次世代光源はどこから来るか？（その1）[†]

Dr. John F. Waymouth*, 東 忠利**訳

はじめに

1979年のオランダ・エンシェデ（Enschede）における第2回光源国際シンポジウムにおいて、白熱電球製品化100周年を記念し、将来を展望するために照明工学の歴史を振り返った報告をしました。

その報告の中心テーマは、新光源の開発は成熟期の間に、時どき例外的に多数の革命的な新製品が出現するという周期性をもっているということであった。私はこれを“技術革新の噴出（gushers of progress）”と呼んだ（図1）。また私は成熟期が平均15～20年間、現われることを指摘した。その時間構成でいくと新しい“技術革新の噴出期”は1980年代に期待されたわけである。

1980年代にも石油危機に促されて（これは1979年には既に吹き荒れていた）確かに進歩があったが、私はこれは“噴出”というよりも“したたり”と呼びたい。図2に示すように新製品は導入されたが、これは原理的には既に

存在した光源や技術の変形、すなわち既によく知られた技術の新しい応用であることが分かる。これは新動作原理を具現し、したがって従来技術に比較して、画期的な特性をもたらすランプ群の導入を特徴としている以前の噴出期間とは明らかに違いがある。1930年代の高圧水銀ランプ、低圧ナトリウムランプおよび熱電極蛍光ランプの出現や、1955年から1966年にかけてのハロゲンランプ、高圧ナトリウムランプおよびメタルハライドランプの導入により引き起された革新に匹敵するような出来事が最近は起きていない。

ドイツ・カールスルーエ（Karlsruhe, 1986年）および英国・ヨーク（York, 1989年）における第4回および第5回の国際光源シンポジウムにおけるプログラムでも放電のシミュレーションや診断、材料の報告が大多数を占めており、目新しいものはない。

これは、これらの研究を中傷しようとするものではない。報告されているメタルハライドランプについてのシミ

図1 “技術革新の噴出”，1879～1965；過去1世紀間に4回、画期的新光源・改良光源が爆発的に導入された。

[†] Where will the next generation of lamps come from? (1)

* 元GTE社 Sylvania Lighting Center 所長、現コンサルタント

** 東芝ライテック㈱研究所

本稿は'89'国際シンポジウムで講演されたものである。

図 2 “技術革新のしたたり”，1975～1989；新光源開発の最近の進歩は革命的というよりも発展的なものである。

ュレーションや診断の知見や高度化は確かに輝かしいものがある。それらは近い将来、これらの複雑な放電現象を完全に理解できる——したがって制御し、操ることができるという大きな自信を与えてくれる。すべての光源の実際の特性は大部分、材料の特性によって制限されており、材料の改良研究は、その光源がもっている能力を完全に発揮させることに貢献するであろう。

しかしながら、これらはすべて成熟のための研究であり、革命的な発見ではない。

ごく短い期間ながら光源研究の資金を供給する企業経営者および所長としての靴を履いたとき、私は次のように宣言せざるをえなかった。“高い費用をかけて放電のシミュレーションや診断をした結果が、現在の製品が良好に設計されていることを単に確認するだけとか、少しばかりの特性向上が得られるとかするだけならば、もはや資金を出すことはできない。”

特性が10%向上しただけのメタルハライドランプならば、そのランプが既存の安定器の既存のソケットで点灯でき、既存の製造工程を使った既存の設備で生産でき、わずかのコストで導入できるのでなければ何の役にも立たない。

実際、特性が少しばかり向上しても、生産設備に投資を必要とし、製品の導入に費用を食うような新製品は成熟した市場に入り込むことは非常に困難である。企業経営者のR & D資金の使い道としては、むしろ既存の製品のコストダウンに的をしぼる方がはるかに効果がある。

以前の“噴出期”において導入された主要製品の特徴は、それらの製品は、それまでの技術に比較して2倍以上の特性をもっていたため、文字通り市場に割り込んだのである。他のメーカーがその製品の導入に成功し、自社のカタログが古臭くなり、マーケットシェアを切り取られることを心配し、各メーカーとも開発しなかったり、発売しなかつ

表 1

- (1) バラストレス放電ランプ
- (2) 2光子蛍光体
 - A. 固体結晶性蛍光体
 - B. ガス蛍光物質
- (3) 光貯蔵物質“エレクトロフォスファレスセンス”
 - A. 結晶性物質
 - B. 光生物学
- (4) 高効率エレクトロルミネッセンス
- (5) 空洞量子電磁力学
- (6) C₆₀ “バックミンスターフューレリン”
 - A. C₆₀のUV放射
 - B. C₆₀M “金属閉塞複合化合物”

たりは出来なかったわけである。どの場合にも実行の決断には、やはり“会社を賭ける”必要があった。導入の費用が非常に高く、利益が出ることが期待されるまでには10年は必要であったが、市場への製品導入の失敗は時には市場での敗北を意味した。

赤外線反射膜付ハロゲンランプは例外かもしれないが、メタルハライドランプ以後は、既存の製品よりも2倍の利益対投資効率をもつ製品は開発されていないため、蛍光灯、ハロゲンランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプなどのような革命的なインパクトを与える製品は出現していない。

故に、私への質問“次世代光源はどこから来るか？”は“発明家、技術者あるいは科学者が、そのような革命的なインパクトを工業に与える新光源をいつ発明あるいは発見するか？”ということの意味する。

答は当然、我々が現在の熱—光変換システム以外の変換形式までに眼を向けるのでなければ出てこない。最近報告されたものには2倍以上の改善が得られるものは一つもない。

表1に、私の興味をそそる発展の可能性のある分野をいくつか示す。ご覧のように、明らかに古くから話題になっているものから、誠に奇怪なものまでである。しかし、私はこれらすべてに革命的な発展をもたらす可能性があると考ええる。

1. バラストレス放電ランプ

バラストレス放電ランプのアイデアは夢であり、時には悪夢でさえあった。クーパー・ヒューイトランプに始まって4分の3世紀の間、ランプ開発技術者はバラストレス放電ランプを探し求めた。すべてのことが一度あるいは何度も試みられたが成功したものはない。今さら何か試みるべきものが残っているだろうか。

ここにヒントがある。図3はElembaasの本¹⁾で誰でもご存じの高圧水銀ランプのE（電界強度）とP（アーク単位長当たり入力）の関係を示す曲線である。P > 20 W/cm に対して、EはPすなわちI（電流）と共に増大する。したがって水銀ランプは、この範囲では確かに正の電圧—電

図 3 高圧水銀ランプの単位アーク長入力対電界強度の関係（文献 1 を参照）

図 4 バラストレス高圧水銀ランプの基本原理解を説明する概要図

流特性をもっており、電圧がこの範囲で正確に調整できるならば安定器なしで動作することができる。

しかし都合の悪いことが二つある。第一は曲線の正の範囲で動作するのに必要な電圧ではランプが放電開始しないことであり、第二は曲線の傾斜が非常にゆるく、電源電圧が数%変化しただけで 50%、100% も電流が変化することである。電源電圧の通常の変動範囲で電流、電力および光出力に受け入れられない変化をきたす。

図 4 は、これらの両問題に対する解決策を示唆するものである。始動時は水銀の連続柱が両電極を短絡しており、電源からの電流は水銀柱と抵抗 R_1 を通して流れる。両端の空間は数気圧の希ガスによって満たされており、水銀柱もその圧力を受けている。抵抗 R_1 で消費される電力は水銀柱の温度を増加し、ついには水銀の蒸気圧がその静水圧を越える。すると水銀は沸騰し、生じた水銀蒸気の泡が水

銀柱を切断し、両端の希ガスの圧力に抗して二つの部分を引き離す。

水銀柱の切断は接触形のアークを発生し、切断された水銀柱間で、高圧水銀蒸気圧中の水銀溜電極のアークを形成する。その放電がさらに水銀を加熱し、水銀蒸気圧を高め、両端の希ガス空間を圧縮しながら、水銀柱をさらに引き離していく。ついには水銀柱は第 3 電極に接触し、直接に電源に接続される。こうして長さ L の高圧水銀放電が直列の抵抗なしに直接、電源に接続されることになる。抵抗 R_1 は短絡され、ほとんど電流は流れない。放電管に流れる電流は水銀蒸気圧、放電管管径および蒸気層長によって決まり、あまり急には変化しない。

電極間を短絡する水銀柱の切断は、今世紀の始めから水銀溜電極の放電開始手段として用いられている。すでに触れたクーバー・ヒューイットのランプは、ランプの一端にあるひもを引っ張り、ランプを傾け、放電管の長手方向に水銀を流して、両方のリード線を水銀で一度接続することにより放電を開始させた。ひもを緩めるとランプが動作位置に戻り、水銀による接続が切れ、アーク放電を開始するわけである。しかし、この機構がバラストレス放電ランプのために使われたことはなかった。

図 5 は直径 D_h 、水銀蒸気圧 P_{Hg} 、長さ L の高圧水銀蒸気放電の電圧—電流特性である。これは電流と水銀蒸気圧で表わされた Elembaas の式の正特性部分である。 V は $I^{1/5}$ で変化することに注意する必要がある（ I は V^5 で変化する！）。もし水銀蒸気圧とアーク長が固定されているとしたら、これは普通の電源電圧の変動に対し受け入れ難い大きい電流変化をもたらす。しかし、いま考えているランプでは希ガスを詰めた両端の空間のためにアーク長は固定されていない。

図 5 電流、水銀蒸気圧、直径およびアーク長の函数としての高圧水銀ランプのアーク電圧。アーク長は“ガスバラスト空間”のため水銀蒸気圧とともに増大する。

設計電圧値と電流値で安定に動作しているランプにおいて、電源電圧が増加したとする。ランプ電流、電力、管壁温度とも当初は増加するであろう。温度の増加は水銀蒸気圧を高め（管壁に接して液状水銀があるため）、両端の希ガスを圧縮して二つの水銀柱部分をさらに引き離し、アーク長が伸びることになる。すなわち、図5における電圧—電流特性で、水銀圧力、アーク長とも電源電圧と共に増大し、電流の増加を最小限に抑える。

同様に、もし電源電圧が減少した場合は水銀蒸気圧とアーク長が減少し、ランプ電流の減少を最小限に抑える。

ガスを詰めた空間のこのような柔軟な働きが、電源電圧が増大したときアーク長を伸ばし、減少したときアーク長を縮めて、電源電圧の変化に対してランプ電流を安定させる。したがって、この空間をガスバラスト空間と呼ぶのもよいであろう。

図5の式は設計方程式として使える。VとIに特定の値を与えると、設計者は安全をみた管壁負荷とランプ消灯時のガス空間の長さ L_0 とを適当に選ぶ。すると4個の方程式からアーク長、水銀蒸気圧、管径とガスバラスト空間の常温時の封入圧とが決定される。

ランプを消灯したとき、アーク空間は冷却し、水銀の蒸気圧が低下する。水銀蒸気圧がガスバラスト空間の希ガス封入圧以下に低下したとき、離されていたふたつの水銀柱は一緒になり、両電極を短絡して次の点灯に備える。

この組合せによって、15～20 lm/Wの白熱電球に置き代えて、電源に直接点灯が可能な50～60 lm/Wの水銀ランプが得られる。

従来の水銀ランプと同じく蛍光体を塗布した外管に封入すれば、応用に充分な演色性を得ることができる。

2. 2光子カスケード蛍光体

A. 固体結晶蛍光体

現在ある蛍光ランプ用の蛍光体是水銀放電からのエネルギー4.86 eVおよび6.70 eVの紫外線を吸収し、量子効率0.8～0.95でエネルギー2～3 eVの光子（光子）を放射するものである。このように蛍光体は放電によって生じた紫外線を50%以下の変換効率で可視光に変換する。

3準位発光中心の一番上の準位に紫外線が吸収され、カスケード（階段）状に2個の光子を発光することは、エネルギー的に可能であり、この場合エネルギー効率が非常に改良される。

そのような発光中心は紫外線のエネルギー以上のバンドギャップをもった母体結晶の中にあることが必要であろう。また、すべての関係するエネルギー準位は伝導帯や価電子帯内での正孔や電子の遷移によるエネルギー損失を避けるために禁止帯の中に位置していることが必要であろう。

この観点から蛍光体が繰り返し研究されたが、1種類の結晶性蛍光体系だけが量子効率1以上の蛍光体として報告

されている。プラセオジウム（Pr）で活性化された希土類ふっ化物である²⁾。この系の中で一番良いものは、 $\text{YF}_3:\text{Pr}^{3+}$ であって、185 nm 紫外線の刺激により405 nm+610 nmまたは405 nm+705 nmの光子が全量子効率1.4でカスケード遷移により発光すると報告されている。しかしながら発光される光が最大視感度波長から遠く離れているため、405 nm—610 nm 発光で量子効率が例えば2.0であったとしても、効率は185 nm線の1 W当り、わずか103 lmであり、これはあまり興味のない数値である。そのうえ私が既に述べたような市場的インパクトを得るには254 nm 紫外線によるカスケード発光形蛍光体が必要である。しかも、ふっ化物蛍光体は一般に水銀との反応性があるため蛍光ランプで使うには適していない。

しかし最近の進歩で最後の問題は障害にならなくなった。米国特許4,585,673（1986・4・29登録）でSigai³⁾は個々の蛍光体粒子に酸化アルミナをコーティングする方法について述べている。米国特許4,797,594(1989・1・10登録)でSigaiとTaubnerは複写器用の重負荷蛍光ランプに、この方法を寿命特性の悪さで定評のあった Mn^{2+} 活性化オルソけい酸亜鉛蛍光体に応用し、CAT 蛍光体なみの光束維持特性を与えている。

これらの特許から酸化アルミニウム膜が、それが施されなければ起きるであろう化学反応または光分解から蛍光体結晶を保護していることが推測される。

この技術を延長すれば蛍光ランプ中の雰囲気中に弱い希土類ふっ化物を母体結晶とした2光子カスケード発光蛍光体にも適用することができよう。すると254 nm線で発光する結晶物質を見つける研究は、水銀—希ガス放電環境に強い物質に限定する必要はなくなる。

B. ガス蛍光物質

図6 水銀原子の3p準位から、2光子カスケード発光の起こるナトリウム原子のSおよびD準位への励起エネルギーの授受の説明図

図 7 励起水銀原子から励起エネルギーを取得してのナトリウム原子の蛍光スペクトル (Maya 博士の許可により文献 4 の図 1 から転載)

ガスおよび蒸気の蛍光発光の現象は別の可能性を提供している。Maya⁴⁾は水銀とナトリウムの蛍光混合蒸気を水銀 254 nm 線で刺激し量子効率 ~ 1.2 の発光を報告している。図 6 がその過程を示している。混合ガスに入射した 254 nm 線放射は水銀原子に吸収され、水銀原子は 3P_1 準位に励起される。励起された水銀原子は基底準位のナトリウム原子と衝突し、エネルギーをナトリウムの 4^2D や $6^2S_{1/2}$ 準位のような上位にある励起準位に渡し、568 nm + 589 nm スペクトル線や、515 nm + 589 nm スペクトル線のカスケード発光を行う。図 7 は Maya の報告によるスペクトル分布であり、589 nm 線の 20% くらいの強度で 568 nm 線と 515 nm 線が同じ程度の強さで発光している。この比率からすると 589 nm 線発光の 40% がカスケード発光によるものである。効率 100% と仮定すると前者の発光過程は 254 nm 線 1 W 当り 518 lm を生じ、後者の発光過程は 254 nm 線 1 W 当り 432 lm を生じる。これらの二つの発光過程が同じ割合で起きるとすると、平均して 254 nm 線 1 W 当り 475 lm となる。これは非常に興味のある数値である。Maya は蛍光ガスを入れる容器として、比較的直径の

図 8 Na—Hg アマルガムの異なる Na モル比における最冷点温度と全ナトリウム出力の関係 (Maya 博士の許可により文献 4 の図 2 より転載)

図 9 Na—Hg アマルガムの Na モル比と、そのモル比における Na 蛍光発光の最高全量子効率 (Maya 博士の許可により文献 4 の図 3 より転載)

小さい多結晶アルミナ管を使用したため、254 nm 共鳴線を完全に吸収するため比較的高い水銀分圧を必要とした。図 8 は最冷点温度と蛍光発光強度の関係を示し、図 9 は Hg—Na アマルガム中の Na モル比と総発光光子数の関係を示している。

Maya は量子効率をもっと 2.0 に近づけられなかった理由として励起水銀分子 Hg_2^* の形成を挙げている——励起水銀分子はナトリウム原子を 3P 準位に励起し、589 nm 線を発光させる。

励起水銀分子の形成は水銀密度に依存するから、望ましくない交換過程は、もっと低い水銀蒸気圧で動作させることにより避けることができることに触れておきたい。より低い蒸気圧で完全に入射紫外線を吸収するためには蛍光蒸気の厚さが大きい必要がある。このことは管壁からある程度、離れた位置に励起水銀原子を生成し、したがって拡散損失が減少するというメリットがある。拡散損失は吸収ガ

図 10 Hg^* —Na 混合ガスと類似の Hg^* —Li 混合ガスにおける予想エネルギー授受の説明図

スに数 Torr の希ガスを導入することにより、さらに減らすことができよう (Maya は彼の用いた水銀蒸気圧の高い小径の管でバッファガスには特にマイナス効果はないことを見出している)。ナトリウムカスケードにおける後段の発光は実際には共鳴線であるため、ナトリウム蒸気密度は共鳴線の損失を防ぐため相応に減らさなければならない。ナトリウム蒸気圧が低いと、水銀のナトリウムに対する励起周波数も低下する。しかし希ガスが存在すれば拡散損失が減少し、変換効率を高く維持できる。

水銀-リチウム混合ガスも同様に機能するはずである。対応するカスケードを図 10 に示す。100% 変換の効率は 497 nm + 671 nm 線の場合で 254 nm 線 1 W 当り 105 lm, および 460 nm 線 + 671 nm 線の場合で 254 nm 線 1 W 当り 31 lm である。両発光が同じ割合で起きるとすると 254 nm 線 1 W 当り 68 lm となる。このように Hg-Li 混合ガスは、それ自身はあまり興味が無い。水銀、ナトリウムおよびリチウムの混合は色改善にちょうど必要なリチウム量を加えることにより、もっとも好ましい特性を得ることができる。80%Na+20%Li では 0.8 (475 lm/W) + 0.2 (681 m/W) = 393 lm/254 nm 線 W, または 254 nm の励起効率を 55% として 216 lm/W のランプ効率を得ることになる。その発光は深い青色, 青緑色, 黄緑色, 黄色および赤色の光を含むことになる。これは、いかなる蛍光ランプと比較しても 2 倍以上の効率である。

実際, Maya の結果は高圧水銀ランプやメタルハライド

ランプの広範囲の紫外線を従来の蛍光ランプよりも高い量子効率で有用な可視光に変換する蛍光物質として興味がある。Maya は 307.5 nm までの励起波長は水銀分子 Hg_2 に効果的に吸収され、カスケード発光は伴わない Na 589 nm 線の発光を得ると報告している。さらにナトリウム蒸気自身も、図 11 に示すように共鳴線 286 nm, 285.3 nm などにより紫外線を吸収し、 n^2P 準位に励起される。希ガスとの衝突によって失ったエネルギーも n^2S や n^2D への励起に使われ、 3^2P 準位へ発光遷移し、589 nm のカスケード発光を生じることになる。このように水銀を含む HID ランプの 254 nm から 310 nm までの多くの発光帯は、このようなガス状蛍光物質によって効果的に可視光に変換できるように思われる。

まったく類似の励起構造をもち、青色放射から赤外放射への高い量子変換効率をもった同様の過程がセシウム-希ガス混合ガスで知られている⁵⁾。その過程が、いわゆる“ARFORM”受信器 (Atomic Resonance Filter Optical Receiver Module) の基礎をなしているものである。

3. 光貯蔵物質“エレクトロフォスファレッセンス (Electrophosphorescence)”

A. 結晶性物質

次の可能性を考えてみよう。燐光性物質が昼光にさらされ、発光中心が基底準位への遷移が許されない、いわゆる準安定なトラップ準位へ励起されたとしよう。そこで物質を屋内に取り込み、いまはまだ触れないが何らかの手段で発光中心がトラップされた状態から基底準位への発光遷移が可能な準位へ移され、その結果、発光が起きるとする。

発光のエネルギーは昼光から吸収されたエネルギーに由来している。必要に応じて発光させるために供給されるべきエネルギーは輸送のエネルギーと、トラップ準位から発光可能な準位へ移すための、いわばトリガー用エネルギーだけである。このエネルギーは発光自身のエネルギーより小さくすることが原理的に可能である。このようなシステムは昼光からエネルギーを供給されるため効率は 100% 以上になりうる。屋外で得られる昼光のエネルギーは充分に多いため、貯蔵と発光間の変換効率は本質的には効率に無関係である。昼光からの変換効率は非常に小さいかもしれないが、電気的な効率は大きくなりうる。

このように、このシステムは基本的には現在のいかなる光源をも越える lm/ 電気入力、の効率をもつことができるものである。

このような動作をするシステムは既に知られている。“熱ルミネッセンス発光法”が実際の蛍光体のトラップのエネルギー分布を測定するために用いられている。低温度での紫外線照射により発光中心が励起されるが、電子がトラップされるため基底状態に戻ることができない。一定の割合で温度を上げると電子が解放され、励起された発光中心と再結合し、光を放出して基底状態に戻る。

赤外線刺激で発光する蛍光体も既に知られている。室温

図 11 セシウム原子におけるプロセスの類似現象として考えられる 268 nm および 285 nm 放射の吸収に伴うナトリウムの 2 光子カスケード (文献 5)

図 12 屋光から吸収した放射エネルギーを、必要に応じて赤外線刺激により取り出せる光貯蔵の説明図

では電子が解放されないような深いトラップ (~ 1 eV) をもった蛍光体が紫外線照射を受け、励起され、トラップが満たされるとする。数時間くらい後に、その蛍光体に赤外線を照射することにより、トラップから電子が解放され、発光する。

図 12 に概要を示すような場合を考えてみよう。0.7 eV の深さのトラップをもった蛍光体が屋光の UV 成分によって励起され、電子がトラップされ、発光中心は励起状態のままになっている。発光ダイオードの 0.7 eV の赤外線を準安定準位に励起された蛍光体に照射することにより、2.5 eV の平均エネルギーをもった蛍光放射が得られる。発光ダイオードの発光の量子効率を 80%，刺激過程の効率を 80%，0.7 eV の赤外線を集光し、蛍光体の表面に当たる幾何学的な効率を 50% と仮定すると、2.5 eV の可視フォトン 1 個を放出させるに必要な発光ダイオードのエネルギー消費は $0.7 \text{ eV} / (0.8 \times 0.8 \times 0.5) = 2.19 \text{ eV}$ となる。従って効率は 1.14 になる。もし蛍光発光のスペクトルが広帯域形であり、例えば 250 lm/W の視感効率とすると、システムの効率は $250 \times 1.15 = 285 \text{ lm/発光ダイオード入力ワット}$ となる。現在の光源が 285 lm/W には遙かに及ばないことに触れる必要はないであろう。

1000 lm の光を 1 時間発光させるために、どのくらいの蛍光体が必要であろうか？

屋光の近紫外線によって励起しうる典型的な ZnS を考えてみよう。これは分子量 97、密度 7.14 g/cm^3 で 0.0736 モル/cm^3 、Zn 原子数密度 $4.43 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ である。高密度活性化蛍光体では多分 1%，すなわち $4.43 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の活性化物質を入れることができるであろう。2.5 eV の光で

図 13 屋光により蛍光物質を照射し、必要な時まで貯蔵し、必要に応じて発光させる照明装置の構成例

は、これは 177 ジュール/cm^3 のエネルギー貯蔵を意味する。

視感効率 250 lm/W の光 1000 lm は放射 4 W となり、1000 lm を得るためには 1 秒間に 0.0226 cm^3 、1 時間では 81 cm^3 の蛍光体を赤外線照射しなければならない。蛍光体が厚さ 0.01 cm、幅 10 cm のリボン状に形成されているとすると 810 cm/時間、すなわち約 2.3 mm/秒の速さで赤外線照射装置の下を動かさなければならない。考えられるシステムを図 13 に示す。

エネルギー貯蔵量の仮定が 10 倍、楽観的すぎるとしても、事情は特に変わらず、単に輸送費がわずかに増えるだけである。しかし、 1.77 ジュール/cm^3 のエネルギー貯蔵量が達成しうる最大値だったとしたら、リボンの移動速度を 230 mm/秒にする必要があり、これは、ちょっと大きすぎる蛍光体量を必要とし、輸送のための電気エネルギーも 4 W 以上が必要になろう。その場合はシステムの効率もかなり低下することになる。

B. 光生物学

自然のプロセスを真似た人工分子による光合成の知識の最近の進歩により、そのような分子が屋光からエネルギーを受けとり、必要なときに蛍光あるいは化学発光の刺激剤としてエネルギーを放出することができる長寿命のエネルギー貯蔵物質になりうるように思われる。

図 14 屋光のエネルギーを吸収し、準安定準位に貯えるカロテノイド—ボーフィリン—キノン 3 連対 (文献 6 を参照)

図 15 カロチン-ポーフリン-キノ-キノ 4 連対 (文献 6 を参照)

図 16 カロテノイド-ポーフリン-キノ 3 連対における光エネルギーの貯蔵と必要時の放出に対する電位効果の予想図

図 14 はカロテノイド-ポーフリン-キノ (carotenoid-porphyrin-quinone) “C-P-Q 3 連対 (triad)” として提案されているエネルギー構造の図であり、これは溶液中では C を一端とし P が真中で Q をもう一端とする直線となっていると報告されている。光合成プロセスはカロテノイドにおける光吸収(1)、ポーフリンへの電子転移(2)と、そこでの再結合(3)か、さらにキノンへの電子転移(4)と

されている。C⁺-P-Q⁻ の構造は準安定であり、蛍光を発して基底状態に移ることができない。これはカロテノイドの励起状態よりも 1000 倍も長い寿命をもち、半分以上はこの状態に移ると言われている。電荷が分かれていると、そのエネルギーは光合成系において化学反応を引き起こさせることができる。

図 15 のような、もっと複雑な系は電子が 30 Å もの長距離を転移するため、より自然の反応を模していると言える。電荷が引き離された状態の寿命が、初めの励起された準位の寿命より格段に長いと言っても、溶液中の分子では数ミリ秒以下にすぎない。多くの移動しうる C⁺-P-Q⁻ 分極が溶液中にあるとき、それらは頭と尾が電気的に引き合い、近くの負電荷をもったキノンと陽電荷をもったカロテノイドの間で、電子転移を中性化する機会をもつと想像される。

私には、そのような直線状の分極分子は透明な導電性基板上に、基板側に C をもってきた形状で並べた構造のラングミュア-プロジット膜を形成できると思われる。図 16 A に示すように Q 端は電気的な絶縁材で保護し、その外側に対向電極を付けることができよう。もし、この対向電極に数 V の正電圧を印加して、光を照射すると、C⁺-P-Q⁻ 分極のエネルギー準位は図 16 B のようになる。

この構成では転移した電子の再結合は起こりえず、エネルギーは無期限に貯えられているであろう。

エネルギーを解放するには電圧を逆にすればよく、すると図 16 C のようなエネルギー構造となり、電子は Q⁻ から C⁺ へ逆方向に移動し、光を放出して基底状態に戻るようになる。

このシステムに含まれる電気エネルギーは励起過程での分極用エネルギー (これは放出過程では取り戻せるものである) と貯蔵時における DC 電荷の漏れによるものである。このようなシステムの電気的な効率是非常に高くでき、電気的な絶縁性能と必要な貯蔵期間に依存する。この場合も昼光は無尽蔵にあるため、電荷分離状態をつくり出すための量子効率は実際上の電気的な効率には無関係である。感光作用をもった分子が長さ 30 Å、直径 10 Å で体積 2356 Å³ とすると、1 分子当り 2.0 eV のエネルギー貯蔵は 1 cm³ 当り 136 ジュールの貯蔵量となり、興味のある値となる。

単位体積当りのエネルギー貯蔵量は高いが、このような層の単位面積当りのエネルギー貯蔵量は 40 μJ/cm² にすぎないことは知っておくべきである。

従って単位面積当りに十分な貯蔵量を達成するためには光貯蔵分子と絶縁層の多層化が必要である。(次号に続く)

(受付 1990 年 9 月 20 日)