

日本化学会研究会
「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 第10号
(2016年1月)

1. 巻頭言
「小学校での英語教育」
鹿児島大学 金子 芳郎
2. レビュー
「光エネルギー変換と半導体ナノシート」
九州大学 伊田進太郎
6. トピック
「フォトクロミック分子を金属表面に乗せると？」
物質・材料研究機構 清水智子
9. 特別企画：はばたけ若手！
「博士論文紹介：粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物の二光子吸収効率の異常増強」
山口大学 鈴木康孝
13. 研究室紹介
「首都大学東京 大学院都市環境科学研究科
分子応用化学域 高木研究室」
首都大学東京 高木慎介
16. 会告
18. 編集後記

■ 巻頭言 ■

小学校での英語教育

鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系、金子 芳郎

鹿児島在住の筆者は、学会等の出張のたびに飛行機を利用している。JRの駅に比べると空港はきれいで、機内も快適な空間である。まじめな研究者にとっては仕事はかどる空間かもしれない。しかし、あまりまじめでない！？筆者は、よっぽど仕事が追い込まれていない限り、この移動の時間に研究とは関係のない本を読むようにしている。最近読んだ本の中で藤原正彦氏著の「国家の品格」¹⁾にたいへん感銘を受けた。

この本の中で藤原氏は「小学校での英語教育」について問題を呈している。小学校で英語教育が必要という結論に至ったのは、グローバル化に対応できる人材育成のためには「小学校で（初等教育から）英語を教わる→大人になって英語がうまく話せるようになる→国際人になる」という論理からであろう。しかし、藤原氏は、初等教育では英語に時間を費やすよりも国語や日本の歴史、伝統文化を教え込むことが重要で、これが国際人をつくるための最も良い方法だと述べている。つまり「表現する手段よりも表現する内容を整える方が重要」で、たどたどしい英語でも内容が豊富で面白く、相手にとって有意義であれば良い。最悪なのは「内容ナシ英語ペラペラ」であると。

最近筆者は、本学理工学研究科の「グローバル人材育成支援室」の仕事に携わることになり、先日海外研修プログラムを終えた修士課程学生の研修発表会を聴講させてもらった。3ヶ月間の海外での研修は、語学学校での英語研修から始まり、カリフォルニア州にある大学・企業でのインターンシップなど、たいへん充実した内容であった。この研修のために、参加した学生さんはもちろんのこと、この研修プログラムの準備に携わった先生方・スタッフの方々のご尽力に敬意を表したいし、この海外研修は大成功であった。しかし、筆者は多少の違和感を感じた。これは参加した学生が修士課程の1年生が主体であったためであると思う（就職活動の時期と重なり、修士課程2年生の参加は難しかったようである…）。本来、修士課程1年の学生は、自分の専門分野のスキルを磨く時期であり、我々の専門である材料合成化学の分野においては、この時期に徹底して合成や構造解析の基礎を磨く、さらにネガティブデータから次の一手を考えるための論理的思考力を養うなどやるべきことが山ほどあり、この大事な時期に3ヶ月間も研究から離れるのはかなりのリスクを負う（前述の「表現する内容を整える」ことが遅れてしまう）ように思えた。グローバル化が進む現在、特に我々の化学分野においては、英語教育が重要であるのは誰もが疑いようのない事実である。しかし、その時期にやるべきことの優先順位を適切に判断すべきである。

「国家の品格」でも述べられているように、限られた時間しかない小学校では国語や日本の歴史、伝統文化をしっかりと学ぶべきだと筆者も考えており、さらに将来研究開発の分野で活躍するためには、小学校で直感力や創造力を養うためのもの作り（図画・工作等）にもっと時間をかけるべきである（優先順位の問題であり、余裕があれば英語を学べば良い）。これらの教養や経験が将来外国人との交流の際に役立つ（会話のネタになる）であろう。このような英語教育に関する問題に対して結論を出すのは難しいが、筆者自身は中学校から英語教育の義務化は十分であると考えている。中学・高校・大学（学部）で10年間も勉強できるわけなのだから。ここまで好き勝手に書かせていただいたが、決して筆者は英語が得意なわけではなく、現在も英語に関して非常に苦労している。しかし、これは小学校で英語を習わなかったからではなく、中学・高校・大学の10年間に英語の勉強をさぼってしまったからであるのは間違いない…。

参考文献

1) 藤原正彦著、「国家の品格」、新潮社（2005）。

著者紹介

金子 芳郎（かねこ よしろう）

鹿児島大学 学術研究院理工学域工学系・准教授

略歴：1996年3月 山形大学工学部物質工学科卒業、1998年3月 山形大学大学院工学研究科博士前期課程物質工学専攻修了、2001年3月 山形大学大学院理工学研究科博士後期課程物質生産工学専攻修了（博士（工学）の学位取得）、2001年4月～2002年3月 山形大学工学部機能高分子工学科教務補佐員、2002年4月～2004年11月 物質・材料研究機構外来研究員（JST重点研究支援協力員）、2004年12月～2010年3月 鹿児島大学大学院理工学研究科助手/助教、2010年4月～2015年3月 鹿児島大学大学院理工学研究科准教授、2015年4月～現在 鹿児島大学学術研究院理工学域工学系准教授
現在の研究分野/テーマ：高分子合成、材料合成化学 / 構造制御されたシルセスキオキサンとの合成・機能化・ハイブリッド化、単一構造環状シロキサンとの合成・超分子構築など



■レビュー■

光エネルギー変換と半導体ナノシート

九州大学大学院工学研究院、伊田進太郎

1. はじめに

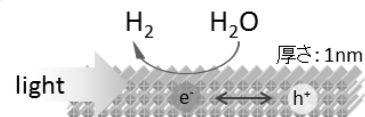
太陽光エネルギーを利用した水からの水素製造は究極の再生可能エネルギー製造技術と言える。このような試みには、太陽電池で発電してその電力で水を電気分解する方法や、半導体電極を用いて水の理論分解電圧以下で光電気化学的に水を還元する方法、半導体粒子の光触媒作用を用いた水分解などが検討されている¹⁻²⁾。それぞれの方法に長所・短所があるが、例えば、水分解光触媒の課題の一つとして、現状ではエネルギー変換効率が低いことが挙げられる。変換効率を低下させている原因の多くは、光励起によって生成した電子・正孔の再結合と言われている。通常の半導体粒子にバンドギャップ以上の光が照射されると、粒子内部で光励起した電子・正孔が生成する。これらのキャリアが水分子と反応するためには、粒子表面まで移動する必要があるが、その移動過程で欠陥等があると補足され熱や光となりそのエネルギーを失ってしまう。そのため、光触媒に用いる半導体材料としては、結晶性が高く、キャリアが直ちに表面まで到達できるような構造を持つような材料が候補として考えられる。二次元構造を持つナノシートはこのような材料として相応しい特徴を持っていると考えられる³⁻⁵⁾。結晶性が良く、励起した電子や正孔が直ちに表面に辿りつける他の構造体としては、ナノ結晶が考えら

れるが、太陽光を利用した光エネルギー変換反応では、単位面積当たりに降り注ぐ光子の数が十分でないため、ナノ粒子では、水の光酸化反応（4電子反応）などの多電子が関与する反応は難しいと予想される。例えば、1nmのナノ粒子では4個の光子と衝突するのに理論的には数マイクロ秒を必要とするが、励起したキャリアの寿命は一般的にそれよりも短いため、ナノ粒子では反応に必要な光励起したキャリアの数を準備できない。一方、本稿で紹介する四方の大きさが数マイクロメートルのナノシートは、単位時間当たりに数多くの光子と衝突でき、かつ、光励起した電子や正孔が表面に移動するまでの距離が短いため多電子反応が関与する光反応には理想的な構造であると言える(図1a, 1b)。また、光触媒の活性を向上させるには助触媒を触媒表面上に担持する必要があるが、この担持方法によっても触媒活性は大きな影響を受ける。これは、助触媒が水分解をする活性サイトとして働き、電荷分離等を促進していると考えられている。その他、触媒活性を向上させる別のアプローチとしては、触媒内のキャリア濃度をドーブにより制御する方法や光触媒内に可視光に吸収を持つ遷移金属をドーブする方法が報告されている。しかし、これらの遷移金属のドーバントは一般的に助触媒として働かない。これは、ドーブされた遷移金属の多くは表面近傍に存在しておらず、触媒内部に存在しているため、水と接触する機会が確率的に殆ど無いためである。一方、ナノシートはその薄さから構成原子の多くは表面近傍に存在していることから、遷移金属ドーバントが水素生成の助触媒として働く⁵⁻⁶⁾(図1c)。このようなナノシートを用いて光触媒を設計したり、その反応機構を考察したりする場合、ナノシート単層（1枚）のバンド構造（伝導帯や価電子帯の位置など）が重要になってくる。しかしながら、ナノシート1枚のバンド構造については報告が無いものが多く、バンドギャップと出発となる層状体のバンド構造から予測する場合が多い。そのため本稿ではこれまで報告がなされたナノシート構造を持つ物質のバンド構造についていくつか紹介する。また、最近、n型半導体特性やp型半導体特性を持つナノシートの合成が可能になってきている。そこで、本稿ではp型半導体特性を示すナノシートやナノシートpn接合の光エネルギー変換特性について紹介する。

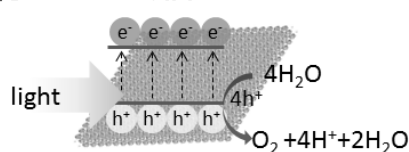
2. ナノシートのバンド構造

層状酸化物の剥離によって得られるナノシートのバンド構造は電気化学的手法とナノシートの光吸収特性などの光学物性の測定を組み合わせられて求られている。例えば、チタン系の層状酸化物 ($\text{H}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) をナノシート ($\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$) に剥離するとバンドギャップが3.24eVから3.8eVに増大し、ナノシートの伝導帯は-1.27 V vs. Ag/Ag⁺、価電子帯は+2.53V vs. Ag/Ag⁺になると報告されている⁷⁾。剥離反応によりバンドギャップが増大しているが、この現象は層状体の剥離においてよ

a) 光励起で生じたキャリアの移動距離が短い。



b) 多くの光子と衝突することができる。



c) ドーバントが助触媒として機能する。

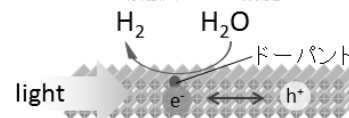


図1 ナノシート光触媒の利点。

く見られる現象であり、量子サイズ効果によるものと考察されている。そのため、層状体をナノシートに剥離すると量子サイズ効果が起こると思われがちだが、材料系によっては剥離反応に伴うバンドギャップの増大が観察されない系があるので注意する必要がある。例えば、層状構造を持つ $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ とその剥離反応で得られる $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートのバンドギャップは 3.5eV 程度であり、チタニアナノシートのような大きなバンドギャップの増大は観察されない。量子サイズ効果は生成する励起子のボーア半径や材料の厚み等に関係するため、単純にナノシートに剥離したからといって量子効果が発現するわけではな

Table 1. ナノシートもしくはナノプレートのバンド構造

Nanosheet or nanoplate	Conduction band position [V] vs NHE	Valence band position [V] vs NHE	Bandgap [eV]	Ref.
$\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4^{0.36-}$ nanosheet	-0.78	+3.02	3.80	[7]
Nb_3O_8^- nanosheet	-0.83	+2.75	3.58	[7]
$\text{Ti}_3\text{NbO}_{14}^{3-}$ nanosheet	-0.80	+2.73	3.53	[7]
$\text{Ti}_2\text{NbO}_7^-$ nanosheet	-0.81	+2.83	3.64	[7]
TiNbO_5^- nanosheet	-0.84	+2.84	3.68	[7]
$\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}^-$ nanosheet	-0.63	+2.81	3.44	[7]
WO_3 nanosheet	+0.23	+3.13	2.90	[8]
C_3N_4 nanosheet	-	-	2.97-2.79	[9-10]
MoS_2 nanosheet	-0.12	+1.78	1.90	[11]
SnS	0.00	+1.3	1.3	[12]
$\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$	-0.91	+1.80	2.71	[13]
BiOCl	-0.81	+2.53	3.34	[14]

いのであろう。その他のナノシートとしては、 MoS_2 や C_3N_4 ナノシートがある。これらのナノシートは化学的な剥離だけではなく、超音波処理等による機械的な剥離方法が検討されている。Table 1にこれらのナノシートもしくはナノシート状構造を持つ物質のバンド構造をまとめておく。 C_3N_4 ナノシートのバンド構造については複数のグループから異なる値が報告されているため注意する必要がある。酸化物以外としては MoS_2 、SnS などの硫化物ナノシート、 BiOCl ナノプレートなどのオキシハライドシートのバンド構造も報告されている。但し、これらのナノシートは直接合成もしくは、水熱合成等で作製されており、厚さが完全に均一でない。

3. p型半導体ナノシート

p型半導体特性を示すナノシートの報告はこれまで少なかったが、近年、 MoS_2 ナノシート¹¹⁾、 NiO ナノシート¹⁵⁾、 Sb_2Te_3 シート (18-20nm)¹⁶⁾、 GeSe シート (厚さ5-100nm)¹⁷⁾、 BiOCl シート (80nm)¹⁴⁾ などp型半導体特性を示す多くのナノシートが報告されている。しかしながら、化学的な剥離を経由した合成方法は少なく、直接合成が多いため、5-100nmの厚さを持つものが多い。本稿では我々が開発したp型半導体特性を示す厚さ0.3nmの NiO ナノシートについて紹介する¹⁵⁾。 NiO ナノシートは水酸化ニッケルナノシートの熱処理によって得ることができる。水酸化ニッケルナノシートは層状水酸化ニッケルの剥離によって作製することができる¹⁸⁾。図2a, 2bに NiO ナノシート単層膜のAFM像と高さ断面プロファイルを示す。AFM測定により見積もられた NiO ナノシートの高さは0.3-0.4nmであり、熱処理後もナノシート形状を維持していることが分かる。図2cに $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$ ナノシート分散溶液を遠心分離して得られたナノシート沈殿物を 400°C 1時間空气中で焼成した後の粉末のXRDパターンを示す。すべてのピークが NiO に帰属され、焼成により $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ナノシートから NiO が生成することが分かる。図2cに $\text{Ni}(\text{OH})_{2-x}$ ナノシート積層膜($n=1, 3, 5, 7$)の 400°C 1時間大気中で焼成後のXRDパターンも示しておく。ナノシート沈殿物を熱処理した場合と異なり、回折ピークは 37° のみに現われた。これは、 NiO の(111)面ピークに対応する。つまり、生成した NiO ナノシート膜は(111)方向に配向していることがわかる。(111)回折の面間隔は0.24nmであり、AFMによって観察された膜厚(0.3-0.4nm)と大体一致した(図2b)。また、作製した NiO ナノシートはp型半導体に典型的な光カソード電流を示し、光電流値はナノシートの積層数

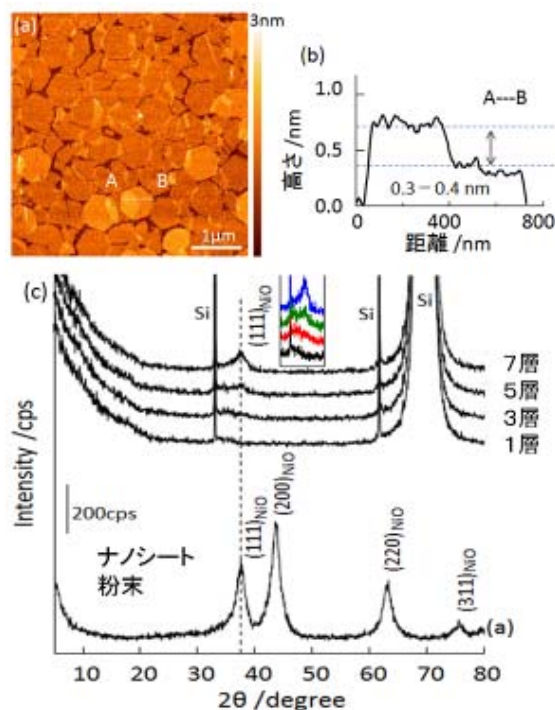


図2 (a) NiO ナノシートのAFM像、(b) 断面プロファイル、(c) NiO ナノシートのXRDパターン。

と共におよそ線形的に増加した。NiOナノシート膜をカソード、RuO₂をアノードとして、0.1 M Na₂SO₄電解液中、外部電圧1.0Vで水の光電気分解を実施したところ、水素と酸素の発生を確認している。

4. ナノシートpn接合

pn接合は太陽電池や発光デバイスなどの電子デバイスにおいてその利用が先行しているが、最近では触媒などの化学反応が関与する分野にもその利用が広がりつつある¹⁹⁻²⁰。接合部付近では電位勾配が形成されているため、光吸収により生成した電子と正孔は電位勾配を駆動力として、正孔はp型半導体側、電子はn型半導体側に移動する(図3a)。実際、p型とn型半導体を接合した触媒は、未接合の粒子に比べて触媒活性が向上するという報告が多く存在する。しかしながら、粒子同士の接合は原子レベルで平滑な表面同士の接合でないため、その接合界面の位置は曖昧であり、さらに粒子最表面はアモルファス層が形成されやすく界面付近での結晶性の低下が予想される(図3b)。このような界面では、接合付近に空乏層が形成されているか疑問な点もあり、触媒活性の向上が、接合に由来するものなのかよくわかっていない。また、ナノ半導体を光エネルギー変換に用いる場合、ナノ粒子を接合させても、空乏層を形成するための空間的スペースが無く、接合間で電荷分離をもたらす十分な電位勾配が形成されないため、ナノレベルのpn接合は光エネルギー変換素子として利用できないという指摘もなされている。このような課題に対して、p-MoS₂/n-type Nドープ reduced graphene oxide(n-rGO)¹⁹やp-NiO/n-Ca₂Nb₃O₁₀²⁰などのナノシートpn接合が報告されている(図3c)。p-type MoS₂/n-type n-rGO接合は、5-20nmのMoS₂シートをn-rGOナノシート上に堆積した構造を持つ。このようなナノシートpn接合を作製することで紫外から近赤外までの波長で光触媒の水素生成が向上する。この光触媒活性の向上はpn接合による電荷分離の向上と再結合の抑制が達成できたためと考えられている。p-NiO/n-Ca₂Nb₃O₁₀接合は、p型-NiOシートとn型-Ca₂Nb₃O₁₀シートを接合した構造を持ち、その厚さ約2nmである。p-NiO/n-Ca₂Nb₃O₁₀接合表面にはpn接合に基づく電位勾配が形成されており、その電位勾配に基づいて光エネルギー変換反応である光酸化・還元反応のサイトが明確に分離される²⁰。以下その内容について具体的に紹介する。

p-NiO/n-Ca₂Nb₃O₁₀接合は水酸化ニッケルナノシートとCa₂Nb₃O₁₀(CNO)ナノシートをラングミュアプロジェクト(LB)法を用いて接合した後、400℃程度で熱処理することで作製できる。この熱処理により、水酸化ニッケルナノシートが酸化ニッケルに変化する。図4a、4bはNiOシートとCNOを積層させて作製したpn接合のモデル構造とAFM像である。六角形のシートはNiOシートであり、多角形のシートはCNOシートである。シートの形状が異なるために、プローブ顕微鏡による観察でもp型とn型シートを区別することができる。作製したpn接合部の高さは約2 nm程度であり、非常に薄いpn接合が形成できていることがわかる。ナノシート接合表面に電位勾配が形成されているかの評価はケルビンフォースプローブ顕微鏡(KPFM)が用いられている。KPFM測定では表面電位(フェルミ準位)の位置を相対的に評価することができる。例えばn型とp型半導体を接合させた場合、両者のフェルミ準位を一致させようと半導体内の動けるキャリアが動く。これにより接合部では動けないキャリアが残り空乏層が形成され、接合部に電位勾配が形成される。そのため、pn接合が形成されると、n型半導体側のフェルミ準位は接合前に比べて深くなり、p型半導体側では浅くなる。つまり、表面電位の変化を観察することで接合部に

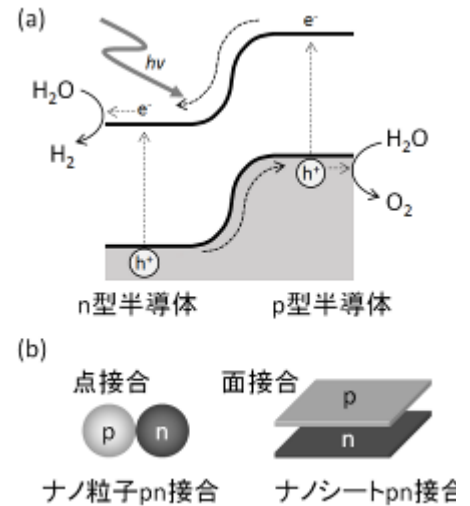


図3 (a) pn接合型光触媒上での反応モデル, (b)ナノ粒子によるpn接合のモデル, (c)ナノシートによるpn接合のモデル。

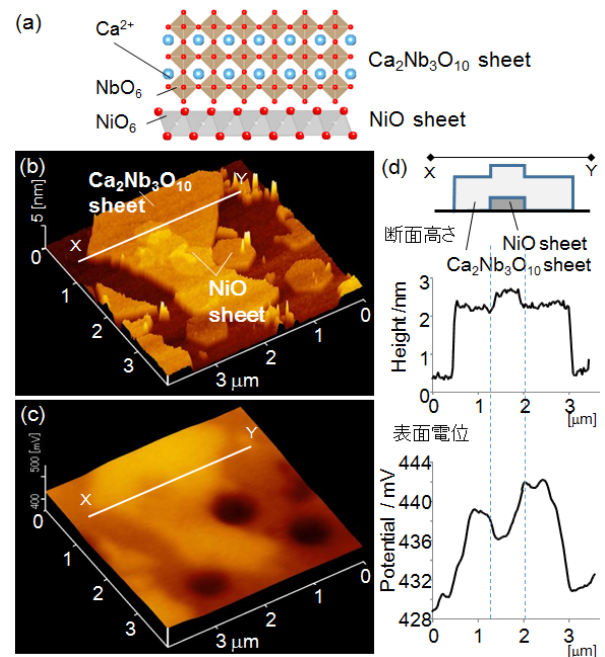


図4 (a) n-CNO/p-NiOナノシートpn接合のモデル構造, (b) n-CNO/p-NiOナノシートpn接合部のAFM像, (c) n-CNO/p-NiOナノシートpn接合部のKPFM像(表面はCNOシート下層がNiOシート), (d)AFM, KPFM像内のX-Y間の高さ・電位プロファイル。

電位勾配が形成されているかどうかを判断することができる。図4cはCNO/NiOナノシートnp接合のKPFM像を示している。この像において、六角形のNiOシートの上にCNOシートが覆いかぶさるように作製している。測定表面はすべてn型のCNOシートであるにもかかわらず、下地にp型-NiOシートがあるところは表面電位が低下している。これは、接合箇所では $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ のキャリアの一部がNiO側に移動することにより表面電位が変化し、接合部に電位勾配が形成されていることを示している。つまり、非常に薄い接合でも接合部には電位勾配が形成され、pn接合として動作することを意味している。次に、電位勾配により光エネルギー変換反応の酸化と還元サイトが分離されるかどうかは光堆積法を用いて確認した。この評価は Ag^+ や Mn^{2+} などを含む水溶液中に目的のサンプルを浸漬し、光を照射することで実施した。この反応では、 Ag^+ は光生成した電子によって還元され金属の銀として電子が出てきた箇所に堆積し、 Mn^{2+} は光生成した正孔によって酸化され MnO_x として正孔が出てきた箇所に堆積する。また、この実験では、ナノシート表面への各金属イオンの吸着の効果を同じにするため、表面の第一層にCNOシート、第二層目にNiOシートが位置するnp接合を作製した。このサンプルではNiOと接合していないCNO表面とNiOと接合しているCNO表面が存在する。反応面はすべてCNO表面であり、結晶面や組成はすべて同じであるとみなせるため、金属イオンの吸着効果はどれも同じであると考えられる。実際、 Ag^+ と Mn^{2+} が存在する水溶液中にCNO/NiO接合体を入れて紫外線を照射すると、 Ag （光還元サイト）はNiOと接合していないCNO上に析出し、 MnO_x （光酸化サイト）は下層にNiOがあるCNO上に優先して析出した。このような光堆積が起こる位置は接合によって生じた電位勾配と対応している。このような結果は、非常に薄いpn接合表面が光エネルギー変換素子として機能することを示唆していると考えている。

5. 最後に

今後、半導体ナノシートの研究はナノシートならではの物性やその特徴を活かした材料開発が重要になってくると思っている。二次元ナノシートの研究が今後さらに発展していくことを期待している。

参考文献

- 1) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
- 2) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 3) Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **14**, 4390 (2002).
- 4) R. Abe, K. Shinohara, A. Tanaka, M. Hara, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.*, **9**, 2179 (1997).
- 5) S. Ida, T. Ishihara, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2533 (2014).
- 6) Y. Okamoto, S. Ida, J. Hyodo, H. Hagiwara, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18034 (2011).
- 7) K. Akatsuka, G. Takanashi, Y. Ebina, M.A. Haga, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 12426 (2012).
- 8) M.R. Waller, T.K. Townsend, J. Zhao, E.M. Sabio, R.L. Chamousis, N.D. Browning, F.E. Osterloh, *Chem. Mater.*, **24**, 698 (2012).
- 9) Q. Lin, L. Li, S. Liang, M. Liu, J. Bi, L. Wu, *Appl. Catal. B: Environ.*, **163**, 135 (2015).
- 10) P. Niu, Y. Yang, J.C. Yu, G. Liu, H.M. Cheng, *Chem. Commun.*, **50**, 10837 (2014).
- 11) F. Wang, T.A. Shifa, X. Zhan, Y. Huang, K. Liu, Z. Cheng, C. Jiang, J. He, *Nanoscale*, **7**, 19764 (2015).
- 12) S. Hori, T. Suzuki, T. Suzuki, S. Nonomura, *J. J. Appl. Phys.*, **53**, (2014).
- 13) X. Jin, L. Ye, H. Wang, Y. Su, H. Xie, Z. Zhong, H. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **165**, 668 (2015).
- 14) F. Meng, J. Li, S. K. Cushing, M. Zhi, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10286 (2013).
- 15) S. Ida, A. Takashiba, T. Ishihara, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23357 (2013).
- 16) S. Sun, J. Peng, R. Jin, S. Song, P. Zhu, Y. Xing, *J. Alloys Compd.* **558**, 6 (2013).
- 17) D.D. Vaughn II, R.J. Patel, M.A. Hickner, R.E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15170 (2010).
- 18) S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14038 (2008).
- 19) F. Meng, J. Li, S. K. Cushing, M. Zhi, N. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10286 (2013).
- 20) S. Ida, A. Takashiba, S. Koga, H. Hagiwara, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1872 (2014).

著者紹介

伊田 進太郎 (いだ しんたろう)

九州大学・准教授

略歴：2004年3月熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了，2005年6月より熊本大学大学院自然科学研究科・助教，2010年1月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学/ナノシートを基材に用いた機能性材料の開発



■トピック■

フォトクロミック分子を金属表面に乗せると？

物質・材料研究機構、清水智子

1. はじめに

有機物質を用いたデバイスには、すでに実用化されている有機EL（エレクトロルミネッセンス）のほか、電界効果トランジスタや太陽電池などがあり、研究が精力的に進められている。しかし、有機物質を用いたメモリーについては、まだ実用化への道筋は立っておらず研究発展途上と言えるだろう。数ナノメートルサイズの分子1個が1ビットとして機能すれば、1平方インチあたり1テラビット（1Tb/in²）以上の高密度のメモリーを実現できる可能性を秘めている。ただ、無機物質による開発も飛躍的に進んでいる現実を考えると、有機メモリーに対する期待はそれほど無いかもしれない。それでもスイッチング機能を持った分子、特に光を当てると2つの状態を行き来できるフォトクロミック分子は非常に魅力的で、筆者は中でも「ジアリールエテン」に注目した。すでにアゾベンゼン、スピロピラン系分子の単分子レベルでの観測例は報告されていたが[1-3]、日本発のジアリールエテン[4]は、様々な種類が合成され、その特性が溶液や単結晶状態で検証されているにも関わらず[5,6]、固体表面に吸着した状態での性質や均一膜形成機構などの研究はほとんど報告がなかった。本稿では、走査型トンネル顕微鏡（STM）を用いた分子吸着表面観察の概要と、STMと第一原理計算による筆者らの最近の研究について紹介する。

2. 走査トンネル顕微鏡による分子吸着と分子膜の観察・測定法

単分子スケールで、固体基板に吸着した低分子を観察する手法として、STMは有用である。STMは、原子スケールで尖った金属針（探針と呼ばれる）を、導電性の試料に近づけ、探針-試料間に電位差を与えると流れるトンネル電流の値を測定するものである。電流値を一定に保つよう、探針の高さ方向の位置をフィードバック制御しながら、試料の上をなぞっていく（走査する）と、探針の軌跡は試料の凹凸や電子状態を反映したものとなり、それを2次元画像データとして取得する。走査トンネル分光（STS）を用いれば、試料のある所望の1点で電流-電圧曲線（I-V曲線）を取得することができ、その微分信号（dI/dV-V曲線）が電子状態密度分布を反映することから、フェルミ準位（V=0）近傍にどのような状態が存在するか（表面状態、欠陥状態、または分子の軌道由来のピーク等）を知ることができる。

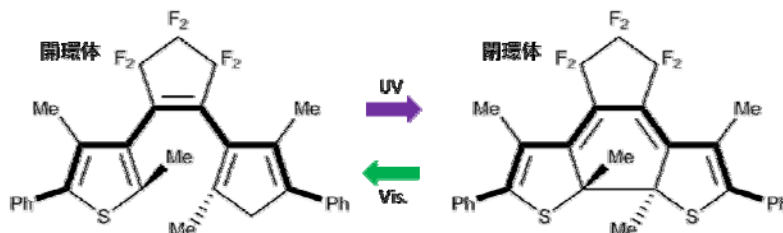
金属に有機分子を吸着させた表面をSTMで観察すると、ぼんやりと分子構造を反映した丸や楕円、丸みをおびた三角形などが見えることが多い。これは、フェルミ準位近傍のHOMOやLUMOと基板金属が電荷をやり取り、または混成した状態を見ているといえる。

ある基板の上で分子膜が上手く形成できた場合、STM像によって膜の周期と向き（<110>方向など）を求め、吸着構造の見当を付けることができる。また、第一原理計算結果と組み合わせることで、熱力学的に最も安定な構造を決定するだけでなく、ある電子状態密度への各分子軌道の寄与や、基板との電荷のやり取りや混成の度合い、静電ポテンシャルや電荷の分布に関わる分子間相互作用などを探ることも可能である。

3. ジアリールエテン分子と金属表面の相互作用

3-1. ジアリールエテンの特徴

ジアリールエテンには様々な種類の分子がある。本研究で用いた分子は、市販されている図1に示したような構造を持ったものである。開環体と閉環体という2種の異性体が存在し、紫外光照射により閉環体に、可視光照射により開環体に変化する。溶液中や単結晶では、熱による反応は確認されておらず[5-7]、スイッチング素子として安定した動作が可能ではないか、という期待がある。しかし、どのような分子でも他の物質と接したら性質は変わる。ジアリールエテンもデバイスの電極となる金属基板と接触したら何かが変わる。



応。STM像はCu(111)上の分子。図1 本研究に用いたジアリールエテン。上記の光

3-2. 孤立吸着分子の熱反応と異性体の安定性逆転現象 [8]

図1のジアリールエテンは、より熱力学的に安定な閉環体の白い粉末として購入できる。その粉末を加熱セルに入れ、真空中で銅 Cu(111)および金 Au(111)基板へ蒸着させると、2種類の分子がSTMで観察された。一つは楕円形で中心が明るいもの(図2左)、もう一つは鈍角二等辺三角形でこれも中心が明るい(図2右)。この2種が異性体と関連付けることが出来るか確かめるため、白い粉末に紫外光を照射し、青くした粉末を真空蒸着させたところ、全ての分子が鈍角二等辺三角形であった。このことから、楕円形が開環体、二等辺三角形が閉環体であると結論付けた。どちらの異性体も分子構造はほとんど変わらないため、見え方の違いは、図2に示したように、吸着構造の違いを反映しているものと考えられる。また、白い粉末を蒸着した試料を85~90℃に加熱すると、全ての分子が二等辺三角形に変化したことから、銅と金の基板上では、開環体から閉環体への熱反応が起こったことも示唆された。熱安定性が崩れ、異性体の安定性が逆転したことは、気相や溶液中、単結晶との性質と全く異なるものである。

第一原理計算により気相単分子の計算を行ったところ、分子がイオン化すると閉環体のほうが安定になること、開環体から閉環体への反応障壁が中性の場合に比べ1 eVも下がること、などが明らかとなり、実験結果が説明できる。確かにSTS測定から、金の場合は電荷移動が、銅の場合は混成が起きていることが示唆されるため、金属上のジアリールエテン分子は多少なりともイオン化していると考えられる。この熱反応と異性体の安定性逆転現象によって、次節で紹介する単分子膜中の分子は、全て自動的に閉環体に揃えることができる。

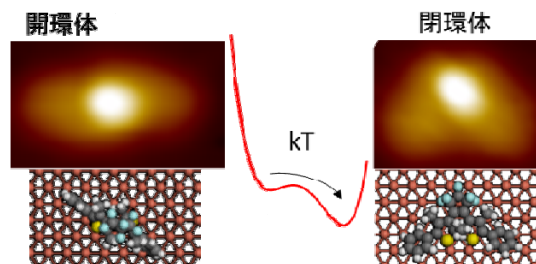


図2. Au(111)やCu(111)上での異性体安定性逆転と熱反

4. ジアリールエテン単分子膜の形成 [9]

4-1. 膜形成の立役者は「塩」

ジアリールエテンが吸着された表面を加熱しても、閉環体への熱反応が起こるだけで、均一な超構造の単分子膜は形成されない。これは、吸着量を増やしても同じであり、分子間相互作用が上手く働かない証拠である。色々試す中で、単分子膜を形成するには、NaClの薄膜を前もって銅基板に形成しておけば、分子蒸着プラス加熱で、基板の<11-2>方向に列を成す均一膜を形成することを発見した。NaClの蒸着は、分子吸着の後に行っても同じ分子膜が形成できる。つまり、NaClが膜形成に必需であることが分かる。Naだけ、Clだけ、または両方が必需なのか? この疑問に対しては、X線光電子分光から、Naのみが分子膜に含まれ、Clは銅バルク中に拡散したことが示された。Cl+Cl->Cl₂となって脱離する可能性も否定できないが、Clの銅への固溶度は高いため、他の有機分子-Na膜でも提案されているように[10,11]、大部分はバルクへ拡散したと考えて良いだろう。Naとジアリールエテンがどのように列構造を作っているのかは、残念ながらSTM像やSTSマッピングからでは判断ができない。STM像では三角形に映る分子以外、丸い点などは観察されなかった。

4-2. 鍵となる相互作用

STM像から求めた周期を元に、列構造のモデルを構築し、それに対して基板も含めた第一原理計算を行った。Naが列に含まれている場合と含まれない場合について、それぞれ構造を最適化したところ、Na無しでは硫黄原子と銅が共有結合するために分子が立ち上がった構造をとるのに対し、Na有りではフッ素原子とNaが局所的に静電相互作用で引き合い、分子が基板に対して平行に寝るような形で吸着することが明らかとなった。さらに、Naは金属に接して吸着しているものの、周囲で電荷は減少しており、陽イオンとなっているのは明らかで、イオン-分子双極子の相互作用が列構造を形成する鍵となっていることも示唆された。ただ、疑問も残る。ジアリールエテン分子は、どうやってNaClからNaだけ選択的に引き抜いて膜を作るのか? これは加熱中に表面で何が起きているのかリアルタイムで見る以外に知る方法はない。Naをしっかりと6個のフッ素原子で握り締め、温かい表面上を動き回っている、虫のような姿を想像してしまうのは筆者だけであろうか?

5. 最後に

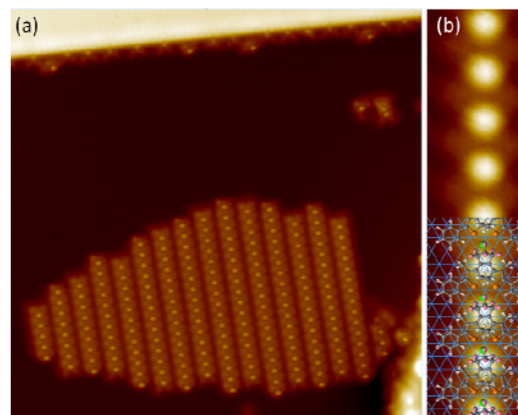


図3. (a) Cu(111)上に形成されたジアリールエテン分子膜のSTM像 (35 × 35 nm²)。上側にはNaCl膜の領域が見える。測定条件: 1 V, 30 pA。 (b)最適化された構造をSTM像に重ねた。

この膜に対して、UV光や可視光を照射しても、変化が起こる様子はこれまで観察できていない。照射量が足りないなど実験が上手くいっていないだけなのか、フォトクロミズムが金属上で消失してしまうのか、その理由はまだ分からない。トンネル電子を注入することで分子に変化を起こすことには成功しているものの、可逆性はなく、どう変化したのかも分かっていない。ただ、膜内にある分子のほうが、孤立吸着しているものより、基板との相互作用が弱くなっていることは計算結果から分かっており[8]、スイッチング機能もある程度保持できているのではないかと淡い期待を抱いている。今後の研究の進展に期待したい。

謝辞

本研究は科研費23760041および21225001の補助を受けて、理化学研究所Kim表面界面科学研究室において行われたものである。金有洙主任研究員、Jaehoon Jung研究員、今田裕研究員の協力にお礼申し上げる。本研究では理研スーパーコンピュータシステム（RICC）を利用した。

参考文献

- 2) N. Levy et al., *Nano Lett.*, **9**, 935 (2009).
- 3) C. Bronner et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 484005 (2011).
- 4) I. V. Pechenezhskiy et al., *J. Phys. Chem. C*, **116**, 1052 (2012).
- 5) M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **53**, 803 (1988).
- 6) M. Irie, *Chem. Rev.* **100**, 1685 (2010).
- 7) M. Irie, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*, **86**, 472 (2010).
- 8) M. Irie, et al., *Science*, **291**, 1769 (2001).
- 9) T. K. Shimizu, et al., *Chem. Commun.*, **49**, 8710 (2013).
- 10) T. K. Shimizu, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 13729 (2014).
- 11) D. Skomski, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 14165 (2012).
- 12) D. Skomski, S. L. Tait, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2959 (2013).

著者紹介

清水智子（しみずともこ）

物質・材料研究機構・主任研究員

略歴：2002年慶應義塾大学理工学部物理情報工学科卒業、2007年カリフォルニア大学バークレー校 物質科学/材料工学専攻博士課程修了、2007年から2013年まで理化学研究所で研究員の職を経て、2013年から現職。2014年10月よりJSTさきがけ研究者兼務。

現在の研究分野/テーマ：表面科学、分子界面、走査プローブ顕微鏡



■特別企画: はばたけ若手: ■

博士論文紹介

粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物の
二光子吸収効率の異常増強

山口大学 大学院医学系研究科 応用分子生命科学専攻 鈴木康孝

1. はじめに

二光子吸収とは、物質が二つの光子を同時に吸収する現象である¹⁾。この現象における光吸収レートは、入射した光の強度の二乗に比例するため、適切な条件の下レンズによって集光したレーザー光を物質に入射すれば、光強度の高い焦点付近でのみ二光子吸収を生じさせること、すなわち、光吸収に三次元空間選択性を持たせることができる(図1)。この特徴を利用して、三次元光記録、二光子蛍光バイオイメージング、三次元造形、三次元光線力学治療、光制限素子などの応用が期待されている²⁾。

筆者が博士論文のテーマを始めた2007年当時は、三次元光記録の研究が特に盛んで、大手企業の多くが活発に研究を行っていた。二光子吸収現象自体は、どのような物質であっても生じるものの、一般的な物質の二光子吸収効率は非常に低いため、二光子吸収を生じさせるためには、フェムト秒パルスレーザー等の尖頭値出力の大きなパルスレーザーを光源として用いる必要がある。光記録装置にフェムト秒パルスレーザーを搭載することは現実的ではないため、光強度が低い光源でも二光子吸収が生じる効率が高い材料が三次元光記録の実現には必要であった。さらに、デバイスを構築する為には、効率の高い材料を固体薄膜化することも求められていた。

図2に構造式を示すMPPBTという分子は、粘土鉱物の層間に取り込まれると、溶液の状態に比べて二光子吸収の効率が2.5倍向上することが産業技術総合研究所の鎌田博士らによって報告された³⁾。しかし、この研究で用いられた粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドは、光散乱体であるため分光学的性質、特に光子吸収挙動の精密な調査が行なえず、粘土鉱物と複合化することでMPPBTの二光子吸収断面積が顕著に増加する理由は、明らかにされていなかった。筆者は、粘土の研究者の端くれとしてのプライドにかけ、この理由をなんとか解明し、粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド系による高効率二光子吸収材料の開発指針を確立したいと考えた。

2. 光散乱の小さい粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの作製^{4,5,6)}

ハイブリッドの二光子吸収挙動の調査を可能にするために、まず、光散乱が無

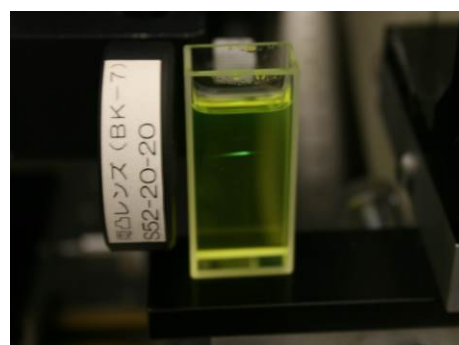


図1 蛍光色素の溶液に左側からレンズで集光したレーザー光を照射している写真。焦点近傍のセルの中程の位置でのみ二光子誘起蛍光が生じている。

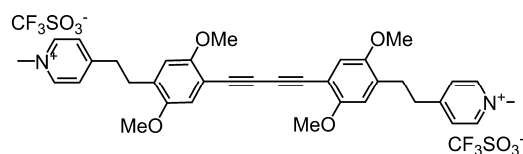


図2 MPPBTの構造式



図3 得られたハイブリッド膜の写真

視できる粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの作製方法の開発に着手した。インコヒーレントな光散乱は、媒質中に光の波長以上の大きさの屈折率の不連続な箇所がある場合生じる。光散乱の無い複合体を作製するためには、複合体の粒子の大きさを小さくし、その粒子を隙間無く詰めればよい。そのためには、まず、粘土鉱物を単層にまで剥離し、その状態の粘土層の表面に有機化合物を吸着し、有機分子が吸着した粘土層をできるだけゆっくりと再積層させる戦略をとった。その戦略を可能にするため、首都大の高木先生らのグループが用いていた、ろ過を用いてハイブリッドの膜状サンプルを作製する方法を採用することにした⁷⁾。しかし、単純にこの方法を用いても、線形の分光学的性質を調べることは十分低散乱な試料が得られたが、非線形光学測定を精密に行なうには、光散乱の抑制が不十分であった。そこで、筆者は、できるだけ小さなハイブリッドを再積層できるように、用いる粘土の粒子のサイズ、複合体を作製する際の粘土の濃度、導入する有機化合物の量を制御すれば、得られた複合体の粒子を隙間無く詰めることが可能であることを明らかにした。その結果、極めて低散乱な粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド膜を様々な有機化合物をゲストに作製することに成功した。このことにより、様々な種類の粘土鉱物-有機化合物ハイブリッドの非線形光学測定が、精密に行なえるようになった。

ちなみに、低散乱かつ表面のフラットネスが高いハイブリッド膜が得られるようになったために、二光子吸収効率が向上した理由に関して、間違えた結論に至りそうになったことがあった。MPPBTを用いて作製したハイブリッド膜の吸収スペクトルを図4(a)に示す。スペクトルには、MPPBT由来の490 nm付近の強い吸収帯とその長波長側の650 nm付近に弱い吸収ピークが現れている様子が見える。このピークがMPPBTのJ-likeな会合体が形成しているためであると考え、J会合の形成により二光子吸収効率が向上したと説明することができる。そのような発表を粘土科学討論会で行なってしまったこともあるが、このピークは、J-likeな会合体由来するものではなかった。図4 (b)には、膜厚の異なるハイブリッドの透過スペクトルを示している。透過スペクトルには、MPPBTの吸収帯よりも長波長の領域に非常に明瞭な干渉パターンが見えている。また、その干渉パターンは膜厚に対応して変化することもわかる。650 nmに現れたピークの正体もこの干渉パターンであった。650 nmという短波長においても干渉パターンが見えたということは、極めて低散乱かつフラットネスの高いハイブリッド膜が出来ていることを意味しており、喜ばしいことではあるものの、ここまで質の高い試料が得られる事は想像していなかった故の間違いであった。

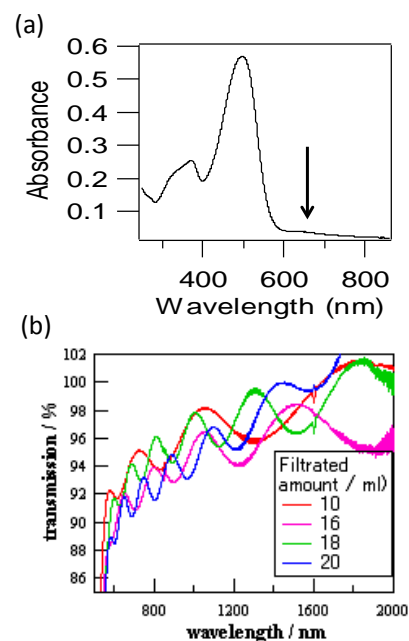


図4 (a)MPPBTハイブリッド膜の吸収スペクトル、(b)膜厚が異なるハイブリッドの透過スペクトル

3. 二光子吸収効率が高い粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド^{8,9)}

上記のような低散乱かつフラットネスの高いハイブリッドが得られるようになったため、二光子吸収効率が向上する理由の解明に着手した。粘土鉱物-有機化合物複合体中で、有機化合物の二光子吸収断面積が増加する理由としては、①溶液状態では有機化合物が三次元的にランダムな配向をとっているのに対し、複合体中では有機化合物の配向が二次元に制限されるので、電場の振動方向と有機化合物の π 電子系とを揃えて光を照射できるため吸収効率が増大する効果、②粘土鉱物という二次元平面内に有機化合物が閉じ込められることで、有

機化合物の π 電子系の平面性が向上し、 π 電子が非局在化できる範囲が大きくなる効果、③吸収帯の変化に伴い共鳴の度合いが増加する結果、④粘土層間という低極性環境場に有機化合物がおかれる効果、が重なり合って生じていることを明らかにできた。その中でも特に、②有機化合物の平面性が向上する効果が、粘土鉱物-有機化合物ハイブリッド中で有機化合物の二光子吸収断面積を最も顕著に増加させることが明らかにした。

有機化合物の遷移双極子モーメントを大きくするために効果的な分子設計は、 π 電子共役系をその平面性を保ったまま拡張することである。しかしながら、そのような分子設計を施

した化合物は、強い π - π 相互作用のため合成や取扱が難しく、また、たとえ合成出来たととしても大きさと重さゆえに π 電子系に歪みが生じてしまい、分子量の増加に見合った二光子吸収断面積の増加がもたらされないという問題があった。合成や取扱が比較的容易な、大きな π 電子共役系をもちながらもその π 電子系が多少歪んだ構造の有機化合物を粘土鉱物の層間に取り込み、その有機化合物が平面化したときに示す優れた二光子吸収特性を引き出すという方法論は、極めて大きな二光子吸収応答を示す材料を創出するために有効な手段と言える。この方法論に基づき作製した固体材料の二光子吸収断面積は、経済産業省のロードマップ2007で、2015年以降にようやく達成できると予想されていた値を2011年の時点で世界に先駆け達成することが出来た。

優れた三次元記録用の二光子吸収材料が得られたものの、この材料は実用化されていない。その大きな理由は、2008年のリーマン・ショックである。三次元光記録の研究を続けてきた企業は、研究の規模縮小をせざるを得ない状況に追い込まれ、次々と二光子吸収を利用した三次元光記録の研究を止めてしまった。研究で編み出したハイブリッド材料は、三次元光記録材料としての実用には至らなかったものの、非線形光学材料の設計指針としては有用なものである。近い将来、この技術が役に立つ時がくるはずだと筆者は信じている。

4. 最後に

筆者は、粘土鉱物というナノシート構造の宿主材料の層間環境を用いて、有機化合物の光学的性質をどうすれば向上させられるか、その向上した性質をどうすればデバイスとして実用化できるのか、を追求してきた。博士課程の研究を通して有機化合物の光学的性質のある程度の制御はできるようになってきた。しかし、研究を進めれば進めるほど、ナノシートを用いた有機化合物の物理学的性質の自在な制御には、まだまだ道半ばであることを思い知らされている。ナノシートサイエンスの奥深さを感じつつ、今後の研究に邁進していきたいと思っている。

最後に、博士号を取得するにあたり手取り足取り指導をしていただいた山口大学の川俣純教授、共同研究においてお世話になった、産業技術総合研究所の鎌田賢司博士、太田浩二博士、山口大学の笠谷和男教授、光学の技術について色々なアドバイスをいただいた東京農工大学の岩井俊昭教授に感謝申し上げる。また、私の研究を紹介する機会を与えて下さったニュースレター編集委員の先生方に厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. Göppert-Mayer, *Ann Phys*, 9 (1931) 273.

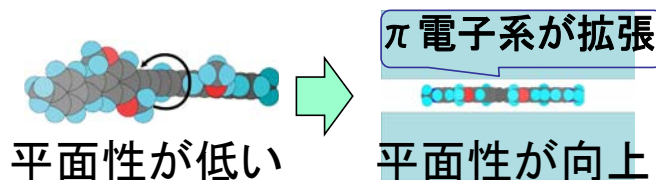


図5 粘土層間で分子の平面性が向上し π 電子共役系が拡張する様子の模式図

- 2) M. Pawlicki, H. A. Collins, R. G. Denning, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. ed.*, 48 (2009) 3244.
- 3) K. Kamada, Y. Tanamura, K. Ueno, K. Ohta, H. Misawa, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 11193.
- 4) Y. Suzuki, S. Hirakawa, Y. Sakamoto, J. Kawamata, K. Kamada, K. Ohta, *Clay. Clay mineral.*, 56 (2008) 487.
- 5) J. Kawamata, Y. Suzuki, Y. Tenma, *Phil. Mag.*, 90 (2010) 2519.
- 6) Y. Suzuki, R. Matsunaga, H. Sato, T. Kogure, A. Yamagishi, J. Kawamata, *Chem. Commun.*,
- 7) S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, 26 (2010) 4639.
- 8) Y. Suzuki, K. Nakagawa, Y. Nishioka, Y. Tenma, J. Kawamata, *Clay Sci.*, 14 (2010) 229.
- 9) Y. Suzuki, Y. Tenma, Y. Nishioka, K. Kamada, K. Ohta, J. Kawamata, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 20653.

著者紹介

鈴木 康孝 (すずき やすたか)

山口大学大学院医学系研究科・助教

略歴：2008年山口大学大学院医学系研究科博士前期課程修了、2010年山口大学大学院医学系研究科博士課程修了（博士学術）、2011年グラスゴー大学博士研究員（Prof. Cronin group）、2012年山口大学大学院医学系研究科助教、2012年より現職。

現在の研究分野/テーマ：物理化学、有機非線形光学、生物化学



■ 研究室紹介 ■

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域 高木研究室

首都大学東京、高木慎介

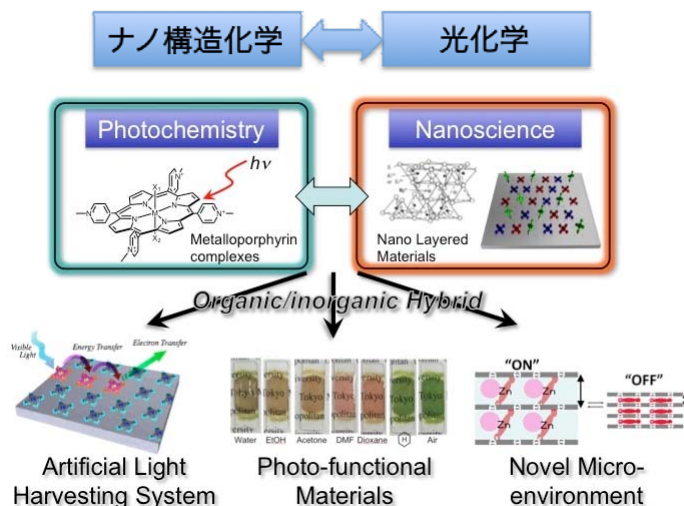
1. 研究室の成り立ちと現状

本研究室は、2010年4月に発足した。当時は半講座規模であったが、2015年にはフル講座規模となり、現状では、スタッフ2名に加えて、学部生、博士課程学生、研究生を合わせて総勢20名を越える規模である。発足以来、博士前期課程の卒業生は20名を越え、博士後期課程では3名が学位を取得し、いずれも学振研究員を経た後、アカデミアで活躍している。首都大学東京に少し触れておくと、2005年4月に、東京都立の4つの大学「東京都立大学」「東京都立科学技術大学」「東京都立保健科学大学」「東京都立短期大学」を再編・統合して設置された大学である。なお、英語名称は東京都立大学のそれと同一のTokyo Metropolitan Universityである。南大沢、日野、荒川、晴海などにキャンパスを構えている。Times Higher Education's 2014-2015 World University Rankingsでは国内総合7位に位置しており、研究レベルは極めて高い大学であると自負している。研究室の過去を遡ると、有機合成、物理化学系の研究室の流れをくんでおり、幅広い分野を背景としている。研究室に存在する装置類も、時間分解分光測定装置、原子間力顕微鏡、超高速遠心分離器、質量分析計、さらには、導波路分光装置などがあり、極めて幅が広い。

2. 研究テーマ

研究テーマは多岐にわたるが、殆どのテーマは、“光化学”または“ナノ構造化学”に関わる。元々は、均一系における物理化学、光化学を重視したテーマが多かったが、現状では、超分子系、もしくは、微小不均一系を研究対象としている。このような流れに至った経緯としては、やはり自然に学んだ点が大きいの。生体を眺めたとき、分子の秩序だった集合構造や、ひいては、動的平衡が、その機能を生み出していることが多い。次世代の化学を考えたとき、これら生体から学ぶことは重要なことであると考えられる。しかし、あまりに複雑な系に踏み込むと、学術的理解が困難になる。故に、現状では、均一系のように物理化学的解析が可能であり、かつ、均一系を越えた分子レベルでの集合構造を制御した系を研究のターゲットとしている。具体的には、均一系として扱える（実質的に分光測定が可能である、均一分散が可能であり物理化学的解析を適用できるなど）が、微視的には不均一構造、超分子構造をとっているナノ構造体を扱っている。このことにより、基礎化学と応用化学の両方のアプローチが可能となる。

色素としてはポルフィリン類を、ホスト材料としては粘土鉱物を多用している。ともに極めて奥の深い化合物であり、ポルフィリンは周辺置換基や中心金属を変えることで極めて多様な機能を提供する。粘土鉱物はまだまだ不明な点も多いが、原子レベルで平滑な電荷を有する二次元表面は極めて魅力的な化学反応場である。積層することで、その層間が環境応答性の場となることも興味深い。



3. 研究室の生活

研究の推進にあたっては、主に2種類のゼミを通じて行っている。ミーティングと呼ばれる月曜ゼミでは、メンバー全員が発表を行う。先週の実験結果のまとめ、今週の予定について議論する。このゼミは短時間で、かつ、高頻度に行うことにより幾つかの点で有益である。簡潔に科学的な視点で物事を伝える良い訓練となっており、プレゼン能力の向上にとっても役立つ。毎年、新4年生の発表は、春先には多くの場合要領を得ないが、秋頃には十分に科学的議論に耐えるプレゼンができるようになってきている。人数の制約上一人10分以内程度であるが、それでも3時間くらい連続して行うときもある。結構へとへとになるが、それだけの価値はある。もう一つのゼミは、一人が1時間程度の持ち時間で議論を行うもので、これは各人について数ヶ月ごとに回ってくるものである。この際、教員は、発表者の発表後しばらくは発言しない。可能な限り、全員が積極的にゼミに実質的に参加するためであるが、しばしば鋭い意見を聞くことができる。研究室においては安全に関わること以外のルールは極めて少ない。コアタイムのようなものも存在しない。人によってはコアタイムを規定された方が頑張れるという人もいるかも知れないが、現状のメンバーは自主性が高く、そのような規制は必要がない。このようなルールが必要ないという雰囲気は大変重要なものであり、現有メンバーの素晴らしさを如実に示すものである。教員が多忙であることがいけないのだが、最近個別のディスカッションの頻度が低下しているので反省している。

学会参加は、主には、春の化学会春期年会と、秋の光化学討論会、粘土科学討論会に参加する。さらには、より専門性の高い学会や国際会議が絡んでくる。学会以外でも、学外の教員や学生と交流する機会があり、研究会サマーセミナーや、東京の4つの大学の研究室間でのソフトボール大会などに参加している。これらは、自分の立ち位置を客観的に知るための良い機会である。



4. 研究に対する姿勢

昨今の状況から、もちろん応用的な将来展望を描くことは必要である。応用的な視点からは、人工光合成、光機能材料、新規化学反応場などが研究のキーワードである。一方、基礎研究的な視点は常に忘れてはならないと考えている。社会貢献は重要であるが、まず人間を動かすものは知的好奇心である。知的好奇心を満たすような研究をすることが、ひいては自然と社会貢献につながる成果を生み出す近道であると思う。教育的側面からも、大学でしか行えない基礎的研究を重視すべきである。これまでの人類が未踏の場に踏み込んでいくこと、新たな原理を見いだしていくことに挑戦することには大いなる価値がある。日本人は人と違うことを恐れる傾向があるが、それでは科学の分野で活躍できない、ひいては人類の進歩に貢献できない。周囲の人のことを気にせず、自身の価値観で道を切り開いていく姿勢がとても重要である。幸いにも、首都大では細かいことを恐れず、大胆に研究を遂行していく能力の優れた学生が多いように感じる。以前、研究室に入りたての学部学生が教員に無断で時間分解測定装置を立ち上げようとしていたことがある。装置を破壊しかねないかなかに驚きの行動力であり、一般には批判される事であるかも知れないが、貪欲に自己の向上、研究推進をはかる姿勢は歓迎すべきものである。学生諸氏には、是非、企業に入った後には出来ないような“知の泉”である大学らしい研究態度で日々熱中して研究を進めて欲しいと願っている。浪費的に楽しむことはいつでも出来るので、研究室では、ここでしか出来ない建設的な楽しみを噛みしめて頂きたい。日本の大学は、設備的にも金銭的にも間違いなく世界でも一流の研究の場である。この極めて恵まれた場を活かさねば本当にもったいないばかりでなく、あえて言えば悲惨なことである。可能ならば、研究生活を通じて、化学から科学、ひいては哲学にまで思考を拡げて、自己実現に突き進んで欲しい。

少し前、生命の起源につながるであろうテーマを出したことがある。かなり無謀なテーマであるが、その学生さんは本当に真摯にそのテーマに挑んでくれた。最近でも、学生さんが自ら自分のやりたいことを言い出してきてくれたことがある。自分で何かをやりたいと思い始めることが、高いレベルでの自我の確立の大いなる“兆し”である。何が興味深いか、何が本質であるか、それは普遍的なもののものであり、強く個人に依存するもののものである。深く深く、自分だけの思考を深めて欲しい。そこで壁に当たったとき、真の議論がまた始まる。

5. おわりに

化学は人に優しい学問である。数学のように異常な才能が無くとも一人前になることは可能であるし、分子レベルで基礎学問を学ぶことができ、かつ、実用に供することもできる。極めて範囲が広く、誰でもどこかしらの居場所を見つけることができる学問である。ことに、日本では、基礎、応用共に世界の中でトップクラスであり、まさに化学は日本のお家芸であると言っても良いであろう。しかし、逆に焦点が絞りづらく、目の前の化学を楽しんでいるうちに時間はどんどん過ぎていく。研究室では可能な限り自由闊達に研究すべきである。学生諸氏には、無謀とも思われるほどの楽観的バイタリティーを持って、独創的な研究を推進して欲しいと願っている。

著者紹介

高木 慎介 (たかぎ しんすけ)

首都大学東京・教授

略歴：東京都立大学工学部博士課程中退、東京都立大学工学部助手、米国Tulane大学招聘研究員（兼任）、さきがけ研究員（兼任）などを経て、平成18年、首都大学東京大学院都市環境科学研究科准教授、平成19年度より大阪府立大学客員准教授兼任、現在に至る。活動：Clay Science誌 Editor-in-Chief、アメリカ化学会 Langmuir誌 Advisory Editorial Boardなど。受賞：光化学協会賞(2015)、アジア光化学協会奨励賞、日本粘土学会奨励賞、日本化学会 化学のフロンティア2005など。



現在の研究分野/テーマ：人工光捕集系/人工光合成系の構築、ナノシートを基盤とした光機能性材料の開発

■ 会告 ■

【主催行事】

□ 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第5回研究講演会

Nano-structured Materials ~Synthesis, Characterization, and Application~ (仮)

主 催：日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」 協 賛：日本化学会

・ 会 期：5月20日(金)10時00分~17時30分

・ 会 場：化学会館(〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1-5)

[交通] JR 中央・総武線御茶ノ水駅から徒歩 3 分

講演予定者 (敬称略) :

福島喜章(CROSS), Josef Breu (Univ. Bayreuth), 津野地 直 (広島大) 他 3 名程度のご講演を企画
メソポーラスシリカ、粘土、ゼオライトなどのナノサイズの空間・構造を有する材料に関して精力的なご研究
を展開されている、国内外の先生がたにご講演をいただく予定です。ご講演をいただく先生およびご講演内容
に関しては現在企画中のため、詳細は次号でお知らせする予定です。

参加費：無料

懇親会：講演会終了後~20:00 に化学会館内で行います。会費(一般:5,000 円, 学生:3,000 円)を当日受付にて
徴収させていただきます。

参加申込締切：2016 年 5 月 13日(金)

参加申込方法：氏名・所属(学生の場合は学年と研究室名も明記)・連絡先・電子メールアドレス・懇親会への
参加の有無を明記の上、タイトルを「低次元無機有機講演会参加申込み」として、5 月 13 日までに下記申込
先あて電子メールをお送りください。

申込先/問合先：〒690-8504 島根県松江市西川津町 1060 日本化学会「低次元無機-有機複合系の光化学」事務
局 電話/FAX(0852)32-6399 E-mail: rsasai@riko.shimane-u.ac.jp

<http://photolowd.chemistry.or.jp/>

■ 会告 ■

【企画行事】

□ 日本化学会第96春季年会特別企画

特別な構造と先進的機能をもつ低次元無機物質/高分子ナノ複合材料の最先端と未来

趣旨：高分子素材中に無機微粒子を分散させた無機/ポリマーコンポジットは、既に、広く産業応用されている。しかし最近では、精密合成技術、低次元無機微粒子とその液晶相、外場の印加、バイオミメティクスなどの新しく効果的なアプローチとの融合によって、「特別な構造」を持った様々なナノコンポジット材料の合成が可能となっている。その結果、既存のコンポジット材料とは一線を画するさまざまな先進的な機能の付与や合理的な機能設計が可能となってきている。本特別企画では、この分野の第一線の研究者が一堂に会し、このような次世代の複合材料の最先端とその未来展望を議論する。

日時：2016年3月27日(日) 9:30-12:30

プログラム：

座長：宮田浩克 (キヤノン株式会社)

9:30-9:35 趣意説明 宮元展義 (福岡工大)

9:35-10:05 ヒドロキシアパタイトおよび炭酸カルシウムのナノクリスタルの配列制御と機能化 加藤 隆史 (東大)

10:05-10:35 粘土を主成分とするスーパーガスバリア膜の開発 蝦名 武雄 (産総研)

10:35-11:00 二次元層状集合体を形成可能な環状テトラシロキサン合成およびポリマーハイブリッドへの展開 金子 芳郎 (鹿児島大)

座長：中戸晃之 (九州工大)

11:00-11:30 層状剥離クレイを用いたソフトナノコンポジットの開発と機能化 原口 和敏 (日本大)

11:30-11:55 無機ナノシート液晶の異方的な構造を活用した新材料合成 宮元 展義 (福岡工大)

11:55-12:25 「単結晶」のような巨視的配向構造を持つアクアマテリアル 石田 康博 (理研)

12:25-12:30 おわりに 川俣 純 (山口大)

企画責任者：宮元展義 (福岡工業大学 工学部), e-mail: miyamoto@fit.ac.jp

■ 編集後記 ■

予定よりも約1か月遅れてしまいましたが、10号のニュースレターが完成しました。ご多忙の中、本号にご執筆して下さいました先生方に御礼申し上げます。光触媒、光電変換材料、蛍光材料、アップコンバージョン材料、光メモリ材料など、光機能材料に関連する論文を検索すると、低次元光機能材料に関連する研究論文を多く目にします。一方、応用分野が広範囲にわたっているため、低次元光機能材料を使った研究で、今何が面白いのか、どこまで分かっているのか、何が課題なのかを理解するには労を要します。私自身（伊田）は光触媒の分野で低次元材料の研究を実施しています。そのため、該当分野で低次元材料の課題や今後の可能性は理解しているつもりです。しかしながら、本ニュースレターで紹介して頂いたフォトクロミック材料や二光子吸収材料に関しては、ど素人でありまして、編集作業をしながら勉強させて頂きました。最後に、本ニュースレターが低次元光機能材料の研究分野間の相互理解の促進につながれば幸いです。

2016年1月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」

ニュースレター10, 2016

編集委員

伊田 進太郎

九州大学 大学院工学研究院

笹井 亮

島根大学 大学院総合理工学研究科

江口 美陽

国立研究開発法人 物質・材料研究機構