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１９号

（2018年12月）

１．巻頭言
「研究会と高木克彦先生と私」
島根大学　笹井　亮

２．レビュー
「低次元系光機能材料研究会」創立10周年に当たって
名古屋大学名誉教授　高木　克彦

５．トピック
「Zn-Ag-In-S多元半導体ナノ粒子の光触媒活性」
名古屋大学大学院工学研究科　鳥本　司

８．　トピック
「炭素は光る」
三菱ケミカル株式会社　服部　剛

１１．トピック
「大学を離れて思うこと」
TOTO株式会社　志知　哲也

１４．トピック
「スピロオキサジンの金属錯体形成を用いたフォトクロミズム」
信州大学工学部　錦織　広昌

１９．トピック
「低次元材料と高木先生と私」
～多元系量子ドットの光機能制御～
名古屋大学工学研究科　亀山達矢
２２．　関連学会レポート
「第8回サマーセミナー」
NIMS,MANA 井出裕介
２３．　会告
２５．　編集後記

■巻頭言■

研究会と高木克彦先生と私

島根大学　笹井　亮

本研究会は，「日本化学会新領域研究グループ「低次元系無機－有機複合系の光化学」」の発足から数えて 10 周年を迎える．10 年一昔と言われるように 10 年は一つの区切りとなることから，第 17 号から 10 周年特集号が企画され，第 17・18 号では山岸皓彦先生と先生に縁のある方々の研究を特集した．それに引き続き本号は，本研究会発足のきっかけを創って下さった高木克彦先生と先生にご縁のある方々の研究に焦点を当てた特集となっている．会員の皆様には，高木先生とその縁者の方々の過去から現在までの研究などを知っていただく機会になれば幸甚である．

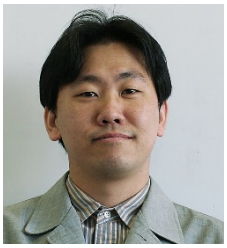
さて著者も高木克彦先生の縁者の一人として少し高木克彦先生との思い出と感謝の意を巻頭言として記させていただきたいと思う．

私は学生時代，広島大学で“電気複屈折法”や“電気二色性法”というコロイド研究法の中でもかなりマニアックな手法を用いて希薄粘土コロイド懸濁液（今なら粘土ナノシートコロイド懸濁液）の研究を博士研究として行っていた．D3 時に博士論文の主査である月向邦彦先生（現広島大学名誉教授）に「学振の PD を申請するのならどこか探してください」といわれ，高木先生と山岸先生のお名前を自分の希望としてお伝えしたところ，月向先生が前職の名古屋大学で高木先生と親交があったとのことで，早速ご紹介いただき，申請書作成のご相談に伺ったのが最初である．おかげさまで学振 PD に採用され，高木先生の研究室の PD として研究者生活を始めさせてもらい現在に至ることになる．高木先生の下では，光化学という新しい分野の知識と技術さらには様々な貴重な経験を与えてもらうとともに，私のマニアックな研究手法にも興味を持っていただき，いくつかその手法で光化学反応の機構解明にご協力できたのは，当時単なる自然科学への興味，それも粘土コロイドという狭い分野での興味のみで研究を進めていた私にとって，大きく目が開くきっかけとなったと現在も感謝に耐えない．その後も本研究会のきっかけになった特定領域研究領域「光機能界面の学理と技術」への参画の機会を頂くと共に，その中で現在研究会の活動を中心に，利害関係を超えて忌憚のない学術的・応用的議論が交わせる仲間を得ることができた．私が現在までこのように研究に従事できているのも，学振の PD 時代にわがままな私にお付き合い頂き，それを受け止め自由に研究することを認めて，見守っていただいた高木先生のおかげと考えている．改めて御礼を申し上げたい．

このままでは巻頭言らしからぬ巻頭言となってしまうが，10 年を向かえこうして簡単だが私も振り返る機会を得たと思っている．そこで感じるのは，多くの先生方と紡いできた“縁”が大きな糧となっていることである．会員の皆様も本号を読みながら，少し振り返って自身の歩んだ道を再確認し，目の前に広がる未踏の道を突き進むための原動力を改めて感じる機会になればと思う．

著者紹介

笹井　亮（ささい　りょう）



島根大学学術研究院環境システム科学系・准教授

略歴：1997年，広島大学大学院理学研究科物性学専攻博士課程後期修了．同年博士(理学)取得．日本学術振興会特別研究員(PD)として名古屋大学の高木克彦研究室に所属．1999年～2007年，名古屋大学エコトピア科学研究所助手，2007年～2009年，名古屋大学大学院工学研究科講師を経て，2009年より現職．

現在の研究分野/テーマ：　材料物理化学，資源環境化学，層状無機化合物の構造・機能・物性解明，環境検知能を有する色素/層状無機化合物複合体の創製，層状無機化合物を基材とした環境浄化材料の創製，固体廃材，排水からの高効率・高選択的資源回収技術の開発とその実用化

■レビュー■

「低次元系光機能材料研究会」創立 10 周年に当たって

名古屋大学名誉教授　高木克彦

「低次元系光機能材料研究会」は、川俣会長を中心として執行部の先生方の尽力により日本化学会傘下の研究会の一つとして設立されてから本年で 10 周年を迎えられた事、誠におめでとうございます。この間、山岸先生（東大名誉教授）指導の下、活発な研究会活動を年々継続的に進められ、心から敬意を表します。今回、本会世話人会からの依頼で記念号に寄稿文を書かせて頂き有難うございます。ただ、神奈川科学技術アカデミー(KAST)（2017 年より神奈川県科学技術研究所、KISTEC と改称）を退職した現在、研究活動から退き、とりとめのない文章となることをご容赦願います。

改めて思い起こせば、光化学研究に粘土材料を取り込む事で有機無機複合材料の光化学を手掛ける事になったのは、遠藤忠博士（当時、無機材料化学研究所、現 NIMS と改称）との出会いがきっかけでした。筆者は、名古屋大学助手在職中に、ポスドクとして 1978 年から 1 年間、Prof. Hart 研究室（ミシガン州大（MSU））に留学する機会を得ました。滞在先のハート研では研究テーマとして溶液系光有機反応[1]を検討しましたが、同時期、MSU 化学棟の Prof. Pinnavaia 研究室(粘土触媒化学)と農学部の Mortland 教授との両研究室に留学中の遠藤さんと家族ぐるみの付きあいをするようになり、彼が日夜熱く語る粘土鉱物の特異な物性に惹かれ、粘土に有機材料をインターカレートした複合体の光化学展開を強く意識するようになりました。粘土という古くて新しい材料は私にとって全く未知で、粘土を知れば知るほど粘土層間がイオン性界面活性剤膜と類似の機能を持つと期待出来るようになりました。[2]

日本に戻った後、遠藤さんから、粘土鉱物や人工粘土のサンプルを各種送って貰い、早速にも粘土層間でのゲスト分子との複合化が光化学反応にどのように影響するかを検討しました。というのは、1979 年のイラン革命による第二次オイルショックにより世界的なエネルギー危機が起こり、研究面でも人工光合成の実現が急がれて来ました。その基礎的研究段階として、様々な試みがなされていましたが、その第一歩としてイオン性界面活性剤が作る二分子膜や累積膜は、電子供与性分子(D)-電子受容性分子（A）間の電子移動で生じた電荷分離種（D^+-A^-）を安定化する効果が知られていましたので、その効果を粘土層間で実現したいと思いました。これまで、粘土科学に不慣れだった私は、粘土鉱物を光化学電荷分離系で検討する前に、先ずオレフィンの[2+2]光二量化を粘土層間で試してみました。スメクタイト粘土に、オレフィンとしてスチルバゾール塩（*trans*-Stz ： *trans*-PhCH=CH-$C_5H_4N^+I^-$-Me-4）を光照射するとほぼ選択的に *syn*-頭-尾シクロ二量体(HT-dimer)が生成し *cis-trans* 異性化はほとんど見られませんでした。この結果は正直驚きで通常の溶液中では主反応は *cis-trans* 異性化で二量体は見られません。正しくコロンブスの卵で粘土層間に隙間なく両側から入れ子状態でインターカレーションした凝集構造を反映した極めて高い立体選択性を示したものでした[3]。このシクロ二量化は、その後、

志知助手の検討で生成物分析の容易な基質として不飽和カルボキシレート、層状化合物として層状複水酸化物(LDH)を用いた検討からシクロ二量体の立体化学がインターカレーション構造により制御される事が分かりました。[4)]

さて、粘土層間を利用した光増感電荷分離の検討ですが、当時光増感剤と電子受容体との電荷分離を安定化するミセル・２分子膜などのイオン性界面が注目されており、1970 年代後半から光化学分野では、いわゆる、「光合成基本原理である可視光誘発 D-A 間電子移動」の関心が高まり、Whitten 教授の Ru 錯体を用いた水素発生の *JACS* 速報は大きな話題となりました。[5)]ただ、再現性に難点がありその後人工光合成は光励起電荷分離の確立という課題の解決に、その後の研究が向かって行きました。そのような研究トレンドの中、色素の可視光励起による電子受容体の一電子還元が研究対象として注目を集めていました。1 年間の渡米生活を終え、帰国後、可視光誘発 D-A 間電子移動に関連する研究を始めました。[6)]具体的には、オレフィン（PhCH=CH-$C_5H_4N^+$-Me-*p* (*p*-Stz)）の *cis-trans* 異性化を検討していました。この増感異性化は、増感剤 S から *p*-Stz への 3 重項エネルギー移動(E)ではなく、一電子移動(e)機構で進むことが明らかとなり光合成初期段階の電荷分離効率を検証する好都合なモデル系と判断されました。実際、両機構では光定常状態(pss)での[*cis*]/[*trans*]比が大きく異なる事を利用して、電子移動に誘発される異性化と結論しました。[6)]

粘土層間の作るイオン性界面は、イオン性有機分子の分子構造に基づく分子集合体構造を形成し、光照射により、一分子反応では立体規則的[2+2]シクロ付加反応を、二分子反応では励起増感剤 $Ru(bpy)_3^{2+*}$から *cis*-Stz への一電子移動後、*cis*-Stz 分子集合体間での電子リレー型 *cis* → *trans* 異性化反応が高量子効率で進行するのを観察しました。しかし、カチオン性粘土を有機合成反応場とするには基質分子にカチオン性置換基の導入を必要としますが一般的に取り扱い易いアニオン性のカルボン酸を導入し、粘土としては LDH を用いたイオン性反応場光反応を検討しました。さらに、ホスト材料として単なる構造材料よりも半導体化合物を層状構造にしたチタン酸を利用した人工光合成系の構築を検討していますが、共同研究者であった由井博士が後述すると思いますのでここでは詳細は控えます。

さらに近年は、佐々木高義先生（NIMS）の化合物半導体などの層状化合物のナノシートへの脱ラミネート化が見出され、[7)]その後多種多様な層状化合物を含む化合物半導体ナノシート化が検討され、伊田進太郎教授(熊本大学)らによるナノシートテーブルが報告されています。[8)] 粘土のような天然層状化合物が進展して、様々な化合物半導体を含めて今後さらに新しい機能を持つナノシートの組み合わせにより、今後新規複合機能材料が創出される事が期待されます。

参考文献

1） H. Hart and K. Takagi, Benzo- and Naphthoquinone Adducts of Hexamethyl -2,4-cyclohexadienone. Synthesis, Enolization, and Rearrangement, *J. Org. Chem.*, **45**, 34 (1980).
2） 高木慎介、高木克彦、化学の要点シリーズ(11)「層状化合物」、共立出版(2014).
3） K. Takagi, H. Usami, H. Fukaya, and Y. Sawaki, Spacially Controlled Photocyclo-adddition of a Clay-intercalated Stilbazolium Cation, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1174-1175 (1989).
4） K. Takagi, T. Shichi, H. Usami, and Y. Sawaki, Controlled Photocycloaddtion of Unsaturated Carboxylates Intercalated in Hydrotalcite Clay Interlayers, *J. Am. Chem. Soc*, **99**, 4947 - 4954 (1977).
5） G. Sprintschnik, H.W.Sprintschnik, P.P.Kirsch, David G.Whitten, *J. Am. Chem. Soc*, **115**, 4339 - 4344 (1993).
6） H. Usami, K. Takagi, and Y. Sawaki, Controlled Photocycloaddition of Stilbazolium Ions Intercalated in Saponite Clay Layers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1723-1728 (1990).

7） K. Takagi and Y. Ogata, Visible-Light-Sensitized Cis-trans Isomerization of N-Methyl-4-b-styrylpyridinium Ions, *J. Org. Chem*., **47,** 1409-1412 (1982).
8） 黒田㈠幸、佐々木高義監修：無機ナノシートの科学と応用、シーエムシー出版(2005).
9） 伊田進太郎、化学の要点シリーズ(27)「半導体ナノシートの光機能」、共立出版(2018).

著者紹介

高木克彦（たかぎ　かつひこ）

名古屋大学・名誉教授

略歴：1967年名古屋大学工学部応用化学科卒業、1971年同大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了、1971年博士（工学）（名古屋大学)、1971年名古屋大学工学部助手、1978年米国Hart研(MSU)留学、1984年日米太陽エネルギー交換プログラム学振派遣、米国Whitten研(UR)、1997年名古屋大学工学研究科教授（結晶材料工学専攻機能結晶化学講座）、2006年同大学定年退職、2008年、公益財団法人神奈川科学技術アカデミー専務理事、2017年、同アカデミー顧問退職、2016年-現在　有機太陽電池技術研究組合(RATO)理事（東京大学先端科学技術研究センター内）。

現在の研究分野/テーマ：有機系太陽電池の国際標準化および用途開拓

■トピック■

「Zn-Ag-In-S多元半導体ナノ粒子の光触媒活性」

名古屋大学大学院工学研究科　鳥本 司

１．はじめに

量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子は、サイズが約 10 nm 以下の粒子であり、その電子エネルギー構造はバルク半導体から分子の中間的なものとなる。これらのナノ粒子は、量子ドットとも呼ばれる材料であり、サイズに依存した電子エネルギー構造もち、特異な物理化学特性を示すことから活発な研究対象となっている。この様な半導体ナノ粒子の多くが、液相化学合成法によって作製でき、現在では高品質なものが比較的容易に得られる。特に、CdSe や CdTe、あるいは PbS などの二元半導体ナノ粒子が、様々な試薬メーカーから市販されており、その光化学特性を利用する高効率光エネルギー変換デバイスの構築や新規な発光デバイス・バイオマーカーの開発が盛んに行われている。しかし、既存の二元半導体ナノ粒子には、Cd などの非常に毒性の高い金属元素を含むという大きな欠点があり、その使用範囲が厳しく制限される。

一方、私たちの研究グループでは、広範囲な応用を目指して低毒性元素のみからなる半導体ナノ粒子の開発を行ってきた。中でも、複数の低毒性金属元素によって Cd などの高毒性金属元素を置き換えた多元金属カルコゲナニド半導体に注目して研究を行っている。本トピックでは、I-III-VI_2 族半導体である $AgInS_2$ と II-VI 族半導体の ZnS との固溶体からなるナノ粒子、すなわち、Zn-Ag-In-S 多元ナノ粒子（ZAIS ナノ粒子）について、その液相合成法と水素発生反応に対する光触媒特性について、著者らの最近の研究を紹介する。

２．Zn-Ag-In-S ナノ粒子の液相合成と組成・サイズにより変化する光化学特性

多元半導体ナノ粒子の合成は、二元ナノ粒子と同じような方法が用いられ、これまでにいくつも報告されている。高品質な多元ナノ粒子を得るためのキーポイントは、半導体を構成する複数の金属イオンの反応性をできるだけ同じすることである。これは、CdSe など従来の二元ナノ粒子において全く考慮する必要がないものであり、多元ナノ粒子の液相合成法の開発が遅れていた原因であると、著者らは感じている。しかし、複数の金属イオンの反応性を制御することに対しても、従来の二元粒子合成と同じように反応温度・反応溶媒・配位子・前駆体などの反応パラメータを設定することで対応できるので、それほど複雑な合成法を用いなくとも高品質な多元半導体ナノ粒子が得られる（ただし液相合成法の開発そのものは、かなり根気の必要な仕事である）。

例えば、著者らは、高温有機溶媒中での前駆体の熱分解反応を利用し、化学量論組成に近い組成比をもつ ZAIS 固溶体（$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$）ナノ粒子を作製している。オレイルアミン(OLA)にドデカンチオール(DDT)を添加した混合溶媒に、酢酸銀、酢酸インジウム、酢酸亜鉛、チオ尿素を添加して、激しく撹拌しながら N_2 下 250℃で反応させると、ZAIS ナノ粒子が作製できる [1]。DDT は、粒子表面に強く結合して粒子安定化剤として働くので、DDT 添加量を多くすると粒子サイズが 8.5 nm から 3.9 nm に減少する。また ZAIS 粒子組成は、合成に用いる各金属イオンの仕込み比（Ag : In : Zn = x : x : 2(1-x)）を変化させることで、精度良く制御することができる。この様にして得られる ZAIS ナノ粒子は球状粒子であり、ZAIS 中の Zn 含有率が増加するとエネルギー

ギャップ（E_g）が増大し、組成 x 値が 1.0 から 0.1 に変化すると吸収端波長が 680 nm から 450 nm に短波長シフトした。いずれの ZAIS ナノ粒子も強く発光し、粒子の固溶体組成（x 値）とサイズによって粒子の E_g を制御することで、その発光色を緑色～赤色の範囲で二次元的に制御できた。

３．組成と形状に依存して変化する Zn-Ag-In-S ナノ粒子の光触媒活性

ZAIS ナノ粒子の伝導帯下端（E_{CB}）および価電子帯上端（E_{VB}）は、粒子サイズの減少および ZAIS 中の Zn 含有率の増加とともに、それぞれ負電位側および正電位側にシフトする。著者らは、ZAIS ナノ粒子を用いて水素発生反応を行い、その光触媒活性に及ぼす粒子サイズと粒子組成の影響を評価した[1]。正孔捕捉剤として S^{2-} イオンを含む水－2-プロパノール水溶液に ZAIS 粒子を分散させ、キセノンランプ光（$\lambda > 350$ nm）を照射したところ、いずれの種類の ZAIS ナノ粒子を用いても水素量は光照射とともにほぼ直線的に増大した。直線の傾きから求めた水素発生反応速度（$R(H_2)$）は、粒子サイズが 4~5 nm まではサイズの減少とともに増大したが、これよりも小さくなると逆に減少した。また、サイズが一定の ZAIS 粒子の光触媒活性を比較したところ、粒子サイズによらず x 値が 0.4～0.5 でより大きな $R(H_2)$が得られた。これらのことは、水素還元電位と E_{CB} との相対位置と粒子表面の欠陥サイト量の２つの因子のバランスによる。光触媒として最適な球状 ZAIS ナノ粒子では、x=0.4~0.5、粒子サイズ：4.2~5.5 nm、Eg：2.3~2.4 eV であった。

一方、合成条件を変化させると、ZAIS ナノ粒子の形状異方性を制御することができ、ロッド、ライス、およびダンベルに類似した形状を持つ粒子が作製でき、形状に応じて光触媒活性も変化する。例えば、組成がほぼ同じで粒子形状が異なる ZAIS 粒子で水素発生反応を行うと、その光触媒活性はライス形状＜球状＜ロッド形状の順で大きくなった[2]。さらに、ダンベル形状粒子は、ロッド粒子の両末端に新たに楕円球粒子をエピタキシャル成長させて作製できる。楕円球粒子の ZAIS 組成を Zn がより少ないものとすると、粒子内部に Type II 型ヘテロ接合が形成されたダンベル形状 ZAIS 粒子が生成し、ロッド形状 ZAIS 粒子や楕円球 ZAIS 粒子のみよりも大きな光触媒活性を示した（図１）[3]。これは、Type II ヘテロ接合では、一方の半導体の E_{CB} と E_{VB} の両方が他方の半導体のそれよりも負電位側（あるいは正電位側）にずれた電子構造であるために、ナノ粒子中に光生成した励起電子と正孔を空間的に効率良く分離することができるためである。

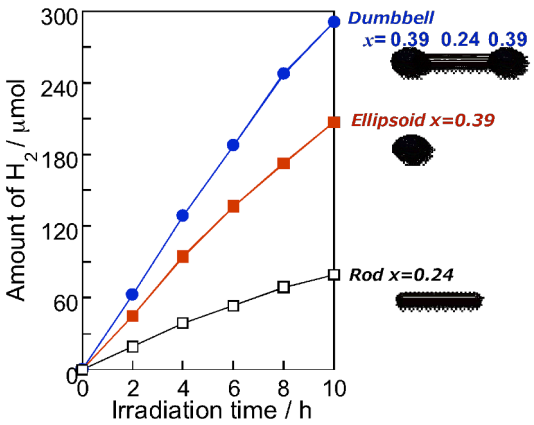


図 1　先端／ロッド／先端の組成（x）が 0.39/0.24/0.39 のダンベル形状 ZAIS ナノ粒子、楕円球状 ZAIS 粒子(x=0.39)、およびロッド形状 ZAIS 粒子(x=0.24)を光触媒とする水素発生反応の経時変化。

４．おわりに

高効率で発光する量子ドットが注目され、二元ナノ粒子を中心に盛んに研究されている。これに対し、多元半導体を用いてナノ粒子を作製し光機能を制御しようとする研究はまだまだ始まったばかりであり、未知の領域が大きく広がっている。低毒性元素のみを用いて多元半導体ナノ粒子を作製することができるので、その光機能を解明して自在な制御法を開発できれば、実用デバイスへの実装も夢ではない。今後の材料開発のキーマテリアルの１つとして、低毒性多元半導体ナノ粒子が大いに期待できる。

参考文献

1) T. Kameyama, T. Takahashi, T. Machida, Y. Kamiya, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740-24749, (2015).
2) T. Torimoto, Y. Kamiya, T. Kameyama, H. Nishi, T. Uematsu, S. Kuwabata, T. Shibayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151-27161, (2016).
3) T. Kameyama, S. Koyama, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Torimoto, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 13705-13715, (2018).

著者紹介

鳥本 司（とりもと　つかさ）
名古屋大学大学院工学研究科・教授

略歴：1994年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了、博士（工学）。同年大阪大学大学院工学研究科助手、2000年北海道大学触媒化学研究センター助教授、2005年より名古屋大学大学院工学研究科教授。
現在の研究分野：　光電気化学分野を中心に、ナノ複合材料の創製と光機能の開発に関して研究している。

■トピック■

「炭素は光る」

三菱ケミカル株式会社　服部　剛

１．はじめに

私は社会人ドクターを目指した 3 年間を含め高木先生に 6 年間ご指導頂きました。また、自宅が近いこともありプライベートでも長らくお世話になっています。この投稿を機に先生から強い影響を受けた幾多の場面を回想しながら先生を表現するに適切な言葉は何だろうと考えたときに、「アジリティ(Agility)」と「トレランス(Tolerance)」が思い浮かびました。私は現在、化学メーカーの管理職として研究管理に携わっていますが、これらのキーワードを深堀すればするほど、お手本として学ぶべきところがいくつも隠れていることに気づかされます。ここに記した私なりのまとめがこれを読んでくださっている学生や若手研究者の参考となれば幸いです。

２．Agility

聞きなれない言葉かもしれませんが、「アジリティ」とは、瞬間的な速さを意味します。最近は、目まぐるしい環境変化に即応する経営や組織運営のあり方における機敏性を表すのにも使われています。ところで、もしあなたが「イノベーション(Innovation)」を先導するよう求められたら、①半端ない探求心を礎に「気づく力」が強化された状態で②ビッグデータから本当に必要なものを「的確に射抜く」、ことはできますか？

私が最初に先生に師事したのは合成粘土を使ったナノコンポジットの光化学の研究を始められた頃でした。当時は組み合わせが斬新だなとしか思わなかったのですが、後に会社に入って管理職になり自分でテーマを設定するようになった折に、自分が目にした実例として「その発想の起源」や「やると決めてからの行動力」がどのように生まれたのだろうかと想像したことがあります。ご存知の方は多いと思いますが、昔の先生の車のトランクは宝箱とかおもちゃ箱みたいで、ゴルフバッグ、テニスラケットとネットとボール、釣り竿とクーラーボックス等が入っていて、思い立ったらいつでも行動できるようにされていました。研究も同じで、好奇心を持っていろいろなところにアンテナを張って手札を増やし、ひらめいたらいつでもとりかかれるように準備されていました。偶然に何かを発見した経験や求めずして思わぬ発見をする能力を「セレンディピティ（serendipity)」と言います。誰もが羨むこの能力を先生は持っていたと思います。ただ、それは異分野で行われていることにも興味を示し、そこで得られたヒントを自分のものとして使えるレベルにパッケージ化する仕事術を意識して実行し続けたからこそ生まれた必然だと言えます。研究者としての幅は好奇心の幅と強く関係しますから、若いうちは特に意識していろいろなことに首を突っ込むくらいでちょうど良いです。

３．Tolerance

「トレランス」は一般的に点や線等の座標値の精度であるモデリング精度を指しますが、ここでは、偏見にとらわれない公平さ、独断的でないものの見方、との意で用います。

私は 4 年生の時は選手として、大学院に進んでもコーチとしてアメリカンフットボール部に入りびたりになっていました。ろくに研究室に顔を出しませんでしたから、(ちょうどバブルがはじけた頃で) おそらく研究室にとっても不良債権だったと思います。そんな私にも先生は我慢強く、同期の博松君と同じ時間をかけて指導をして下さいました。中でもセミナーで論文紹介をする前日の夜に、理解できずに先に進めなかった部分について質問したときに、簡潔でありながら丁寧に解説してもらったシーンを今でも良く思い出します (どんな質問をしたかは全く覚えていないのですが。。。(笑))。

ところが会社に入って管理職となり後進の育成がミッションの一つに加わるとわかるのですが、「勘のいい人」と「それほどでもない人」を辛抱強く同じように指導することが如何に難しく簡単に実践できないかを思い知らされます。これは短期間に成果を挙げようとすると、知らず知らずのうちに、「勘のいい人」に期待して手をかける一方で「それほどでもない人」に時間をかけて指導することをしない、アンコンシャス・バイアス (＝無意識の偏見) が機会を均等に与えることを妨げるからです。これが続くと組織内に不公平感が蔓延して組織は弱体化し、結果として業績低下につながります。逆に、公平な組織運営をすればチームのパフォーマンスは向上し業績向上の切り札になります。これは、トレランスがダイバーシティーマネジメントの根幹であることを示しています。大学における研究開発の現場では 30 年に一人のスーパースターを育てる組織運営が求められるケースもあると思います。でも、あえて企業で安定した組織運営のために用いられているダイバーシティーマネジメントを教育の場に取り入れた先生の手法は、一度大学を離れられた経験とチームのパフォーマンスに重点を置いた組織運営とが相乗的に組み合わさって生まれたのだと想像します。

４．産学連携

話はガラッと変わって。。。せっかくの機会を頂いたので、特集号にはなじまないかもしれませんが、企業に勤める私から見た産学連携のあるべき姿について私見を述べます。

これをお読みになっている方のほとんどは素材研究 (素材の機能の進歩性を訴求する研究) をされていると思います。もし既に企業との共同研究をされているなら、その素材のもつ「革新的な機能」に企業が可能性を見出しているはずです。

ここで、企業が本心から研究を応援しているとしても常にその先の事業化は考えているものです。ですから、「その素材は安全なのか (安全性)」、「従来にないプロセスで作られているか (独創性)」、「その機能はずっと継続するのか (耐久性)」等は最初から気にしていますし、完成度が高くなるにしたがって「いくらで作ることができるのか (コスト)」を気にするようになります。これらの企業が事業化に向けて気にしている事項に無頓着な研究者や TCO 担当者が企業との窓口をしているならば、せっかくの産学連携も短命に終わってしまうでしょう。うまくいかなかった真の原因がわからなければ失敗体験だけが残るので、大学が産学連携に及び腰になるのも理解できます。

一方、大学から「企業が出す研究開発費は数百万円程度で本気とは思えない。にもかかわらず成果だけは求める」、「大学は論文を書いてそれが認められないと研究室を維持できないし偉くなれない。産学連携ばかりしていると居場所がなくなる」、などいった話が出ます。しかしながら同じような話をアメリカの大学で聞いたことがありません。これは、企業が研究の一部をアウトソースすることが一般的で大学がその受け皿になっていること、また、集めた研究資金の一部を大学に上納する仕組みによってより多くの研究資金を集めた人が評価されること、といった仕組みの違いが背景にあるからと想像されます。でも本当にそれだけでしょうか？

これまで述べてきた産学連携でよく見られるミスマッチは、おそらく日本の大学でビジネスモデルを意識した研究をしている人がまだ少ないから起きるのだと私は受け取っています。私は基礎研究を大学の役割として否定しません。ただ、何にでも程よいバランスがあるので、ベストミックスに向けて大学と企業とのギャップを埋める努力を続けたいと思います。

５．黒い炭素が光る？

私は現在、ナノ炭素材料の開発に従事しています。炭素材料は昔からある古い素材の代表です。しかしながらグラフェンやカーボンナノチューブを代表とするナノ炭素は未だに新しい用途や機能が開拓され続けている注目のキラッと光る素材です。

カーボンブラックを代表とする純度の高い炭素材料は黒鉛構造を基本としています。そのため広い波長範囲の光を吸収します。だから「黒い」のです。黒の中でも「漆黒」は高貴な色として認知されており、それも手伝って高級車と言えば黒というのが定番です。ですから、この仕事についた 15 年前にはこの黒い炭素を光らそうとは思いもしませんでした。しかしながら、ナノ炭素の一つであるグラフェン量子ドットが青～緑色の光を発することが公表されてからは、(いまさら光化学の面白さに目覚めたのか) 誰もなしえたことのない赤色発光を実現させて商品化したいと思うようになりました。ただ、事業に直結しない基礎検討であることやトップダウン法による再現性の悪さも手伝い量子収率の悪い緑～黄の発光が精いっぱいでなかなかあと一歩がブレークスルーできずにいます。

こんな失敗続きのときにはふと「高木先生だったらどうするかな？」と思うことがあります。この自分への問いかけは、「常識の壁」、「専門性／前例の壁」を取り払ったら何かが見えてくるのではないかとの意を込めて使っているのですが、修行不足なのか思いとは裏腹に容易にこれらの呪縛から抜け出せません。何かが足りないのです。南の島でバカンスして頭をリフレッシュしたらいいアイディアが浮かぶでしょうか、ねぇ先生？

６．最後に

不確実性が高く不透明な時代にあって競争に打ち勝ってトップランナーであり続けるために必要なスキルは上げればきりがないでしょう。とは言いながらも、上述した意思決定のスピードや効率（＝アジリティ）、ダイバーシティーマネジメント（＝トレランス）は中でもとりわけ重要なキラキラワードです。先生が実践されてきたこれらを手本として、いろいろな人との出会いを大事にして「一人一人に寄り添う仕事をする」ことを実践し、いつかは光機能材料で一旗あげたいです。

著者紹介

服部　剛（はっとり　たけし）

三菱ケミカル株式会社　四日市事業所　製造３部　技術室長

略歴：1991年名古屋大学工学研究科博士課程前期課程修了、同年三菱化成株式会社（現：三菱ケミカル）入社、2006？年　博士（工学）（名古屋大学）、2016年より現職。

現在の研究分野/テーマ:　タイヤ素材やインキ素材向けナノ炭素材料､特にカーボンブラック、の開発に従事、

■トピック■

「大学を離れて思うこと」

TOTO株式会社　志知哲也

今回、髙木克彦先生の特集号に、先生にゆかりのある多くの方が寄稿されると伺っている。先生の下を離れて既に15年が経ち、現在は層間化合物の光化学からは離れた分野で仕事をしているが、当時のことを振り返り、いま大学を外側から見て感じることを伝えたいと思う。

１．髙木先生との出会い

1990年4月、私は卒研生として当時高木先生が助教授を勤められていた名古屋大学工学部応用化学科の有機反応化学講座へ配属になった。配属が決まるとすぐに同期の4人が集められ、教授の先生から4つの研究課題が示された。1年間取り組む卒業研究テーマの選定である。その中の一つに、粘土鉱物の層間に芳香族オレフィンをインターカレートし、紫外線を当ててシクロブタンを作るという課題があった。二次元の空間に分子を閉じ込めて光反応させることにより、生成物の立体化学を制御するというものである。直感的に面白いと感じ、最初に手を挙げてこのテーマをいただいたことを今でもよく覚えている。これが髙木先生が手がけられていた層状化合物の層間を利用した光化学反応の研究テーマであった。それまでの大学生活を漫然と過ごし、ぎりぎりの成績でようやく進級できたような出来の悪い学生だったが、卒業研究は大変ながらもとても楽しく、人が変わったように夜遅くまで実験に没頭した。以来、大学を去るまでの13年もの間、髙木先生の下で層間化合物の光化学や光機能性について研究をさせていただくことになった。

２．分子配向による光化学反応の立体選択性制御

当時の研究について少しだけ触れておこうと思う。髙木先生は、粘土鉱物の層間やミセル、ベシクルといった分子集合体を使って光反応性分子を凝集配向させておき、紫外光を照射して特異な反応を起こすという研究をされていた。私に最初に与えられた層状化合物は、層状複水酸化物（LDH）の一種であるハイドロタルサイトであった。層状化合物としてはモンモリロナイトやサポナイトなどカチオン交換性の粘土鉱物はよく知られていたが、LDHのようなアニオン交換型は当時まだ珍しい存在だった。この層間に桂皮酸類をインターカレートし紫外線照射すると、高い効率で光二量化が起こるだけでなく、11ある構造異性体のうちただ1つの異性体だけに高い選択性を示した。分子構造を変えたりアニオン交換容量を変えたりするとその選択性が変化することを示し、LDH層間での分子の配向構造と光二量化の立体選択性が密接に関連することを明らかにすることができた。その後もLDHを使って様々な光反応を行った。ベンゾイル安息香酸と芳香族オレフィンの光環化反応を起こして生成するオキセタンの立体化学を調べたり、4-カルボキシスチレンを層間で光重合させてタクティシティの選択性を調べたり、また、水素引き抜きからピナコールを生成する反応で不斉を制御するといった、二次元分子配向場での光化学反応の立体化学を制御する仕事に取り組み、博士号まで取得することができた。

1997年、高木先生が結晶材料工学専攻で研究室を持たれた際、ちょうど私がPh.Dを取得するタイミングだったこともあり、助手として採用していただけることになった。この頃から先生の研究の方向性が光機能性材料にシフトし、層状化合物を有機光化学反応の鋳型として利用するだけでなく、そのようして得られた有機無機複合体そのものの光機能性に着目した研究へとさらに発展していくことになった。それまでにもスピロピラン

等のフォトクロミック分子を層間に固定する研究を手がけられていたが、層間重合で形成したポリジアセチレン/LDH複合体の導電性であったり、層状チタン酸とポルフィリンを複合化させてホストーゲスト間の光電子移動特性であったり、層間化合物の光機能材料としての可能性を幅広く模索した。

学部生時代から13年にわたり高木先生の元で層間化合物の研究に勤しんだが、いま思い返してみると、研究室の立ち上げなど大変な仕事も多かったが、研究活動に対してはずっと興味を失うことなく楽しく続けられたと感じる。その理由は先生が選ばれた二次元配向場の光化学というテーマの面白さがあったからだと思う。当時はまだ学部の体制も専門分野に細分化されており、異なる領域をまたいだ研究はまだ多くはなかった時期であったが、いつでも新しいことに取り組まれる好奇心旺盛な先生らしく、学際的な研究領域を開拓されてきたことはすばらしいと思うし、私自身がその研究活動の一翼を担えたことは大変幸運だったと感じている。

３．大学を離れて

私は高木研の助手を6年間務めた後、東海旅客鉄道株式会社（JR東海）の機能材料研究所に移り光触媒の技術開発に取り組んだ。ホンダーフジシマ効果の発見者である藤嶋昭先生が東京大学を退官され、JR東海の研究施設（愛知県小牧市）で機能材料研究と新規事業開拓につてのプロジェクを始められることになり、その研究員として応募したという経緯である。大学での基礎研究には未練があったものの、当時、層間化合物の光機能として光触媒や色素増感太陽電池への応用を模索していたこともあり、事業化に取り組んでみるのも良い機会と考え大学を離れる決心をした。JR東海では、層間化合物ではないものの、ホスト材料のひとつとして研究していたチタニアナノシートの光触媒コーティングへの応用に取り組み、通常では達成できない硬度の光触媒塗膜を開発した。二次元の形状を密着の強さに活かした開発成果である。

私が大学で助手を務めていた2000年代は、大学院重点化や独立行政法人化など、大学を取り巻く環境が大きく変わりはじめた時期であった。校費が大幅に削減されて競争的資金獲得が必須となってきていたし、助手のポストも任期が付き腰を落ち着けて研究に打ち込める状況でなくなってしまった。そうした研究者の立場の変化も大学を離れることを選択した動機だった。大学改革に絡んで産学連携という言葉が当時よく使われ、大学と企業の間の人材の流動が推奨されていた。私がJR東海へ移ったのもそういった時流に乗ったものであった。転職に際して学と産との関係について髙木先生からいただいた「死の谷を埋める」という言葉が心に残っている。大学で研究されている最先端の科学技術と、産業界で実際に利用されている工業技術には、“死の谷”と表現されるほど大きな隔たりがあり、いくらすばらしい研究成果であっても、なかなか実際の製品に生かされない。基礎研究は当然重要だけれども、この死の谷を埋めて先端技術を速やかに製品に応用できるようにしていくことも考えていかなくてはいけない、という趣旨であった。

JR東海でのプロジェクトが終了した後、私はTOTO株式会社の環境建材事業部へ移り光触媒塗料の商品開発に従事している。ご存知の通り、光触媒は有機物を分解する強い反応性があるため、汚染防止に役立つ反面、塗膜自体も攻撃してしまい、十分な耐久性を確保することが難しい。防汚性と耐久性を両立する塗装の設計は現在でも難しい課題である。そうした難しい光触媒塗膜の設計において、大学時代に慣れ親しんだ光化学反応の基礎知識が今になって大いに役立っている。基礎研究を極める道は諦めてしまったが、先生に言われた死の谷を埋める役割を技術者として果たすことで、社会に少しでも貢献することを信条に仕事に取り組む毎日を過ごしている。

４．最後に

私自身は大学の役割はやはり基礎研究にあると感じている。どのような結果がでるのか分からない、結果が出たとしても将来どのように利用されるのかも分からない、そうした地道でありながらも山を当てるような基礎研究は、営利活動を目的とする企業では継続的に実施していくことができない。教育など公益的な側面をもつ大学こそが、成果にとらわれずに基礎研究を担う機関として相応しく、そこに軸足をおいて欲しいと思う。今年ノーベル医学生理学賞を受賞された本庶祐先生が「もうちょっと（基礎研究費を）ばらまくべき」と発言されたが、私も基礎研究に対しては過大な成果を求めず、無駄があることは承知の上で社会全体が支えていく必要があると感じる。

私が携わる光触媒塗装の商品開発において、増粘剤として粘土鉱物を使うことは度々あるが、層間化合物として利用したり、ましてや次元を制御するといった使い方をする機会は今のところ全くないと言ってよい。大学を離れて15年になり、すっかり先端の研究成果からは遠ざかってしまったが、地道に研究成果を上げられている諸先生方には頭が下がる思いである。いつの日か低次元系光機能材料の画期的な利用方法が見つかり、私のような立場の技術者が産業利用に取り組めるような日が来ることを願って止まない。

著者紹介

志知哲也（しち　てつや）

TOTO株式会社 主任技師

略歴：1991年名古屋大学工学部応用科学化卒業、1997年同大学大学院工学研究科物質化学専攻博士課程修了(博士(工学))、同研究科結晶材料工学専攻助手、2003年東海旅客鉄道株式会社技術開発部機能材料チーム光触媒グループグループリーダー、2012年より現職

現在の研究分野/テーマ：光触媒塗料開発

■トピック■

「スピロオキサジンの金属錯体形成を用いたフォトクロミズム」

信州大学工学部　錦織広昌

１．はじめに

著者が光化学、フォトクロミズム、粘土鉱物というキーワードを頼りに高木研のドアをたたいたのは、博士の学位を取得して間もないころであった。信州大学で学位を取得したが、進路も決まらず途方に暮れていたところ拾っていただいた高木先生には感謝申し上げたい。研究生として半年、その後研究センターの研究員となり、共同研究者として 1 年間お世話になり、信州大学に助手として戻った後も、公私にわたり熱心にご相談にのってくださった。高木先生との出会いをきっかけに始めた「スピロオキサジンの金属錯体形成とフォトクロミズム」の研究について紹介する。

光異性化により色が変化するフォトクロミック分子は、アゾベンゼン、スピロピラン、スピロオキサジン、ジアリールエテン、フルギド類など多数あり、多方面で研究されている[1)]。この反応は、光学スイッチング素子や光記録材料へ応用することが可能である[1–3)]。光異性化によるフォトクロミズムを示す分子のほか、光照射により金属イオンとの錯体形成で着色する分子もある[4–7)]。著者は、光化学の研究を始めたころから光で色が変わる現象に興味をもっていたため、高木先生が過去に粘土層間のスピロピランを研究された実績を参考に[8,9)]、研究材料として錯体形成能のあるスピロオキサジンを選んだ。

フォトクロミック分子の反応を上記のようなデバイスへ応用することを考えると、固体化することが求められる。その方法の 1 つとして固体マトリックスに分散させることである。これに関しては、有機分子を粘土鉱物の層間へ挿入する[8–12)]、ゾルーゲル法を用いて酸化物ゲル固体にドープするなど[13,14)]、固体にその光機能を付与する研究が広く行われている。比較的簡単な方法により、薄膜の作製などにおいて形状制御が可能である。特に可視光域に吸収のない無機材料にその微視的構造や機械的特性を変えることなく光機能を付加することが容易であり、少量の光機能性有機分子を無機材料と複合化することができる。

しかし、分子の動きが制限される固体の中での反応を制御するのは容易ではない。分子の異性化に必要な空間と化学環境が必要である。実際に無機固体中におけるスピロオキサジン類の関連化合物のフォトクロミック反応は溶液中と比較すると非常に遅い。分子とマトリックスとの相互作用を理解し、適切な環境を構築することが重要である。

２．モンモリロナイトとの出会い

高木研では、テーマ選びから自由にやらせていただいた。しかし、将来を見据え発展性が高く長期的に続けられるテーマを選ぶようご指導いただいた。ただ新しいだけ、誰もやっていないだけのテーマは却下され、直観的な興味だけを追いかけていた著者は目を覚まされた。高木研で当時中心的な材料の 1 つとして扱われてい

たのが、モンモリロナイトなどの粘土鉱物であったため、著者もそれを利用し、スピロオキサジンの金属錯体形成を用いたフォトクロミズムの研究を提案した。研究を進めるにあたっては、当時ポスドクとして高木研にいらした笹井先生にも多大なご協力をいただいた。

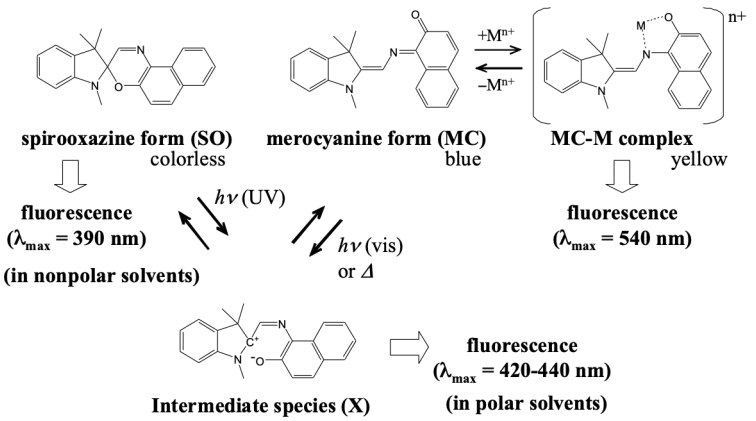


図 1　SNO の異性化と金属キレート化反応

フォトクロミック分子としてよく知られるスピロオキサジン(SO)類は、ある種の金属イオンを含む溶液中において SO 種の吸収領域である紫外光照射を行うとメロシアニン体(MC)へと異性化し [3]、蛍光性の金属錯体(MC-M)を形成する [4]。極性溶媒中では SO 種のスピロ環を形成する C–O 結合が開裂した構造で MC 種とは異なる非平面構造をもつ中間種(X)が存在し、蛍光を発する [15–18]。図 1 にスピロナフトオキサジン(SNO)の異性化と金属キレート錯体形成の反応を示す。ここではこの反応の制御に注目した。

SNO と塩化亜鉛の混合アセトン溶液に SO 種の吸収領域である 350 nm の光を照射すると、450 nm 付近に吸収、540 nm 付近に蛍光を示す MC-Zn 錯体が増加する。この錯体は非常に安定であり、特に Cl^-を対イオンにもつ場合には、熱でも、MC-Zn 錯体の吸収領域である 450 nm の光照射でも解離しない。しかし、2 座以上の配位子となる NO_3^-や ClO_4^-が対イオンの場合は、光または熱でゆっくりと解離し、SO 種を再生することが知られている [4,19,20]。以上のような SNO の特性を考慮し、光により可逆的な反応制御が可能な環境を粘土層間において構築することを試みた。

界面活性剤を用いたアルキル基の修飾により疎水化したモンモリロナイト粘土層間に、アセトン溶液から SNO と Zn^{2+}を挿入し、350 nm および 450 nm の光照射時間にともなう蛍光スペクトルの変化を観測した。結果として、この粘土層間では十分な空間体積と極性環境のために、未修飾の条件に比べて高効率で X 種と MC-Zn 錯体との間の可逆的なフォトクロミック反応がおこることが明らかになった [21,22]。SNO と Zn の系では、極性を低くすれば SO 種、高くすれば MC-Zn 錯体の形成が有利になる結果が得られた。

３．ゾルーゲル系への展開

著者は信州大学に戻った後、もともと学生時代に行っていたシリカのゾルーゲル反応系の光化学研究を再開した。高木先生のご理解とご協力のもと、高木研において粘土鉱物層間で行っていた反応を、シリカ中で行うことにした。研究結果を論文にまとめるにあたっては、光化学討論会、固体・表面光化学討論会などの学会の際や、メールなどでもしばしば貴重なアドバイスをいただいた。

著者らは SNO と塩化亜鉛を含む透明なシリカゲルおよびアルキル修飾シリカゲル試料をゾルーゲル法により作製し、フォトクロミック特性を調べた [23–25]。溶液中では安定な MC-Zn 錯体を形成するため、光照射をしても MC-Zn 錯体を解離させることは困難であるが、シリカゲル中のように酸化物ネットワーク中に結合している Zn とは比較的弱く配位した錯体を形成するため、可視光照射により解離がおこりやすく、可逆的な過程が観測された。また、シリカゲル中には SNO が異性化するのに必要な空間体積があることが予想される。

SO 類と金属との反応を制御するためには、両者の適度な結合性を必要とする。著者らは、MC 種と酸化物ネットワーク中の Zn との結合の程度を調べるため、塩化亜鉛を含む透明なシリカゲルを SNO のアセトン溶液に浸漬し、ゲル部分の蛍光スペクトルを測定した[26,27]。350 nm 光照射中、照射停止後および 450 nm 光照射中における MC-Zn 錯体の蛍光強度の変化を調べた。350 nm の光照射にともない、MC-Zn 錯体の蛍光強度が増加し、溶液中に存在する SO 種または X 種が MC 種に異性化した後にゲル中の Zn と結合し、MC-Zn 錯体の形成が進行することを確認した。光照射をやめると、MC-Zn 錯体の減少がみられた。450 nm の光照射を行うと、MC-Zn 錯体の減少は加速した。

光照射により生成した MC 種はシリカゲル細孔内でネットワーク中の Zn と錯体を形成する。MC 種と Zn との結合は通常の溶媒中に比べ弱く、またゲル細孔は溶媒で満たされているため、錯体は容易に解離する。450 nm の光照射により錯体の解離は促進される。SNO と Zn を共ドープしたシリカゲル試料では、8 割程度の MC-Zn 錯体が狭い細孔内に取り込まれているため解離できない。これに比べ SNO 溶液に浸漬した Zn ドープシリカゲル試料では、分子のゲル内部への拡散が必要なため反応速度は遅いが、比較的大きな細孔内での反応であるため MC-Zn 錯体の形成と解離によるスペクトル変化は大きい。

SO 種の異性体の MC 種は溶液中の Zn^{2+}とは安定な錯体を形成するが、図 2 に示すように、第 3 成分に結合している Zn とは比較的弱く配位した錯体を形成するため、解離がおこりやすく可逆的過程が観測される。この反応は Zn の束縛状態による配位特性に強く依存すると考えられる。すなわち、束縛状態を変えることができれば反応を制御することが可能である。

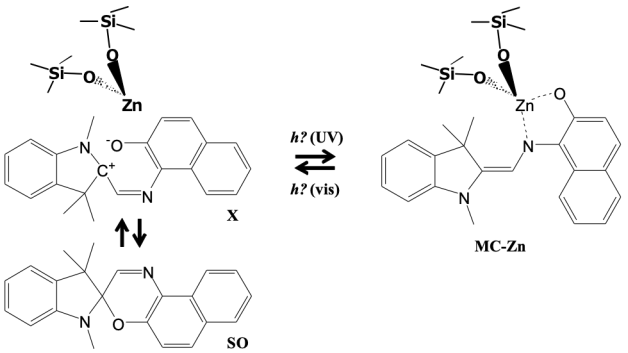


図 2　シリカゲル中における SNO の金属キレート化反応

４．最後に

フォトクロミック分子を無機固体マトリックスに分散させることにより、無機－有機複合フォトクロミック材料を作製することができる。粘土層間やゾルーゲルマトリックス中におけるこの種の分子の光異性および金属とのキレート錯体形成反応は、反応空間の大きさ、親水性および金属の束縛状態よる配位環境に強く依存する。無機マトリックスのゲスト空間のモルフォロジー、アルキル基を用いた疎水場や金属の配位状態の制御により、可逆的な光反応を達成することができることがわかった。

固体マトリックス中におけるゲスト分子の反応制御技術は、高機能な光メモリや光スイッチングデバイスに応用可能である。さらに、光反応により分子の蛍光性を制御するフルオロクロミズム[21–24,28]やゲスト分子の構造変化をマトリックスの屈折率[29,30]あるいは磁性変化[31,32]に利用するための方法なども研究されている。ゲスト分子の反応を決める因子を物理的化学的さまざまな視点から詳細に研究し明らかにしていくことで、目的の光機能を示す固体材料の創製が期待される。

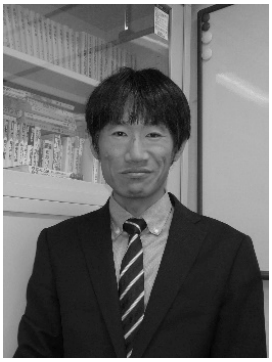
以上のように、高木先生の多大なご助力のおかげで、著者としては非常に有意義な研究展開ができ、自身の 1 つの柱を築くことができた。この場を借りてあらためて感謝を申し上げる次第である。

参考文献

1) H. Dürr, “Photochromism: Molecules and Systems”, Elsevier, p.1 (2003).
2) K. Matsuda, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **5**, 169 (2004).
3) W. Yuan, L. Sun, H. Tang, Y. Wen, G. Jiang, W. Huang, L. Jiang, Y. Song, H. Tian, D. Zhu, *Adv. Mater.*, **17**, 156 (2005).
4) J. Zhou, F. Zhao, Y. Li, F. Zhang, X. Song, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **92**, 193 (1995).
5) V. V. Korolev, D. Y. Vorobyev E. M. Glebov, V. P. Grivin, V. F. Plyusnin, A. V. Koshkin, O. A. Fedorova, S. P. Gromov, M. V. Alfimov, Y. V. Shklyaev, T. S. Vshivkova, Y. S. Rozhkova, A. G. Tolstikov, V. V. Lokshin, A. Samat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **192**, 75 (2007).
6) S. Kumar, D. Hernandez, B. Hoa, Y. Lee, J. S. Yang, A. McCurdy, *Org. Lett.*, **10**, 3761 (2008).
7) M. Natali, L. Soldi, S. Giordani, *Tetrahedron*, **66**, 7612 (2010).
8) K. Takagi, T. Kurematsu, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1517 (1991).
9) K. Takagi, T. Kurematsu, Y. Sawaki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1667 (1995).
10) M. Ogawa, T. Handa, K. Kuroda, C. Kato, T. Tani, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8116 (1992).
11) K. Takagi, T. Shichi, H. Usami, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4339 (1993).
12) S. Takagi, D. A. Tryk, H. Inoue, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 5455 (2002).
13) A. Slamaschwok, M. Ottolenghi, D. Avnir, *Nature*, **355**, 240 (1992).
14) C. Y. Shen, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1304 (1997).
15) S. Schneider, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **154**, 91 (1987).
16) M. G. Fan, Y. C. Liang, Y. F. Ming, J. X. Chen, T. Ye, Q. Y. Zhang, B. A. Xu and S. Jin, *Res. Chem. Intermed.*, **24**, 961 (1998).
17) X. D. Sun, M. G. Fan and E. D. Knobbe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **297**, 57 (1997).
18) H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.*, **29**, 485 (2003).
19) S. H. Kim, S. Wang, C. H. Ahn, M. S. Choi, *Fibers Polymers*, **8**, 447 (2007).
20) Z. Tian, R. A. Stairs, M. Wyer, N. Mosey, J. M. Dust, T. M. Kraft, E. Buncel, *J. Phys. Chem. A*, **114**, 11900 (2010).
21) H. Nishikiori, R. Sasai, N. Arai, K. Takagi, *Chem. Lett.*, **2000**, 1142.
22) H. Nishikiori, R. Sasai, K. Takagi, T. Fujii, *Langmuir*, **22**, 3376 (2006).
23) H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **183**, 53 (2006).
24) H. Nishikiori, N. Tanaka, K. Takagi, T. Fujii, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **189**, 46 (2007).
25) H. Nishikiori, K. Teshima, T. Fujii, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **11**, 1164 (2012).
26) 錦織広昌, *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.*, **57**, 77 (2011).
27) 錦織広昌, 手嶋勝弥, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **18**, 206 (2011).
28) N. Sanz-Menez, V. Monnier, I. Colombier, P. L. Baldeck, M. Irie, A. Ibanez, *Dyes Pigments*, **89**, 241 (2011).
29) J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J. Boilot, G. M. Tsivgoulis, J. Lehn, B. Darracq, C. Marois, Y. Lévy, *Chem. Mater.*, **10**, 1945 (1998).
30) S. Kucharski, R. Janik, *Optical Mater.*, **27**, 1637 (2005).
31) T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *Chem. Mater.*, **16**, 1195 (2004).
32) T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005).

著者紹介

錦織広昌（にしきおり　ひろまさ）



信州大学工学部・教授

略歴：1999年信州大学大学院工学系研究科材料工学専攻博士後期課程修了、同年博士（工学）（信州大学)、同年名古屋大学大学院工学研究科大学院研究生、同年名古屋大学高温エネルギー変換研究センター講師（研究機関研究員）、2000年信州大学工学部助手、2006-2007年ジョージア工科大学客員研究員兼任、2007年信州大学工学部助教、2010年信州大学工学部准教授、2015年より現職。
現在の研究分野/テーマ：　無機－有機複合材料の光化学、チタニアの光触媒能を利用した表面修飾、光触媒を用いた光燃料電池

■トピック■

低次元材料と高木先生と私

～多元系量子ドットの光機能制御～

名古屋大学工学研究科　亀山達矢

１．はじめに

高木先生が名古屋大学で教鞭を取られる最終年度に、私は運命のじゃんけんに導かれて高木研究室へと配属が決まり、研究人生をスタートした。すなわち、実際に高木研に所属したのは学部 4 年時の 1 年間だけであり、私よりも長く研究室に関わられた、多くの諸先輩方を差し置いて今回寄稿文を執筆させて頂くことは畏れ多いことである。しかし、その後も共同研究をさせて頂いたり、学会等でお世話になったりと高木先生と関わらせて頂く機会は多く、その都度、変わらない先生の研究への情熱や姿勢に学ばせて頂いている。現在の私は、自称、“名大高木研のしんがり”として、名古屋大学にて研究を行っている。

高木先生からは、層状化合物を剥離して得られる、シート状無機物質であるナノシートと有機色素との複合化と光機能に関するテーマを頂いた。これが、私にとってははじめての低次元材料と出会いであった。その後、2 次元物質のナノシートに始まり、1 次元のナノロッドや 0 次元の量子ドットへと、研究対象の次元を低下させながら現在に至る。高い発光特性と、量子サイズ効果に起因したユニークな物理化学特性を示す半導体量子ドットは、本会の趣旨にもとても合致した材料であるが、これまであまり取り上げられてこなかったと思う。そこで、頂いたこの機会に量子ドットに関する私の関わってきた研究の最近のトピックを紹介したい。

２．低毒性半導体量子ドットの合成と光機能の進歩

コロイド法により液相中に化学合成される、低毒性半導体ナノ粒子（量子ドット）の作製や応用に関する研究が、近年世界中で盛んに行われるようになっている。従来の CdSe、 PbS に代表される量子ドットは、① 幅広い吸収帯、② 高い発光量子収率（強い発光）、③ 量子サイズ効果による制御可能なエネルギーギャップ（E_g）（図１）を特徴とする。このため、光-電子、光-光、光-化学エネルギーなど、光のエネルギーを使いやすく変換するための、キーマテリアルと考えられている。現在までに、バイオマーカーや一部の液晶ディスプレイなどへの利用が進みつつある。しかし、毒性が高く環境への負荷が大きな重金属元素を含むことが問題となっており、低毒性な半導体量子ドットの開発が世界中で繰り広げられている。

I-III-VI 族半導体やこれをベースする固溶体からなる多元系ナノ粒子コロイドは、高い光吸収係数をもち、Cd や Pb を含まない低毒性元素から構成されるため、従来の半導体粒子の代替材料と

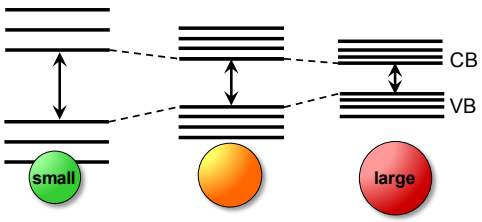


図 1　半導体量子ドットのサイズに依存して変化する E_g（量子サイズ効果）。

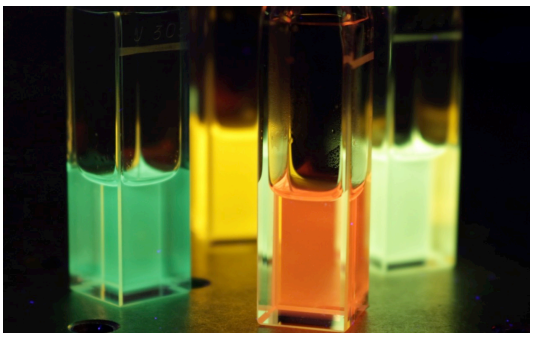


図 2　紫外線光下で組成に応じて発光色を変化させる $ZnS\text{-}AgInS_2$ 量子ドット。

して注目されている。これら、多元系半導体ナノ粒子と二元粒子との最も大きな違いは、その物理化学的特性が粒径だけではなく、粒子組成によっても変化することにある。特に I-III-VI 族半導体は結晶構造の似た II-VI 族半導体と固溶体を形成させることができ、その粒子組成がナノ粒子の物性に大きく影響することが知られている。私たちはこれまで ZnS と $AgInS_2$ とを固溶体化した、ZnS-$AgInS_2$ 量子ドットを開発し、その高発光性（発光量子収率最大 80%程度）（図 2）と組成制御による発光波長制御に取り組んできた[1,2]。さらに、精密な粒径制御方法を開発し、粒子サイズと組成によりエネルギー構造を制御できる新しい量子ドットとして報告した[3]。

一方で、高品質な従来からの量子ドットを代替するためには、光特性の更なる高機能化が必要不可欠である。特に多元系量子ドットの問題点として、発光スペクトルがブロードになりやすい（FWHM > 200-300 meV）ことがあげられる。表面もしくは結晶内部に生成する、欠陥構造がバンド間に電子準位を形成し、これを通じて放射性再結合するためである。I-III-VI 半導体量子ドットとして、はじめて $CuInS_2$ 量子ドットの合成が報告されてから約 15 年経過する[4]。この間に解決されることがなかった、ブロードな発光スペクトルを、近年私たちの研究チームは、アモルファスな硫化ガリウム層で表面を被覆し、表面欠陥を除去することにより、半値幅 100 eV 程度の鋭い発光とすることに成功した[5]。このブレイクスルーにより、多元系量子ドットは従来の高毒性量子ドットと同等の光機能を付与することが出来たと言える。今後は、ディスプレイなど我々の身近なところに、低毒性量子ドットが使われるようになるものと期待される。

３．近赤外領域への拡張と波長制御

発光性の半導体量子ドットは、有機色素と比較して励起波長が限定されないことや、励起光や細胞内での耐久性が高いことなどの特長があり、既に細胞染色用のマーカーとして利用されている。特に近年では、波長 700～1300 nm の近赤外光を発するナノ粒子が、生体を外部から観察する *in vivo* イメージングに利用できることから注目されている。しかし、ここでもやはり従来の Cd や Pb を含む量子ドットの毒性が問題となる。そこで、我々は、I-III-VI 量子ドットをベースとした、近赤外光利用可能な直接遷移型の半導体量子ドットの新規開発と、その応用について検討するべく、バルクでの E_g が約 1 eV と近赤外光領域にある $AgInTe_2$ に注目し、その量子ドット化と粒径制御を行った[6]。

$AgInTe_2$ 量子ドットは、金属酢酸源と、トリオクチルホスフィンテルライドを前駆体として、1-ドデカンチオール中で反応させた。その反応温度を 180～300℃の範囲で制御した場合に、いずれの温度でも 1 次元に異方成長したロッド形状粒子が得られ、そのサイズは 5.5 nm から 8.2 nm へと、反応温度を 180 から 300℃へと増加させることによって増大した。発光ピークも 1100 nm から 1020 nm の範囲で短波長シフトし、発光量子収率は最大でおよそ 18%と求められた。現在 *in vivo* イメージングに用いられる代表的な有機色素であるインドシアニングリーン（発光収率 14%）よりも効率のいい近赤外発光材料である。$AgInTe_2$ 量子ドットを、マウスの皮下 2 mm 程度に注入したところ、外部からも十分に観測可能な発光が確認され、*in vivo* イメージングに応用できる材料であることを実証した。

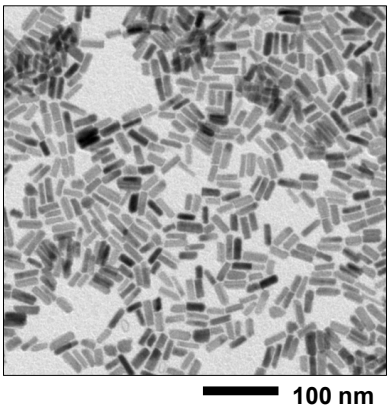


図 3 ロッド形状をした、ZnTe-$AgInTe_2$ 量子ドットの TEM 像。

多波長の発光を用いるマルチイメージングを達成するためには、より広いエネルギー領域での波長制御を達成する必要がある。一方、すでに述べたように I-III-VI 族半導体は、結晶構造の良く似た II-VI 族と固溶体を形成

し、その固溶体組成比を制御することで、E_g を連続的に変化させることが可能である。そこで、近赤外光領域での波長制御を目的として、$ZnTe_2$ と $AgInTe_2$ の固溶体（ZAITe）量子ドット（図 3）の合成を試みた[7]。得られた粒子の吸収スペクトルの立ち上がり波長は、組成中の Zn の割合の増加にともない、1030 nm から 760 nm へと短波長シフトした。発光ピーク波長も同様に短波長シフトした。しかし、固溶体組成中の ZnTe の割合が 75%まで増加すると、バンド端発光ピークよりも長波長側に、強い欠陥発光が観測され、バンド間に放射性再結合中心となる準位が生じたことが示唆された。ZAITe 量子ドットにおいて、高い発光性を得るためには、このような欠陥構造を改善する必要があることがわかったので、今後は結晶性の向上によりその発光特性を改善していくことで、Cd, Pb フリーの近赤外発光性量子ドットを開発したい。

4. おわりに

研究室最後のいわゆる追いコンの席で高木先生が、いろいろ大変なこともあったけれど、振り返るとそれらを含めて無駄なことは何も無かったと思うと、しみじみお話しをされていたことが印象深い。実は、冒頭に述べた研究室配属を決める運命のじゃんけんに“負けた”結果、私は高木研に配属され現在に至る。私も将来、研究者としての人生を振り返ったときに、あの時のじゃんけんに負けて本当に良かったと心から思えるよう、高木先生に導いて頂いた低次元ナノ材料の世界を極めるべく精進していきたい。

参考文献

1) Torimoto, T., Adachi, T., Okazaki, K., Sakuraoka, M., Shibayama, T., Ohtani, B., Kudo, A. & Kuwabata, S. *J. Am. Chem. Soc.,* **129**, 12388-12389 (2007).
2) Torimoto, T., Ogawa, S., Adachi, T., Kameyama, T., Okazaki, K. I., Shibayama, T., Kudo, A. and Kuwabata, S. *Chem. Commun.,* **46**, 2082-2084 (2010).
3) Kameyama, T., Takahashi, T., Machida, T., Kamiya, Y., Yamamoto, T., Kuwabata, S. & Torimoto, T. *J. Phys. Chem. C,* **119**, 24740-24749 (2015).
4) Castro, S. L., Bailey, S. G., Raffaelle, R. P., Banger, K. K. & Hepp, A. F. *J. Phys. Chem. B,* **108**, 12429-12435 (2004).
5) Uematsu, T., Wajima, K., Sharma, D. K., Hirata, S., Yamamoto, T., Kameyama, T., Vacha, M., Torimoto, T. & Kuwabata, S. *NPG Asia Mater.,* **10**, 713-726 (2018).
6) Kameyama, T., Ishigami, Y., Yukawa, H., Shimada, T., Baba, Y., Ishikawa, T., Kuwabata, S. & Torimoto, T. *Nanoscale,* **8**, 5435-5440 (2016).
7) Kameyama, T., Sugiura, K., Ishigami, Y., Yamamoto, T., Kuwabata, S., Okuhata, T., Tamai, N. & Torimoto, T. *J Mater. Chem. C,* **6**, 2034-2042 (2018).

著者紹介

亀山　達矢（かめやま　たつや）
名古屋大学大学院工学研究科・助教
略歴：2011年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了、博士（工学）．2011-2012年JX日鉱日石金属（現JX金属）株式会社を経て、2012年より現職。2018年より科学技術振興機構さきがけ研究（PRESTO）研究員兼任。
現在の研究分野/テーマ：　光電気化学・ナノ結晶材料化学

■関連学会レポート■

第8回サマーセミナー

第8回サマーセミナー世話人
井出裕介(NIMS, MANA)

2018年9月21日から22日にかけて日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第8回サマーセミナーが開催されました。21日はオープンセミナーとして物質材料研究機構（並木地区）にて，同日夜から22日にかけては，つくば山京成ホテルにて通常のサマーセミナーとして開催されました。サマーセミナーとしては異例の“海辺や離島以外”での開催となりましたが，多くの方に参加頂きました（事前登録者数：44名，内訳：招待講演2名，教職員14名，学生28名）。

今回のセミナーは，「複雑系材料の精密評価技術」という題目で，無機多孔体や無機有機ハイブリッド材料，分子材料の精密な構造評価，物性の完全解明に着目し，21日には冨中悟史先生（MANA）より「ナノマテリアルの精密構造解析に基づく機能の理解―X線二体分布関数を用いた原子位置の解析―」，立川貴史先生（神戸大）より「有機無機ペロブスカイトにおける光生成電荷とイオンのダイナミクス」の演題で講演頂きました。本研究会には構造解析の難しい材料を扱う研究者が多いことも相俟って，質疑応答の際には（休憩時間でさえも）活発な議論が交わされました（そうなるであろうと予測し，質疑応答が十分行えるようスケジュール調整した世話人冥利に尽きました）。

21日夜の学生によるポスターセッションでも，講師の先生方も含めた教員と学生とが活発に意見交換する様子が見られ，材料の合成と構造評価，応用との融合といった領域横断的な交流（本研究会の理念の一つか？）が実現されていたと感じました。22日は学生講演を中心に展開され，最後まで活発な議論が交わされました。本研究会および日本粘土学会研究グループ「粘土鉱物を利用した革新的材料創製グループ」等より，9名の学生に優秀講演賞，ポスター賞を授与しました。

最後に，招待講演をご快諾頂いた先生方，学生ポスターおよび学生講演の審査を快くお引き受け頂いた先生方，および全ての参加者の皆様に御礼を申し上げます。また，本セミナーの運営・準備の多くを担当頂いたMANAの小林美智子様と大石しのぶ様，NIMSの江口美陽先生，広島大学の津野地直先生(ならびに3名の学生)，研究室のポスドク，学生にここで感謝いたします。今回のセミナーは，MANAに協賛頂き，資金的な援助を受けました。ここに，厚く御礼申し上げます。

■会告■

【主催行事】

□日本化学会第99春季年会特別企画

イオン性2次元ナノ材料の構造構築と機能化

会期：2019年3月19日（火）9:30-12:30
会場：甲南大学（〒658-8501神戸市東灘区岡本8-9-1）
［交通］阪急「岡本」駅より徒歩約10分・JR「摂津本山」駅より徒歩約12分
参加登録/登録費：日本化学会春年会参加者はどなたでも無料で聴講できます

趣旨：無機ナノシートに代表される2次元構造の場や空間の化学が注目されている。中でも、イオン性の無機ナノシートや層状化合物は、2次元の異方的な静電場をもつことから、静電相互作用によるナノ構造形成とその機能性が、通常の等方性静電場における場合とは異なる。しかしこれまでの研究は、主として物質ごとに行われており、静電相互作用の異方性の観点から体系的に捉える試みはほとんどなかった。本特別企画では、さまざまなイオン性無機ナノシートや層状化合物の研究者を糾合し、2次元の静電場におけるナノ構造の構築とその機能性について包括的に議論するとともに、異方的な静電相互作用を基盤とする材料開発の今後を展望する。

プログラム
座長：(信州大)岡田友彦
09:30-09:35　趣旨説明(九州工大)中戸晃之
09:35-10:00　「層状複水酸化物のナノ結晶化による特異な表面反応場の創出」(大阪府大)徳留靖明
10:00-10:25　「層状複水酸化物の層間でなぜ炭酸イオンは安定なのか？-2次元空間での静電相互作用と水和を考える-」(島根大)笹井亮
10:25-10:50　「電気化学デバイス材料としてのLDHの可能性」(北海道大)忠永清治

10:50-11:05　休憩

座長：(島根大)藤村卓也
11:05-11:30　「水存在下で有効に機能するアニオン交換性層状希土類水酸化物触媒の設計」(千葉大)原孝佳
11:30-11:55　「イオン性二次元空間を用いた金属ナノ粒子の合成と特異的光学応答」(新潟大)由井樹人
11:55-12:20　「無機ナノシートと生体分子の協奏機能」(長崎大)鎌田海
12:20-12:30　おわりに(島根大)笹井亮

企画責任者/連絡先：中戸晃之（九州工業大学大学院　工学研究院）、nakato@che.kyutech.ac.jp

【主催行事】

□日本化学会低次元系光機能材料研究会 第８回研究講演会

主催：日本化学研究会低次元系光機能材料研究会
協賛：日本化学会
会期：2019年6月21日（金）10:00~18:00
会場：化学会館 7階ホール（〒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）

毎年開催している、日本化学会低次元系光機能材料研究会 第8 回研究講演会の日程と会場が確定いたしました。講演テーマやご登壇いただく方は、現在調整中ですが、皆様の積極的なご参加をお待ちしております。詳細は、次号および化学と工業誌の会告でお知らせする予定です。

企画責任者/連絡先：岡田友彦（信州大学工学部物質化学科）380-0928 長野市若里4-17-1
E-Mail:tomohiko@shinshu-u.ac.jp　電話 026-269-5414

■編集後記■

この度、低次元系光機能材料研究会ニュースレター第 19 号を発行することができました。巻頭言で笹井先生が触れられているように、第 17・18 号の山岸晧彦先生特集号に続き、本研究会発足のきっかけを創って下さった高木克彦先生の特集号ということで編集させて頂きました。今回も２回連続の特集号として、本第 19 号に続き第 20 号を発刊させていただく予定です。

高木先生にご縁のある方に執筆をお願いいたしましたが、全体を改めて見直してみますと、専門分野・研究理念・研究のキャリアなどが全く異なる方々からご寄稿を賜りました。これも高木先生が繋いで発展させてきた“縁”の一つであり、非常に楽しく編集をさせて頂きました。読者の皆さまにも、高木先生が取り持つ縁と発展を楽しんで頂けたらと思います。本号にご寄稿頂いた先生方には、学会および科研費の締め切りシーズンと大変お忙しい時期に、無理なお願いしてしまい大変申し訳ございませんでした。皆様のご協力深く感謝いたします。

2018 年 12 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 １９号　編集委員

由井樹人
新潟大学　大学院　自然系