生きてきた）

## （学歴）

- 1966年 東北大学理学部化学第二学科卒業  
1968年 東北大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了  
1971年 大阪大学大学院基礎工学研究科化学系化学専攻博士課程修了

## （職歴）

- 1972年 大阪大学基礎工学部合成化学科助手  
1984年 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科教授  
1991年 大阪大学工学部応用物理学科教授  
2004年 大阪大学生命機能研究科兼任教授

## （退職後）

- 2007年 財団法人濱野生命科学研究所財団主席研究員  
2008年 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科特任教授  
2008年 国立交通大学理学院應用化學系及び分子科学研究所講座教授

物理化学とは?? (1967年ごろ、修士時代)

構造、反応、物性、(機能)に関する研究

構造研究は絶対的な真理に繋がる研究

反応もそうであるけれど・・・?

反応の研究室は具体的な対象をもっている

阪大広田鋼蔵、同位体

東北大小泉正夫、光反応

東大田丸謙二、触媒

阪大又賀昇、電子移動

.....

## 東北大理・小泉研究室（1966-1968）

資源のない敗戦国の日本が生きていくために太陽光を使う $\Rightarrow$ 光化学（戦後）

化学反応の中間体を直接捕らえることにより化学反応を理解する $\Rightarrow$ 光化学（1966年）

フラッシュホトリシス（時間分解分光）、剛性溶媒法（マトリックス分離法）

## 増原の修士時代（1966-1968）

分子の電子状態から反応を理解したい

## 阪大基礎工・又賀研究室（1968-1984）

光化学反応の素過程を明らかにすることが出来る

時々刻々の変化を直接測りたい

レーザーを使って光化学の研究を可能にしてくれたら学位をあげる

将来すべての光源はレーザーに置き換わる、新しい現象が可能になる

—— $\rightarrow$ 今日にまで至るまで「新現象の探索と解明」の路線

## 光物性の研究者を垣間見た

### 70年代前半、高速現象の研究会

東大物性研、理研を中心に持ち回りで、

物理側は理研の霜田先生、東大物性研の塩谷、矢島、豊沢先生

化学側は東大物性研の長倉、東工大の田中郁三、阪大基礎工は又賀の各先生

### 私のボスの又賀昇先生

分子の電子状態計算における又賀西本近似

分子の励起状態の双極子モーメントを求めるMataga・Lippert近似

分子磁性の概念

基礎工の永宮先生、小谷正夫先生、名大の右衛門佐先生ら物理の先生とよく議論をしていた関係で、それ以来光物性研究者との親密感を持ち続けている。

ただこの親密感は共同研究をするなどして光物性研究へ融合していくのではなく、むしろ光物性から如何に私の研究を区別化し、独自の光化学研究の道を切り開くかという方に働いてきた。

## Stage I; 時間分解分光と光化学過程

### Time-resolved Spectroscopy and Photochemical Processes (1965-1991)

増原の光化学入門：東北大小泉研

Quantum chemical and electronic spectroscopic studies on  $\pi$ -radicals,  
Koizumi Laboratory at Tohoku University (1965-1968)

レーザーホトリシスによる電子移動過程の研究：阪大又賀研

Laser Photolysis Studies on Electron-Donor-Acceptor Systems,  
Mataga Laboratory at Osaka University (1968-1984)

時間分解反射分光による不均一分子固体反応の測定：京都工芸繊維大学増原研

Time-resolved Reflection Spectroscopy on Films and Powders,  
Kyoto Institute of Technology (1984-1991)



**Stage II; 時間分解分光と光化学からマイクロ化学へ**  
**From Spectroscopy and Photochemistry to Micro Chemistry**  
**(1988-1994)**

**単一微粒子の分光と化学**

**Spectroscopy, Photochemistry, and Electrochemistry of Single Trapped Micro Particles and Droplets,**

**ERATO project (1988-1994)**

**単一マイクロ結晶の超高速分光**

**Ultrafast Spectroscopy of Single Micro Crystals,**

**ERATO project (1988-1994)**

**走査型電気化学顕微鏡による半導体表面の超微細加工**

**Surface Fabrication in Solution by Scanning Electro Chemical Microscope,**

**ERATO Project (1988-1994)**





**Stage III; マイクロ化学からレーザーナノ化学へ**  
**From Micro Chemistry to Laser Nano Chemistry**  
**(1985-2007)**

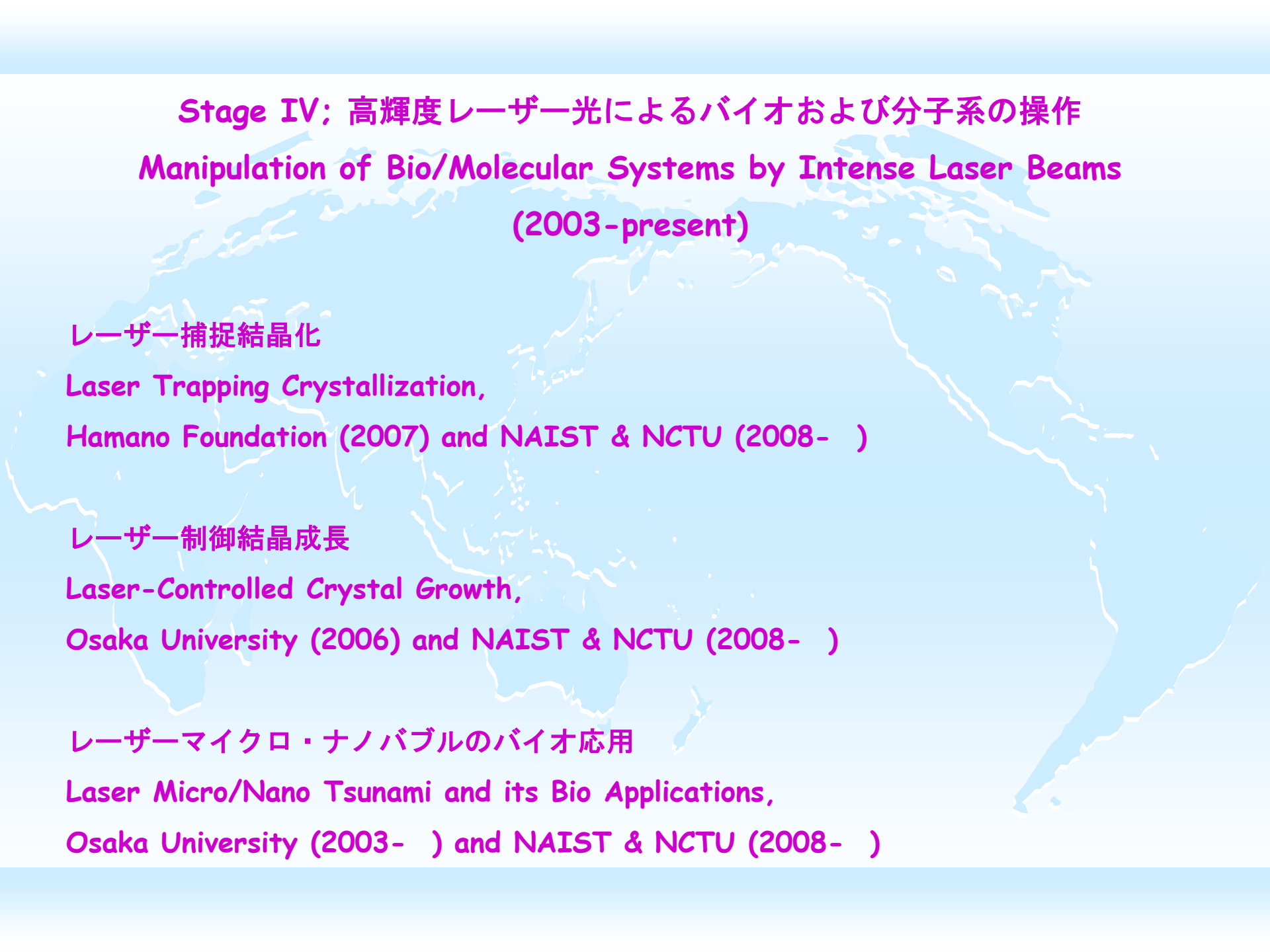
**ナノ分光とナノ光化学**

**Nano Spectroscopy and Nano Photochemistry,**  
**Osaka University (1998-2007)**

**ナノトラッピングと光圧化学**

**Nano Manipulation and Chemistry of Photon Pressure,**  
**ERATO project and Osaka University (1988-2007)**

**ナノアブレーションのダイナミクス、分子とタンパク質結晶化、細胞操作**  
**Nano Ablation Dynamics and Mechanism, and Manipulation of Living Cells,**  
**Kyoto Institute of Technology and Osaka University (1985-2005)**



**Stage IV: 高輝度レーザー光によるバイオおよび分子系の操作**  
**Manipulation of Bio/Molecular Systems by Intense Laser Beams**  
**(2003-present)**

レーザー捕捉結晶化

Laser Trapping Crystallization,  
Hamano Foundation (2007) and NAIST & NCTU (2008- )

レーザー制御結晶成長

Laser-Controlled Crystal Growth,  
Osaka University (2006) and NAIST & NCTU (2008- )

レーザーマイクロ・ナノバブルのバイオ応用

Laser Micro/Nano Tsunami and its Bio Applications,  
Osaka University (2003- ) and NAIST & NCTU (2008- )

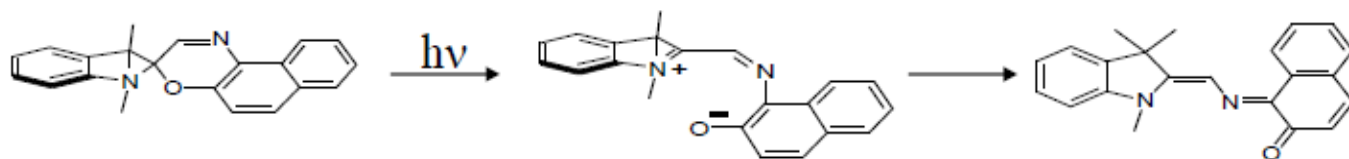
## 今日の講演（私たちの仕事から）

- 1・はじめに
- 2・分子固体の光化学反応：協同的光異性化反応
- 3・形状変化をもたらす分子固体反応
- 4・分子固体のレーザーアブレーションダイナミクス
- 5・レーザー捕捉結晶化
- 6・台湾、台湾の大学、台湾の研究状況

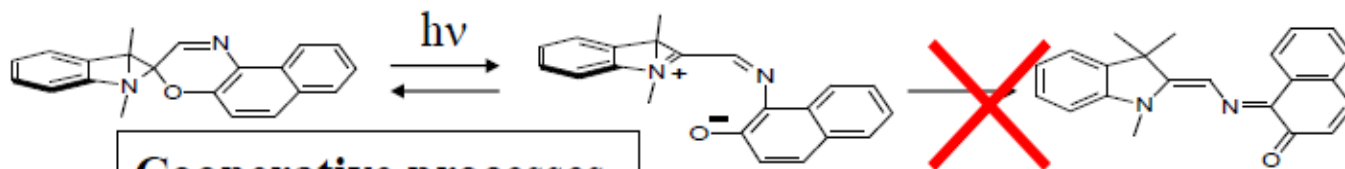
## 2 · 分子固体の光化学反応：協同的光異性化反応

Photochromic reaction of

1,3-Dihydro-1,3,3-trimethylspiro[2H-indole-2,30-[3H]naphth[2,1-b][1,4]oxazine] (SNO)



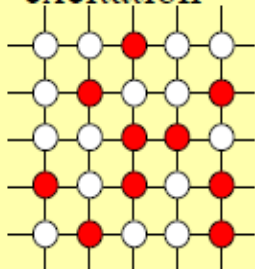
Rotation in solution



NO rotation in crystal

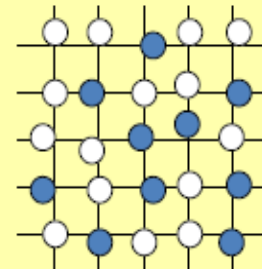
**Cooperative processes  
lead to rotation !!**

high density  
excitation



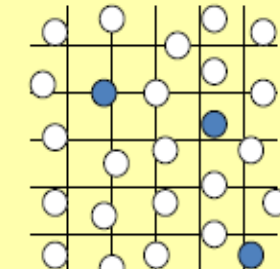
photothermal conversion

densely formed  
transients



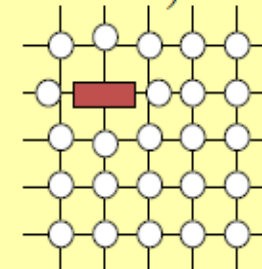
rapid and local heating

vigorous lattice  
motion



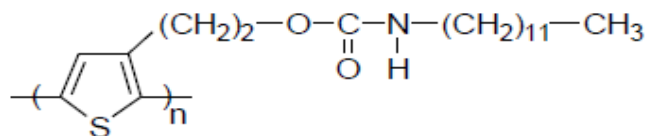
isomerization  
cooling

a stable  
photomerocyanine  
(coloration)

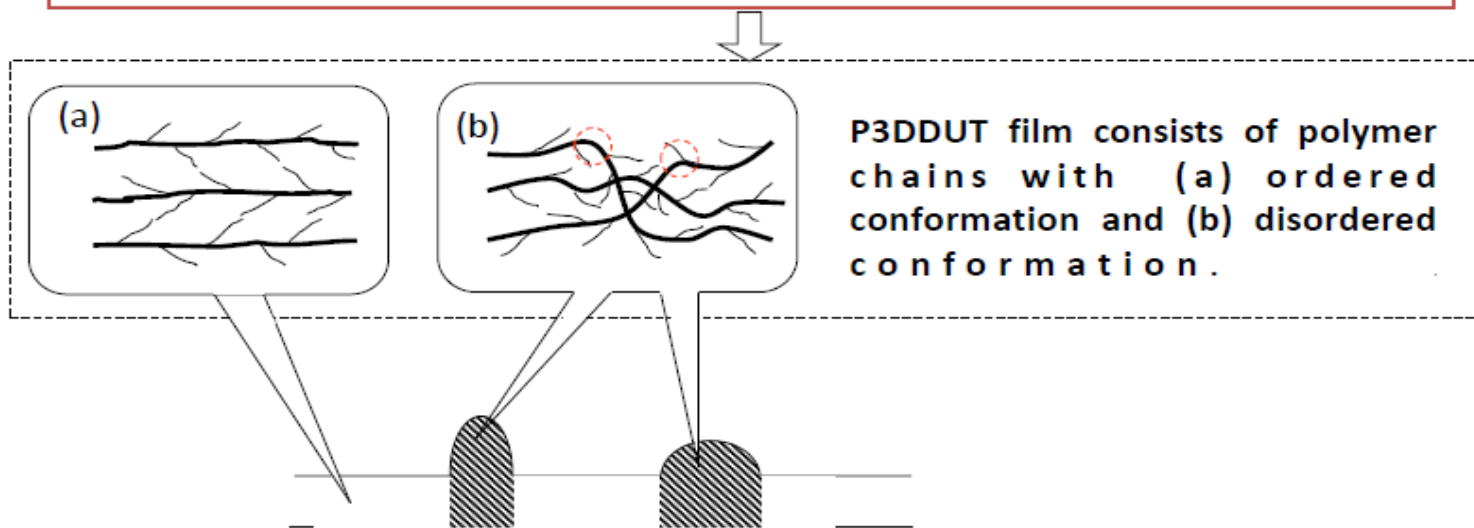


### 3・形状変化をもたらす分子固体反応 高分子ナノフィルム

**P3DDUT**

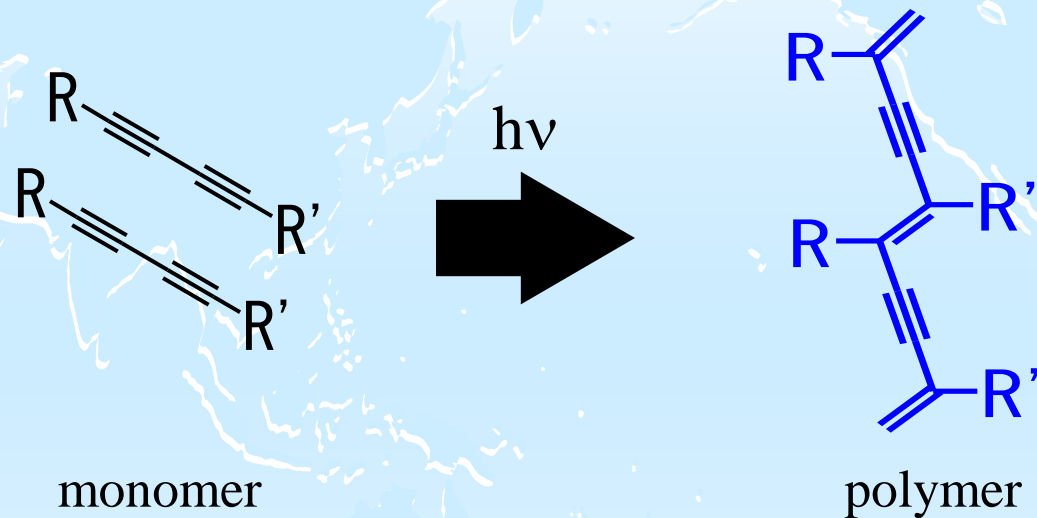


At protruding domains, blue-shifted spectrum is observed, and further shift is induced upon irradiation.



In protruding domains, major polymers take disordered conformation in which a conjugation length is shorter and further conformational changes easily upon irradiation.

### 3・形状変化をもたらす分子固体反応 単一有機ナノ粒子



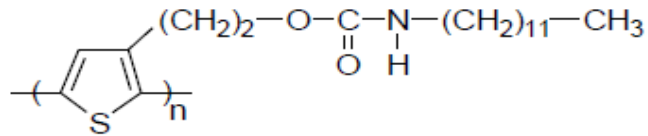
ジアセチレン化合物の光重合反応

固体状態で光重合する(固相重合)

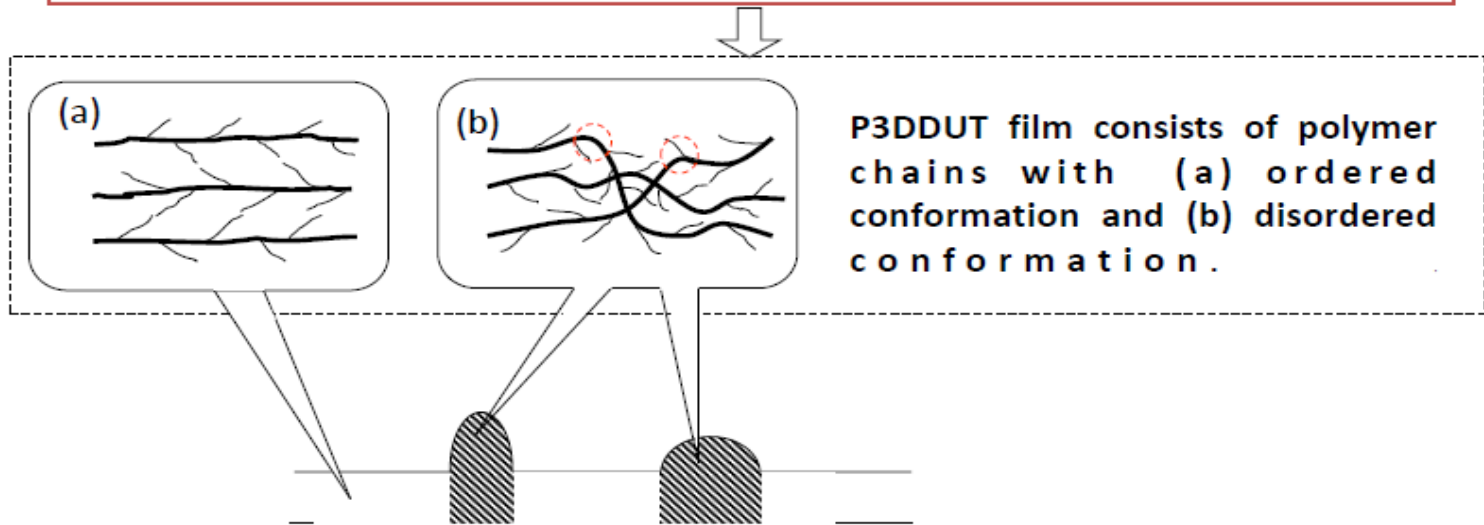
バルク結晶で結晶構造解析や反応機構解明に関する研究が行われてきた。

# 反応すると形が変わるナノの世界！！

**P3DDUT**



At protruding domains, blue-shifted spectrum is observed, and further shift is induced upon irradiation.

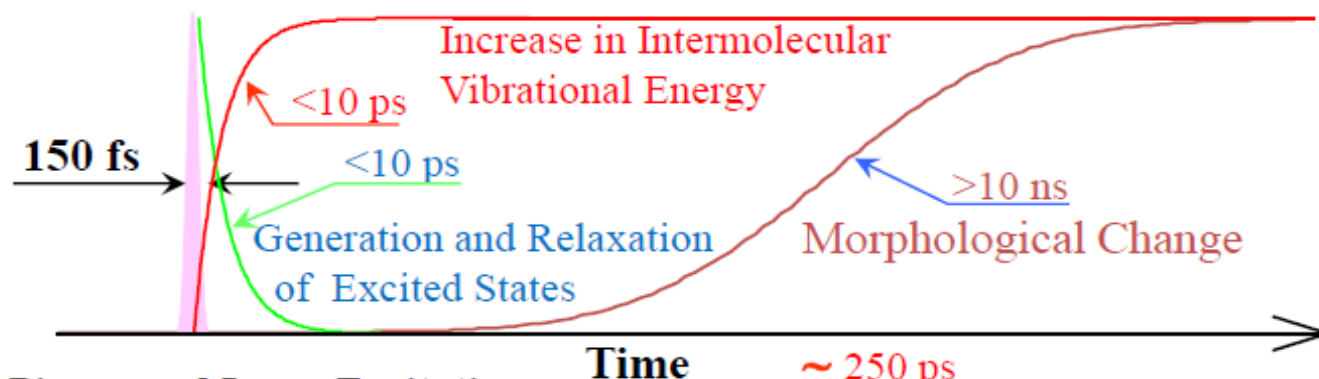


In protruding domains, major polymers take disordered conformation in which a conjugation length is shorter and further conformational changes easily upon irradiation.

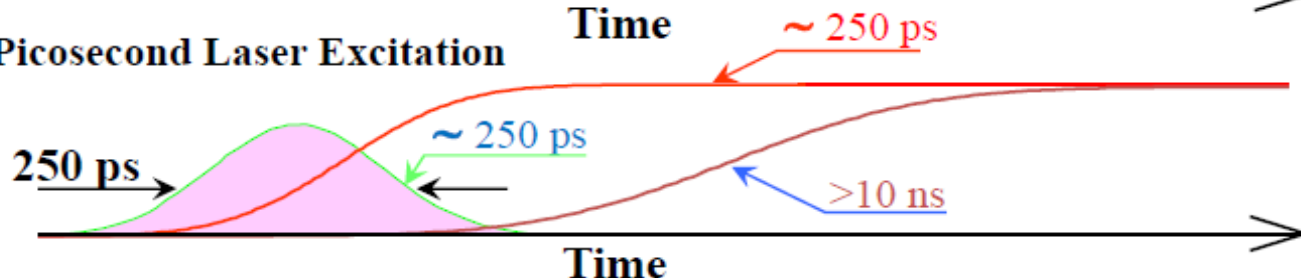
# 4・分子固体のレーザーアブレーションダイナミクス

## Photothermal Conversion Processes and Morphological Changes

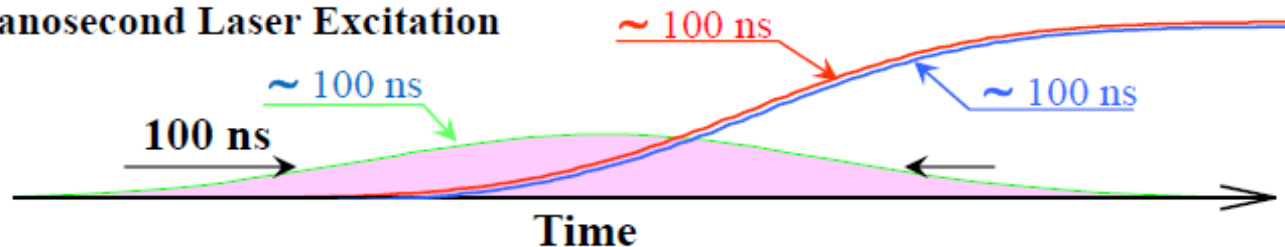
### Femtosecond Laser Excitation



### Picosecond Laser Excitation



### Nanosecond Laser Excitation



Discrete Etching

Etching Behavior

Gradual Etching



## まとめ

分子固体の電子状態励起が固体の形態変化に時間発展するダイナミクスとして

分子固体の光化学反応：協同的光異性化反応

形状変化をもたらす分子固体反応

分子固体のレーザーアブレーションダイナミクス

光ならではの新分子現象として

レーザー捕捉結晶化

———> 共鳴効果による捕捉現象の制御、物質創成

## 6・台湾、台湾の大学、台湾の研究状況





# 国立交通大學

九州と同じくらいの面積  
人口は2200万人

# 新竹と国立交通大学

新竹は日本では筑波  
国立交通大学、国立清華大學  
シンクロトロン  
スーパーコンピューター  
国家実験研究所（産総研）

新竹と筑波の違い  
会社の開発研究所が多い  
シリコンバレーとの繋がり深い

国立交通大学  
交通大学は中華圏の工業大学  
上海交通大学のベルリン自由大学版  
日本では東京工業大学

# 台湾の大学

台湾の大学、専門抜きの台湾大学志向

台湾大学卒アメリカ留学、台湾大学修士修了アメリカ留学、  
抜けた分は他大学から補う（清華大、交通大、・・・・）

アメリカ帰り

アメリカの大学のような体制、しかし運営伴わず

科研費、60%くらいが通る、審査員から質問あり、評価により博士後研究員の人数が決まる

Impact factor, Citation index

Nature, Scienceに論文が載ると給料があがる

# 台湾の大学院

授業、18週、一回3時間

学部の化学、英語の教科書

プレゼンうまい、形かっこいい、内容は問題あり

大学院進学修士まで、大企業へ、給与抜群

修士は2年、博士は4ないし5年

Qualification Examinationをパスして、副査も集め学位論文の構想をプレゼンし、認められれば、Ph. D. Candidateになる。

院生に教授がお金を払う

途中で研究室を替わってしまうこともある

# 台湾の学生



内容抜き、専門抜きの有名校志向

真面目

英語の教科書で授業

発表、まとめ、挨拶、仕切りは上手

お勉強はできるが、研究は？

書いてあることを信じてしまう

昭和30年代の雰囲気を持つ年配のインテリ

# 台湾の人たち

収入は日本の半分弱

生活水準は日本より上という統計もある

親切、人懐っこい

食べ物はおいしい、よく食べる人たち、外食派

お酒はあまり飲まない

巧緻より拙速を尊ぶ？

張り切ってすぐやる

速い、完成度は低い、しかしすぐやり直す

最後にはきちんと間に合う



# 台湾の産業

インフラとシステム（鉄道、道路、交番、水道、徴税、商店・・・）は日本が作った

日本時代の市役所、駅、消防署、ダム、放送局の建物がなお保存されている

それをベースに戦後の急激なエレクトロニクス産業の発展があった

# 台湾の大学と科学技術

日本の残した大学と大陸から分離した大学、後者はアメリカ志向

内容抜きの有名校志向

アメリカ式研究システム

日本式教育＋日本式研究？

# 台湾固有の問題

中国の学位は認めていない、中国からの留学生、ポスドクはいない  
入れないと少子化の台湾ではやっていけない

自由に入れるとすぐ中国人だらけになるだろう

人数に比例しないものは？

芸術、文化、科学、・・・・

東南アジアでのイニシャチブ

例、儀器科技研究中心（産総研計量研究所）の2週間の集中セミナー  
インド、インドネシア、マレーシア、ヴェトナム、タイ、フィリピン

# 増原が見聞しているアジアの大学の大学の国際化

シンガポール（伊藤嘉明先生）

韓国（福住、真嶋先生）

タイ（田中文夫先生）

サウジアラビア（羽渕博士）

台湾国立交通大学（小林孝嘉、浜口宏夫、増原宏、中村宏樹、藤村勇一、・・・）

インド（読売新聞）

パキスタン（鯉沼秀臣先生）

ロシア（増原）

エジプト（増原の元同僚）

.....

# 台湾の研究状況

アメリカ帰りの研究者

アメリカ式の教室運営、若くても独立、若くて駄目になる人も多い

競争意識強し、スピード感あり研究

はやりの研究が好き

金ナノ粒子、DNA、 フラワーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン・・・

超解像分光、CARS、 質量分析、気相光化学・・・

太陽電池。風力発電、・・・

バイオメディカル、バイオフォトンクス、バイオイメージング・・・

オリジナリティーはどこに？

# アジアの研究状況

## 1) バイオナノ (投資したからには役に立ってほしい)

金ナノ粒子、DNA, フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン・・・

超解像分光、CARS, 質量分析、気相光化学・・・

太陽電池。風力発電、・・・

バイオメディカル、バイオフォトニクス、バイオイメージング・・・

## 2) オリジナリティー

新竹でも北京でも、インテリほど言う

「日本に20年から30年遅れている。これをどうするか。」

## 3) さてこれから日本は??

## 台湾を参考に日本を考えると

九州の面積に2倍の人が住むだけで、世界3~5位の外貨保有国になった。

九州は台湾になってもいい。

京都+大阪+神戸はオランダ並のスケール

関西はオランダになってもいい。

研究、大学のグローバル化はとめようがない。

大学も同じ、全ては経済に比例する。

道州制、TPP開放は当たり前。それが大学にチャンスを与える。

日本の大学はグローバル化すればするほど価値が上がる。

# 雷射生物奈米科學研究室成員 “Laboratory Members”

增原宏 (Hiroshi Masuhara)  
三浦篤志 (Atsushi Miura)  
吳安華 (Anwar Usman)  
柚山健一 (Ken-Ichi Yuyama)  
岡野和宣 (Kazunori Okano)  
李文郁 (Carolin Lee)

講座教授  
助理教授  
博士後研究員  
博士後研究員  
博士後研究員  
計畫助理

博士班 5人  
許平諭 (Ping-Yu Hee)  
杜靜如 (Jing-Ru Tu)  
劉宗翰 (Tsung-Han Liu)  
江威逸 (Wi-Yi Chiang)  
王順發 (Shun-Fa Wang)  
碩士班 4人



杉山輝樹 (Teruki Sugiyama)  
儀器科技研究中心, 副研究員

增原・杉山レーザー結晶化  
共同研究グループ



**Thank you very much for  
your kind attention !!**



國立交通大學  
National Chiao Tung University

*Laser Bio/Nano Science Laboratory*