

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32号

(2025年7月)

1. 巻頭言
「ひとりのしがない若手研究者からみた
低次元系光機能材料研究会の意義」
大阪大学 佐野 奎斗
3. トピック
「スピンを触媒とした分子変換」
慶應義塾大学 山本 崇史
5. トピック
「粘土層間に吸着したEu(III)錯体とクロミック分子
による電気化学的着色・発光制御」
千葉大学 中村 一希
7. トピック
「一次元らせんペロブスカイトによる
円偏光検出」
早稲田大学 石井 あゆみ
10. トピック
「上方／下方変換デュアルモード蛍光を用いた
全近赤外型蛍光温度センサの開発」
東北大学 長谷川 拓哉・大川 采久・殷 澍

14. 特別企画：はばたけ若手！

「酸化ゲルマニウム系ビルディングブロックを用いた
ナノ材料の合成と展開」

東京大学 林 泰毅

18. 学会関連レポート

日本化学会第105回春季年会特別企画

山口大学 鈴木 康孝

19. 会告

第14回サマーセミナー2025

早稲田大学 江口 美陽

21. 編集後記

■ 巻頭言 ■

ひとりのしがない若手研究者からみた 低次元系光機能材料研究会の意義

大阪大学 産業科学研究所 佐野奎斗

私がはじめて参加した学会は2016年9月に開催された「日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第5回サマーセミナー in 島根」だった。研究室に配属されてからわずか半年ということもあって目覚ましい成果があるわけではなかったが、指導教員である高木慎介先生は私を快く島根へ連れて行ってくれた。「行きたい!」といえどどこへでも連れて行ってもらえるのが高木研究室の恵まれているところだろう。ただし（おおよそこの研究室も同じかとは思いますが）「学会に参加する」＝「発表する」というのが高木研究室の暗黙のルールなので、締め切りぎりぎりまで粘って作ったポスターを片手に、期待と不安を胸にかかえて島根へ向かったのだった。

私の記憶では、川俣純先生、笹井亮先生、佐藤久子先生、鈴木康孝先生、忠永清治先生、宮元展義先生らたくさんの先生や学生が発表を聴きに来てくれた。飛び交う質問の数々にうまく返答するだけの余裕はなく、必死に言葉を発するのでせいっぱい、そんな苦い思い出がいまも脳裏に焼きついている。自分の無力さには大いに落胆したのだが、やり場のない悔しい気持ちは、どうしたかもっとうまく発表できるかを考える熱量に変わった。このときに気がついたことは、私は研究が好きだし、うまくいかないわりに発表もまあまあ好きということだった。

私がこのような前向きな気持ちになれたのは、みんなが楽しそうに発表を聞いてくれたからだと思っている。多くの学会に参加してきたが、この研究会主催のイベントほどアットホームで和気あいあいとしているものを私は知らない。そう考えると、もし最初に参加する学会がもっと殺伐としているものだったら、私が学会発表に対して抱く気持ちは180度異なるものだっただろう。「そのどこが面白いの?」とでも言われようものなら、足元に転がるポスターケースを投げつけていたにちがいない。以降、本研究会のイベントにはほとんど参加することがなかったが、これには、修士課程より井上晴夫先生との共同研究が始まったため、低次元系材料の研究を後輩に託していたという背景がある。

本研究会から姿を消した空白の8年間のあいだ、私には大きな変化があった。研究が仕事になったのだ。誰もがみんな好きなことを仕事にできるわけではない、そう考えれば喜ばしいことではあるのだが、現実はその甘くない。われわれ若手研究者には多くのばあい任期が定められているので、このあいだに研究成果をあげ、論文を執筆し、研究費を稼ぎ、きりがいいほど優秀な研究者でひしめく日本化学会のなかで次の仕事を探さなければならないのだ。「この仕事はいいよ〜。」などといった高木先生の話術に誘われてこの世界に飛び込んでみたものの、自由気ままに研究をすることが美德とされた研究室から一歩外へ踏み出すと、そこにはまったく異なる景色が広がっているのだった。

おもえば、高木研究室を卒業してから研究を楽しんでいたことはあまりない。むしろ「いつそのこと辞めてしまおうか」と何度考えたことだろう。ここだけの話、某転職サイトにも登録してみたが、結局は潔く辞めることさえできずに仕事と割り切って実験に励む毎日を過ごしてきた。こんな中途半端な気持ちのなかで研究に集中できるはずもなく、大学院を修了してからたいした結果も出せないまま、あっという間に3年という月日が流れてしまったのだ。（今日まで届く転職サイトからのメール配信を一向に解除しないのは、面倒臭さの影に隠れた心の迷いを表しているのかもしれない。）

これから研究者を目指す読者にネガティブな印象を与えないようことわっておくが、若手研究者がみんな同じような悩みを抱えているわけではない。それどころか、私の周りには羨望するほどに順風満帆な研究生活を送る研究者も多い。厄介なのは、ときに自身の能力とは無関係に、個々をとりまく研究環境が悩みのタネとなることも往々にしてあるということだ。もし自分ひとりの力ではどうにもならないとき、この研究会の先生はきっと手を差し伸べてくれることを忘れないでほしい。

苦悩や葛藤に苛まれながらも、なぜこの仕事を続けられてきたのだろうか？ 私にとって幸運なこととは一緒に頑張れる研究仲間がいることだ。高木研究室同期の大崎穰（九州大）、中里亮介（産総研）、後輩の荒川京介（東京理科大）、平出有吾（早稲田大）に加え、先輩には石田洋平先生（九州大）、藤村卓也先生（島根大）、塚本孝政先生（東京大）、大谷優太先生（北見工業大）といった目標となる先生がたくさんいる。特に、石田先生や藤村先生は学会でよく声をかけてくれるので、人見知りの私にとってはとってもありがたい存在なのだ。サマーセミナーでは当時山口大の学生だった田代啓悟先生（現静岡大）とも出会うことができたのだから、本研究会は若手研究者にとってよい交流の場になるだろうし、そこでのつながりはかけがえのない財産になる。

3月、関西大で開催された日本化学会第105春季年会（2025）のシンポジウム「低次元ナノ構造の光化学」に参加した。会場は、研究者として燦々続ける私の心境とは対照的に和やかな雰囲気につつまれていた。過去にたった数回参加しただけの研究会であるにもかかわらず、不思議なことにどこか懐かしさを感じた。9年前、研究者を夢見る私は、今の自分自身を見つめて何を思うのだろうか。

アニメだったか、ドラマだったか、いつかどこかで聞いた言葉が頭をよぎる。「昨日の自分が誇らしく思えたなら、それは今日、昨日よりも努力を怠ったということだ。」明日も研究者として生き残るために、日々の挫折を糧にして強くなってきたつもりだ。それでも私は、ただがむしゃらに研究に取り組んでいた過去の自分を、いまの自分よりずっと誇らしく思っている。

もっと純粋な気持ちで化学と向き合うべきではないか。結果を出さなければいけないプレッシャーによって押しつぶされていた大切なことをこの研究会は思い出させてくれた。もの思いにふけりながら何気なくひらいたフォルダの中に、高木研究室で後輩と一緒に取り組んだ低次元系光機能材料に関する実験データがあることに気づく。いいかげんに名付けられたファイルをかたっぱしから確認する作業はまるで宝探しのようで、これまでの自分が嘘であるかのように夢中になって論文執筆にはげんでいる。しがたない若手研究者にとって、化学を純粋に追求することが許されるこの研究会の存在は貴重だ。私はここでの活動を大切にしていきたいと思っている。研究を楽しんでいた過去の自分を忘れないために、研究の楽しさを未来の研究者へ伝えつづけていくために。

謝辞

本研究会にかかわるすべての研究者、特に本ニュースレターに寄稿する機会をくれた藤村卓也先生、本文中で名前をあげた先生、いまこの謝辞にまで目を通して読者のみなさまに心より感謝を申し上げる。

著者紹介

佐野奎斗（さのけいと）

大阪大学 産業科学研究所 助教

略歴：2022年3月 東京都立大学大学院都市環境科学研究科博士後期課程修了（博士（工学））。2020年4月より日本学術振興会特別研究員（DC2）（東京都立大学）。2022年4月より京都大学化学研究所 博士研究員。2023年4月より日本学術振興会特別研究員（PD）（京都大学）。2024年4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機化学、ナノ材料科学、光化学、コロイド・界面化学に立脚した新奇機能性材料の開発や構造物性相関の解明。



■トピック■

スピンを触媒とした分子変換

慶應義塾大学理工学部 山本 崇史

1. 高効率な分子変換反応を実現できる触媒の開発

言うまでもなく、触媒は化学反応に不可欠な要素であり、さまざまな分野で極めて重要な役割を果たしている。近年では、持続可能な社会システムを構築することが最重要課題とされており、高効率（高選択性・高収率・低エネルギー消費）な分子変換を実現できる触媒開発が盛んに進められている¹⁾。実際の触媒開発においては、界面・欠陥・歪みエンジニアリング、単一原子化、形態制御などが広く一般に用いられている戦略である。特に、遷移金属の電子状態を取り扱うdバンド理論（モデル）に基づいて合理的に設計された触媒を利用することによって、電気化学・光化学分野を中心として革新的な分子変換が報告されている²⁾。

2. 酸素発生反応（電極触媒: コバルトフェライト CoFe_2O_4 ）

水素は二酸化炭素を排出しない次世代のクリーンエネルギーとして期待されており、再生可能エネルギー由来の電力を活用した水電解による水素製造は社会実装に向けて精力的に研究が展開されている³⁾。水電解では陰極で水素、陽極で酸素が発生するが、反応系全体のエネルギー効率に目を向けると、酸素発生反応の過電圧が高いことに加えて副反応として過酸化水素が生成することから、いかにして酸素発生反応を円滑・選択的に進行させるかが鍵となる。つまり、酸素発生反応に対して高い活性をもつ触媒開発は極めて重要である⁴⁾。

陽極での反応の主生成物である酸素はスピンの平行に揃った三重項状態をもつことに対し、副生成物である過酸化水素はスピンが反平行に揃った一重項状態をもっている。したがって、スピン状態（配向）を制御できるような触媒を介在させることによって、選択的な酸素発生反応を実現できると想定される。このような背景のもと、2021年にYang・Xuらの研究グループは、磁場存在下でスピン配向させた強磁性コバルトフェライト（ CoFe_2O_4 ）を水電解の電極触媒として利用した高効率な酸素発生反応を報告している⁵⁾。磁場印加の有無や非磁性の電極触媒を用いた検討を通じ、本反応の鍵となるステップは最初の電子移動ステップにおける、 CoFe_2O_4 電極触媒と吸着した酸素種との間の強磁性交換相互作用であることが報告されている。

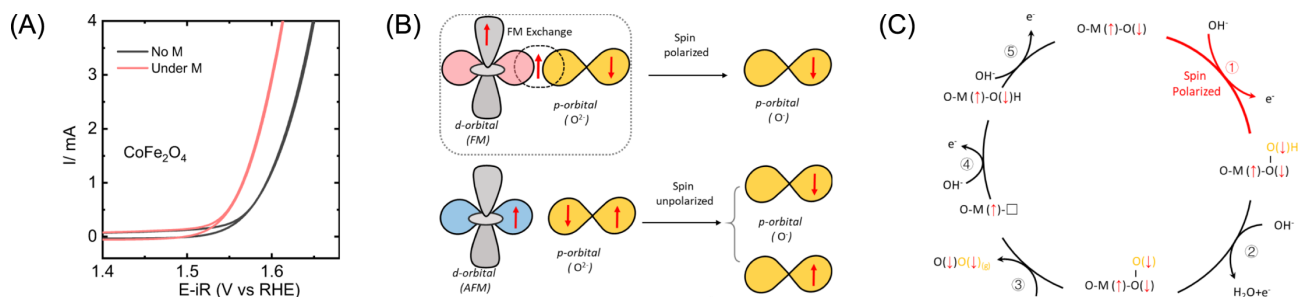


図1. 強磁性 CoFe_2O_4 を電極触媒とした酸素発生反応（参考文献5から転載）：(A) サイクリックボルタンメトリー、(B) スピン交換メカニズム、(C) 反応メカニズム

3. 二酸化炭素還元反応（触媒: Feスピン転移錯体）

炭素循環・カーボンニュートラルへの実現に向け、社会活動によって排出された二酸化炭素を再利用（アップグレード）する取り組みが多角的に展開されており⁶⁾、例えば、二酸化炭素の光還元反応においては、高い生成物選択性・回転数を与える触媒の開発が極めて精力的に行われている⁷⁾。特に、3d遷移金属イオンを含む光触媒においては、触媒能が活性中心のスピン・原子価の状態に強く依存することが広く知られていることから、構造変化に伴ってスピン状態が変化するスピン転移錯体を反応系に組み込むことによって触媒能が向上すると想定される。このような背景のもと、2023年にWu・Jiang・Zhangらの研究グループは、層状構造をもつFeスピン転移錯体とそのナノシートを触媒反応系に組み込んだ二酸化炭素の光還元反応において、高選択的な一酸化炭素生成を報告している⁸⁾。なお、本報告においては、著者らの研究グループはFeスピン転

移錯体とそのナノシートのスピン・原子価状態を ^{57}Fe メスバウアー分光によって明らかとする役割を担った。

^{57}Fe メスバウアー分光から、バルクのFeスピン転移錯体においてはスピン・原子価状態は高スピン Fe^{III} (100%) であったが、ナノシートにおいては高スピン Fe^{III} (43%) と低スピン Fe^{III} (57%) が混在する状態へと変化することが明らかとなった。密度汎関数理論による計算から、低スピン Fe^{III} 中心と反応中間体との軌道重なりが大幅に増加したことに伴って反応の活性化障壁が低下し、その結果として一酸化炭素が高選択的に生成する反応経路が提示された。

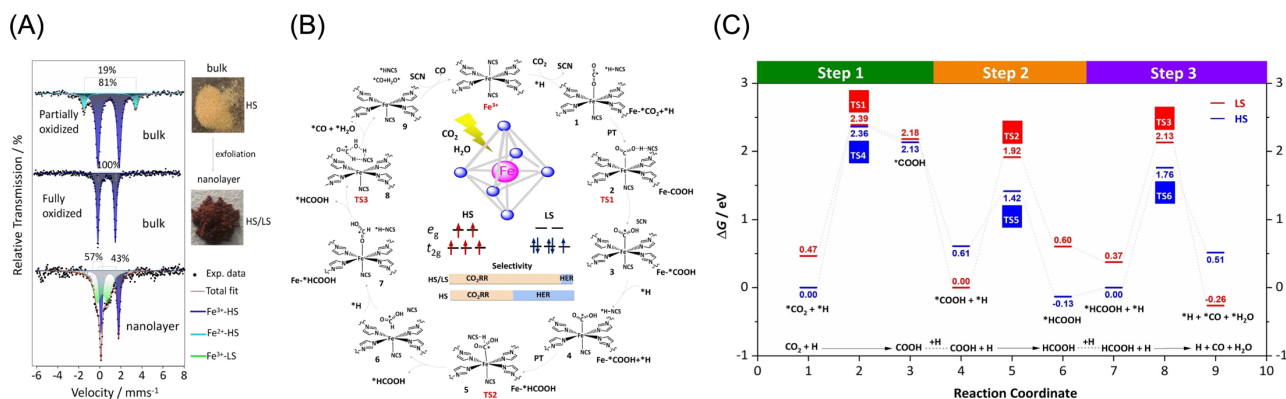


図2. Feスピン転移錯体を組み込んだ反応系における二酸化炭素の光還元（参考文献8から許可を得て転載）：(A) ^{57}Fe メスバウアー分光、(B) 反応経路、(C) ポテンシャルエネルギー図

4. 最後に

本稿では、スピンを触媒とした分子変換として、酸素発生反応と二酸化炭素還元反応を取り上げた。現在、この研究領域は加速度的に進展しており、さまざまな電極触媒・触媒反応系が報告されている。被引用数の多いReview論文を参考文献として挙げたので、これら参考文献を足がかりとして「スピンを触媒とした革新的な分子変換」に触れていただければ幸いである。

参考文献

- 1) Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science*, **355**, eaad4998 (2017).
- 2) S. Sun, Y. Zhang, X. Shi, W. Sun, C. Felser, W. Li, G. Li, *Adv. Mater.*, **36**, 2312524 (2024).
- 3) Z.-Y. Yu, Y. Duan, X.-Y. Feng, X. Yu, M.-R. Gao, S.-H. Yu, *Adv. Mater.*, **33**, 2007100 (2021).
- 4) M. Chatenet, B. G. Pollet, D. R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R. D. Braatz, M. Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, H. Schäfer, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 4583 (2022).
- 5) X. Ren, T. Wu, Y. Sun, Y. Li, G. Xian, X. Liu, C. Shen, J. Gracia, H.-J. Gao, H. Yang, Z. J. Xu, *Nat. Commun.*, **12**, 2608 (2021).
- 6) P. De Luna, C. Hahn, D. Higgins, S. A. Jaffer, T. F. Jaramillo, E. H. Sargent, *Science*, **364**, eaav3506 (2019).
- 7) H. Kumagai, Y. Tamaki, O. Ishitani, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 978 (2022).
- 8) D. Wu, H.-Q. Yin, Z. Wang, M. Zhou, C. Yu, J. Wu, H. Miao, T. Yamamoto, W. Zhaxi, Z. Huang, L. Liu, W. Huang, W. Zhong, Y. Einaga, J. Jiang, Z.-M. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202301925 (2023).

著者紹介

山本 崇史（やまもと たかし）

慶應義塾大学理工学部化学科・准教授

略歴：2007年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻・後期博士課程修了（博士（理学））、2007～2008年 フロリダ大学化学科・訪問研究員、2008～2009年 東京工業大学資源化学研究所・産学官連携研究員、2009～2014年 慶應義塾大学理工学部・助教、2014年～2014年 慶應義塾大学理工学部・専任講師、2023年より同・准教授。

現在の研究分野/テーマ：有機電気化学、磁気物性化学



■トピック■

粘土層間に吸着したEu(III)錯体とクロミック分子による電気化学的着色・発光制御

千葉大学 大学院工学研究院、中村一希

1. はじめに

近年、光・熱・電圧・力学的刺激などの外部刺激に応答して光学的性質を可逆的に変化させる機能性材料が注目を集めている。それらの中で、電気刺激に応答して可逆な色変化を示すエレクトロクロミック (EC) 材料は、低電圧で可逆的な着色反応を示すことからスマートウィンドウや電子ペーパーへの応用研究が進められている。また、物質の発光性 (フォトルミネッセンス) の強度や波長を電気化学的に制御するエレクトロフルオロクロミズム (EFC) も、新しいセンシング・イメージング技術として注目されている。我々は、EC材料と発光材料を組み合わせることで、単一デバイス中で着色・発光の両モードを電気化学的に協奏的に制御する報告を行ってきた。その中でも、EFCシステムにおける発光中心として、主に希土類錯体を用いた系に取り組んでいる。希土類錯体は、発光中心である希土類イオンとアンテナ配位子から成り、希土類イオンのf-f遷移に由来する鋭く特徴的な発光スペクトル、長い励起寿命、可視光領域での高い透明性といった特徴からEFC材料としても優れた候補と考えられる¹⁾。

本稿では、赤色発光を示すEu(III)錯体とEC分子による電気化学的な着色・発光制御の概要を述べた後、粘土化合物である有機化スメクタイトに赤色発光を示すEu(III)錯体、およびEC反応によってシアンに着色を示すビオロゲン誘導体(HV²⁺)を吸着させた粘土複合膜について、その電気化学的な光学特性制御について紹介する。

2. EC反応による希土類錯体発光の電気化学的制御^{1,2)}

赤色発光を示すEu(hfa)₃(H₂O)₂と、EC分子であるヘキシルビオロゲン (HV²⁺) を電解液に溶解し、これを2枚のITOガラス間に封入して二電極型の電気化学デバイスを作製した。この電気化学デバイスにおいて、HV²⁺が無色状態にあるときはEu(III)錯体の配位子の光励起により赤色強発光が観測された。一方、デバイスに-2.2 Vを印加し、HV²⁺のエレクトロクロミズムによりシアンにデバイスを変化させると、Eu(III)錯体からの発光は完全に消失した (図1)。種々の光物性測定の結果から、この発光消光現象は励起状態のEu(III)錯体から着色状態のビオロゲン分子への分子間エネルギー移動に基づくことがわかった。

そのエネルギー移動効率は99%以上にのぼり、3000 : 1という極めて高いON/OFF発光コントラストを得た。また、EC材料と発光材料の組合せを種々検討し、この発光変調は光材料から着色したEC材料へのフェルスター型の光励起エネルギー移動によって引き起こされることが分かった。本研究は、Eu(III)錯体の発光をEC反応によって制御した初めての例といえる。

3. 粘土/光機能分子複合膜の酸化還元特性と電気化学的発光制御³⁾

本系の発光制御は長距離のエネルギー移動によるものであり、電子移動に比べ分子同士の直接的な衝突の必要が無いことから、固体や凝集、吸着系で有効であると考えられる。そこで、層間内にカチオン性物質を吸着できる粘土化合物の一種である有機化スメクタイトの層間に発光性Eu(III)錯体とHV²⁺を共に吸着させることで、発光と着色を電気的に制御できる新規なデュアルモード表示媒体の構築を試みた。スメクタイトは、層状構造と高い陽イオン交換容量 (CEC) を有する粘土鉱物であり、その層間に機能性分子を吸着させることにより、安定なハイブリッド材料が得られる。本研究では、HV²⁺およびEu(hfa)₃(TPPO)₂錯体をスメクタイトに作用させた複合材料溶液を調製し、

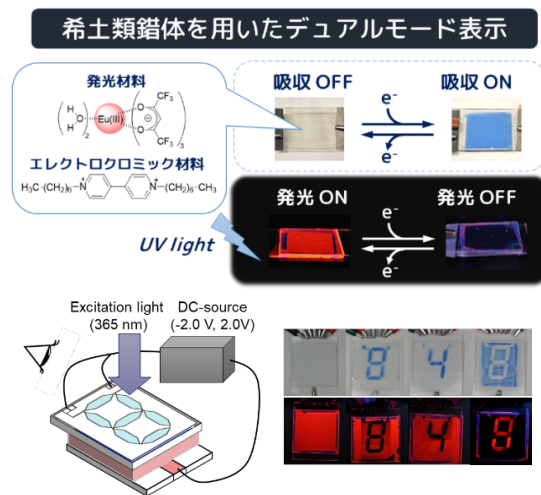


図1 希土類錯体とEC分子を用いた電気化学的な発光・着色制御

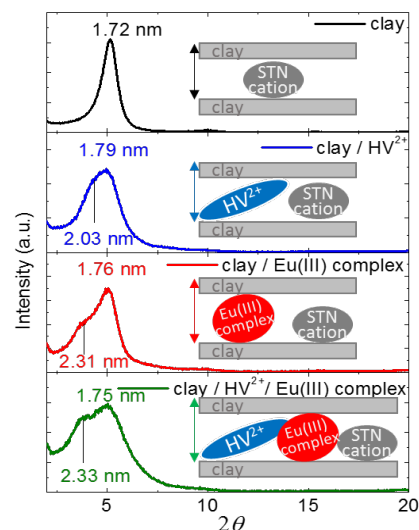


図2 Eu(III)錯体、EC分子を層間に吸着させた粘土複合体のXRDスペクトル

溶液をITO電極上に滴下・乾燥することで修飾電極を作製した。XRD解析より、 HV^{2+} およびEu(III)錯体は粘土層間に挿入されており、Eu(III)錯体の導入により層間距離が約1.7 nmから2.3 nmへ拡張された(図2)。複合体の吸収スペクトルの測定では、 HV^{2+} が層間に挿入されたことで構造が平面化した結果、吸収帯がレッドシフトすることが確認された。吸着量の評価により、スメクタイトCECに対し HV^{2+} が約40%、Eu(III)錯体が約10%吸着されていることが判明した。

複合膜修飾電極を作用極としたサイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、還元側への電位掃引により、 $-0.7\text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ 付近からスメクタイト層間に吸着した HV^{2+} の還元に伴う電流応答および波長610 nmの HV^{2+} の吸収増加が見られた(図3)。興味深いことに、Eu(III)錯体を共存させた場合、粘土層間距離が拡大することにより電解質の浸透性が向上し、 HV^{2+} の還元発色が促進されることが明らかとなった。反応電荷量の解析によって、複合膜に含まれる HV^{2+} の約13%が還元反応を受けたことが分かった。この様に、粘土化合物層間での発光/EC分子複合系においても、EC反応が進行することが明らかとなった。

次に、この粘土複合体を用いた電気化学デバイスの発光特性を評価した。着色電圧未印加前の無色透明状態では、配位子の光励起によってEu(III)錯体のf-f遷移に基づくシャープな赤色発光を示した(図4,5)。一方、デバイスに -2.0 V を印加し、 HV^{2+} のEC反応を誘起すると、Eu(III)錯体由来の赤色発光が大きく減少し、その消光率は99.3%に達した。各種分光測定により、この発光強度の減少は、主に励起されたEu(III)錯体から還元体である HV^{2+} へのエネルギー移動に基づいており、分子間距離・層間に対応すると思われる数種類の失活経路が観測された。また、適切な酸化電圧を印加することで HV^{2+} を消色状態とすることで、再びEu(III)錯体が発光することも明らかとなった。

4. 終わりに

我々が取り組んでいる希土類発光体とEC物質の複合システムは、希土類発光体の可視光透明性や長い励起寿命などが相まって、溶液・ポリマーフィルム・ゲル・電極吸着系や、今回紹介した層状化合物複合体など、様々な系において良好な吸収・発光の電気化学制御を可能としている。物質の色や光を様々なコントロールすることで、サイネージやセンシングなどの分野に貢献したい。

謝辞

本研究の一部は科研費、NEDO助成事業、池谷財団から支援を受けて行った。

参考文献

- 1) K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **50**, 100486 (2022).
- 2) K. Nakamura, K. Kanazawa, N. Kobayashi, *Chem. Commun.*, **47**, 10064 (2011). など
- 3) R. Cao, N. Kobayashi, K. Nakamura, N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C*, **13**, 1628 (2025).

著者紹介

中村一希 (なかむらかずき)

千葉大学・教授

略歴：2002年大阪大学工学部卒業、2007年同大学大学院工学研究科博士後期課程修了（博士（工学））。同年、三菱電機株式会社入社、2009年より千葉大学大学院融合科学研究科・助教、2015年同・准教授、2017年同大学院工学研究院・准教授を経て2023年より現職。専門分野は光化学、発光性希土類錯体、電気化学

現在の研究分野/テーマ：電気化学イメージングデバイス、メゾスコピック発光材料

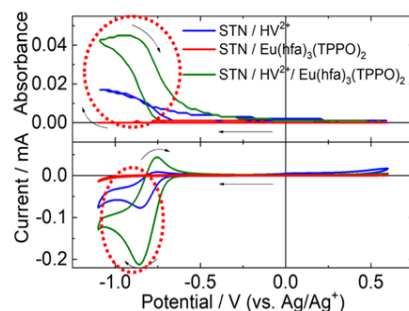


図3 粘土複合体のサイクリックボルタンメトリーと610nmの吸光度変化

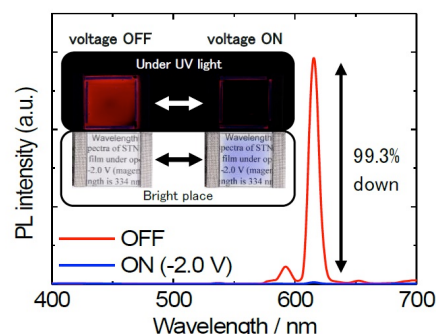


図4 粘土複合体を用いて作製した2電極型電気化学素子の発光スペクトル

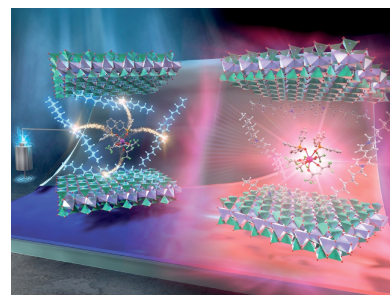


図5 粘土化合物層間における発光・着色のデュアルモード制御概念図 (reused from ref.3 with permission from the Royal Society of Chemistry).



■トピック■

一次元らせんペロブスカイトによる円偏光検出

早稲田大学先進理工学部、石井あゆみ

1. はじめに

光の物理量の中でも偏光は、人間の目では検出できない有用な情報を含む。例えば、物体での反射・透過・散乱により様々な状態に変化することから、通常の光では認識しづらい物体の詳細な表面状態を可視化することができる。特に円偏光は、物体を曲げたときに見られる複屈折や応力の分布など、物体の多様な情報が反映される。生体系では、生物と無機物質を見分けるため、円偏光（キラリティ）を標準的に利用していることがわかっている。例えば、節足動物のシャコの目は左右円偏光を区別でき、片方の目だけで奥行きを認識することができるとされている¹。コガネムシは、その体表が左円偏光のみを反射することから、円偏光により個体を識別することができる²。このように微弱な偏光（特に円偏光）を検出することができれば、生体認識やその機能の解明に至るまで、これまで“見えなかったものの可視化”が可能となる。一方で、人間の眼は偏光を捉えることはできない。カメラなどのイメージセンサーに内蔵されたフォトダイオードも、偏光を直接識別することができないため、偏光子をアレイ型に積層する必要がある。ピクセルごとに偏光方向を分離する空間を犠牲にした構造であることから、偏光検出は検出感度や消光比の向上が課題となっている。さらに円偏光を検出しようとすると、さらに波長板が必要となり、感度が著しく低下することから実用化には至っていないのが現状である。

本研究では、既存の素子では不可能な円偏光の直接検出を実現するべく、無機化合物に有機キラル分子を導入した低次元ハイブリッド構造を提案している。円偏光した光子は、左右の偏光方向で ± 1 の角運動量を持つ。光学遷移の選択則から角運動量は保存されるため、円偏光の偏光方向に応じて、電子はスピン選択的に励起される。例えば、スピン軌道相互作用が大きい物質を含む界面・表面などに円偏光を斜めから照射すると、スピン偏極により生じる微弱な電流が観測されることが知られている（円偏光フォトガルバニック効果）。強いスピン軌道相互作用は原子番号の大きな重原子で生じる。一方、重原子を含む非磁性無機固体の電子バンドは、時間反転対称性と空間反転対称性の結果、通常スピンは縮退している。これに対し、キラリティや極性構造を持つことで結晶構造に空間反転対称性の破れが生じると、電子スピンの縮退がとけ、スピン分裂が生じることが知られている。さらに、電流や磁場による散逸で時間反転対称性が破れると、スピンの向きに偏りが生じる（スピン偏極）。例えば、空間反転対称性の破れと強いスピン軌道相互作用から、電流による散逸で時間反転対称性を破ることにより、電子の運動方向に伴いスピンの向きにも偏りができ、非磁性物質が磁化する現象（電流誘起磁性）やスピン偏極した電子の流れを生み出す現象（CISS効果）が注目されている。次世代半導体材料として応用が期待されている一方で、空間反転対称性の破れた無機物質の例は少なく、スピン分裂やスピン偏極に対する物理特性について未解明な点が多くあることから、デバイスとしての機能デザインには至っていない。

本研究では、光によるスピン偏極状態の形成を利用した新しい光検出技術を創出すべく、重原子からなる一次元らせんナノ物質の特異的な電子・スピン状態を有機-無機ハイブリッド構造により制御した新しい光半導体材料とデバイスの創製を行っている。これまでに、重原子から構成されるらせん配列を分子キラリティにより操作した有機-無機ハイブリッド材料を創製し、その一次元配列による特異的な電子・スピン状態を利用した新しい光デバイス機能を報告している^{3,4)}。本稿では、一次元らせん構造を有するハロゲン化鉛ペロブスカイト薄膜を用いた光検出素子の円偏光検出特性について紹介する。

2. 有機-無機ハイブリッド一次元らせん結晶薄膜の創製

ハロゲン化鉛ペロブスカイトは、近年、シリコンに変わる次世代太陽電池材料として最も期待されている材料の一つであり、高い光吸収能・高いキャリア輸送性・湿式プロセスによる成膜が可能、などといった光電変換材料として優れた特性を有する⁵⁾。高い光電変換特性を示すものの、ペロブスカイト自身はキラリティを持たないことから、円偏光を識別することはできない。これに対し、著者らは、ペロブスカイト型構造の形成を有機キラル分子で制御することで、系全体に大きなキラリティを誘起することに成功した。

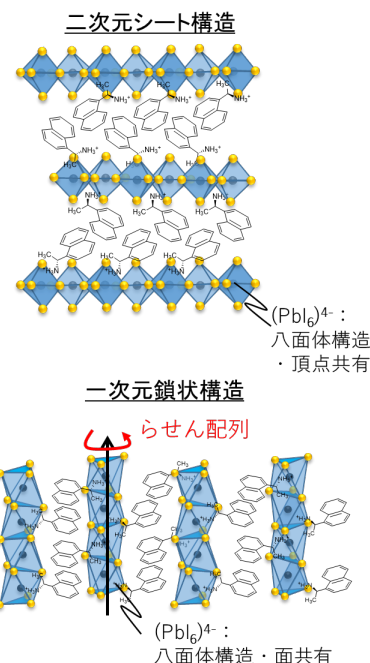


図1 低次元ペロブスカイトキラル結晶薄膜の構造

2.1 キラル結晶薄膜の作製と構造

ヨウ化鉛 (PbI_2) は、 R -(+)-および S -($-$)-1-(1-ナフチル)エチルアミン (以下、 R -NEA⁺および S -NEA⁺) と反応すると、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ からなる八面体構造が連結した無機層 ($(R\text{-or-}S\text{-NEA})_2\text{PbI}_4$) あるいは鎖状構造 ($(R\text{-or-}S\text{-NEA})\text{PbI}_3$) の低次元キラル結晶薄膜を形成する。XRD測定および Rietveld法を用いた構造解析の結果、層状構造では $[\text{PbI}_6]^{4-}$ が頂点を共有した二次元シートを形成し、そのシート間に R -NEA⁺ あるいは S -NEA⁺ が配列した構造であることが明らかとなった (図1上)。鎖状構造の場合、 $[\text{PbI}_6]^{4-}$ が面を共有し、らせん状の一次元鎖を形成する (図1下)。空間群は、どちらの構造ともキラルな空間群 ($P2_12_12_1$) を示す。さらに二次元 XRD測定から、層状構造では $[\text{PbI}_6]^{4-}$ 層が基板と平行に強く配向しており、鎖状構造では鎖が基板に対し斜めに配向していることがわかった。鎖状構造のらせん軸の向きは、素子の導電方向と一致する。

2.2 キラル結晶薄膜の円偏光二色性

二次元および一次元結晶薄膜の円偏光二色性 (CD) 吸収スペクトルを図2に示す。この吸収は、主に $I5p$ 軌道からなる価電子帯から、 $\text{Pb}6p$ 軌道からなる伝導帯の遷移に由来し^{4,6)}、吸収位置は構造で大きく変化する。 R と S 体を用いた場合で、両構造とも左右反転した CD スペクトルが得られており、ハイブリッド構造においてもキラリティが保持されていることが確認された。二次元シート構造では、500 nm 付近に一般的な有機キラル分子よりも数十倍強い円二色性 (CD) 信号が観測された。鎖状 (一次元) 構造体では、さらに強いらせん性 (キラリティ) が誘起され、二次元構造体よりも二桁大きい 3000 mdeg を超える CD 信号強度が 395 nm 付近に得られた。なお、有機キラル分子 (ナフチルエチルアミン) 自身は、290 nm 付近に非常に弱い CD 信号を示し、その異方性因子 g_{CD} ($= \text{CD}[\text{mdeg}]/(32980 \times \text{Absorbance}) = \Delta A/\text{Absorbance}$, $\Delta A = A_L - A_R$) は⁷⁾、 10^{-4} 以下である。つまり、吸収した光のうち、0.01% 程度しか左右円偏光の差として現れない。これに対し、二次元構造体では一桁以上大きい 0.003、一次元構造体ではさらに一桁大きい 0.04 という値が得られた。左回転のらせん軸を有する薄膜は左円偏光を、右回転のらせん軸を有する薄膜は右円偏光を選択的に強く吸収する。すなわち、無機結晶に有機キラル分子を導入し、強い相互作用を促すことで系全体に強いキラリティ (らせん性) を誘起する本手法により、有機-無機ハイブリッド薄膜として円偏光成分を光吸収により識別することが可能となった。

3. 円偏光検出素子の開発

強い CD 信号強度を有する鎖状 (一次元) 薄膜を用い、円偏光検出素子を作製した (図3)。図4は左右の円偏光を照射した際の光応答の結果である。透明電極側から、直線偏光子と 1/4 波長板で円偏光とした単色光 (1.0 mW cm^{-2} , 395 nm) を照射した。 R 体を用いた素子に円偏光を照射すると、左回り円偏光 (LCP) に対して、右回り円偏光 (RCP) よりも強い応答を示し、高い光電変換特性が得られた。LCP を照射した際の光電変換率 (EQE) および感度 (R) は、87.5% および 0.28 A W^{-1} と非常に高い。これに対し、RCP を照射した場合、効率および感度ともに著しく減少する ($\text{EQE}=3.4\%$, $R=0.011 \text{ A W}^{-1}$)。

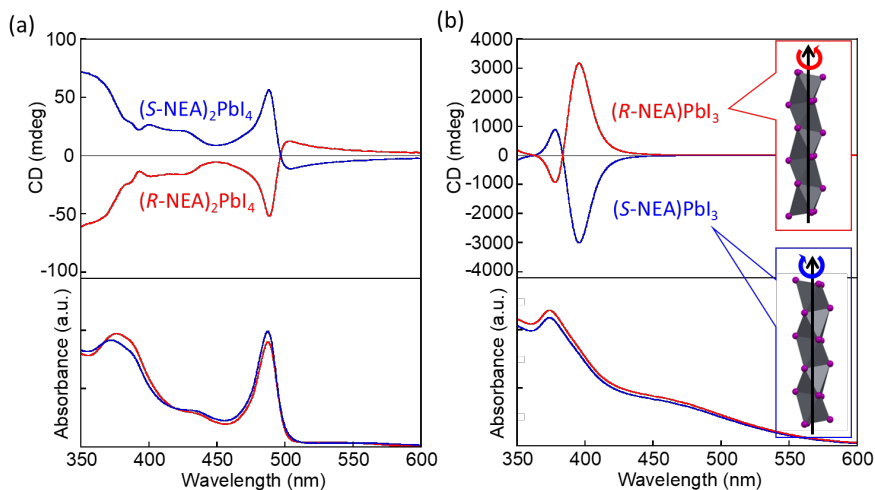


図2 円偏光二色性 (上) および光吸収特性 (下) :

(a) 二次元シート構造 ($(R(S)\text{-NEA})_2\text{PbI}_4$)、(b) 一次元鎖状構造 ($(R(S)\text{-NEA})\text{PbI}_3$)

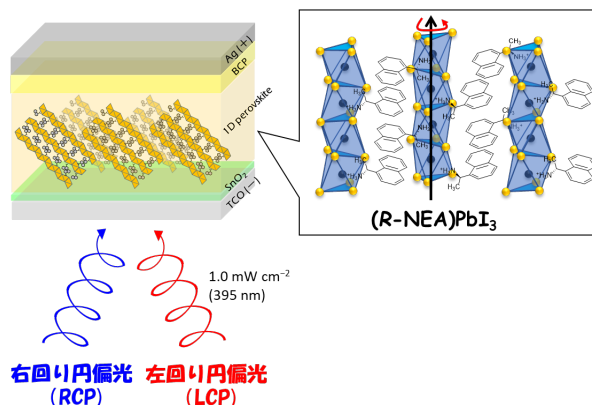


図3 一次元らせんペロブスカイト薄膜を用いた円偏光検出素子

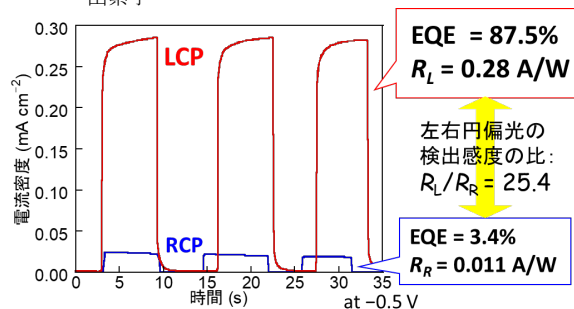


図4 一次元らせんペロブスカイト薄膜素子の円偏光応答特性

り)。らせんの向きが逆方向のS体を用いた素子では、照射する円偏光方向に対し逆の傾向が観測された。すなわち、らせん性を有する鎖状構造の結晶薄膜を光検出層として用いることで、右あるいは左円偏光を選択的に検出することに成功した。円偏光の検出能を示す消光比（左右円偏光の検出感度の比、 $R_{\text{LCP}}/R_{\text{RCP}}$ ）は25.4となり、円偏光を直接検出する素子としては最高値を達成した。本薄膜の著しく高い円偏光選択性と光導電性は、PbとIからなるらせん配列と強いスピン軌道相互作用に起因した巨大な円偏光吸収特性とスピン偏極状態の形成によるものと考えられる。本成果は、円偏光を検出する素子として、フィルターの有無にかかわらず、これまで報告されている素子の性能を大きく上回る結果である。

4. 最後に

近年、空間反転対称性の破れと異方性を有する低次元構造の無機結晶において、Siなどの高次元半導体では観測されない特異的な物理現象が報告され、高い注目を集めている。中でも、強いスピン軌道相互作用を持つ重原子系において、スピン偏極や電流誘起磁性、バルク光起電力効果など、特異的な物理現象が見出され、次世代半導体材料として応用が期待されている。一方で、空間反転対称性の破れた無機結晶の例は少なく、その物理特性の全貌は未解明な点が多い。こうした中、本研究では、空間反転対称性の破れと異方性を有する構造として重原子からなる一次元らせん物質に着目し、その構造と特異的な電子・スピン状態を分子キラリティにより制御することで、円偏光検出など新たな光・スピンドバイス機能の創出に成功した。最近では、ハロゲン化鉛の一次元らせん構造に極性を付加することで、15Vを超えるバルク光起電力を発現することにも成功している⁴⁾。光と低次元らせん構造を利用した新しいスピントロニクスとしての今後の展開が期待される。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、桐蔭横浜大学宮坂力先生ならびにJSTさきがけ（光極限領域）、JST CREST（ナノ物質半導体）に多大なご支援をいただいた。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) A. Altaqui, P. Sen, H. Schrickx, J. Rech, J.-W. Lee, M. Escuti, W. You, B. J. Kim, R. Kolbas, B. T. O'Connor, M. Kudenov, *Sci. Adv.* 7, eabe3196 (2021).
- 2) D. H. Goldstein, *Appl. Opt.* 45, 7944 (2006).
- 3) A. Ishii, T. Miyasaka, *Sci. Adv.* 6, eabd3274 (2020).
- 4) A. Ishii, R. Sone, T. Yamada, M. Noto, H. Suzuki, D. Nakamura, K. Murata, T. Shiga, K. Ishii, M. Nihei, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 64, e202424391 (2025).
- 5) T. Miyasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 91, 1058 (2018).
- 6) Y. Tang, X. Cao, Q. Chi, *J. Phys. Chem. C* 121, 26655 (2017).
- 7) B. Nordén, A. Rodger, T. Dafforn: Chapter 2, in *Linear Dichroism and Circular Dichroism: A Textbook on Polarized-Light Spectroscopy* (Royal Society of Chemistry, 2010).

著者紹介

石井あゆみ（いしいあゆみ）

早稲田大学・准教授

略歴：

2008年青山学院大学大学院理工学研究科博士後期課程修了（博士（理学））／2008-2011年 ソニー株式会社先端マテリアル研究所 研究員／2011-2014年 桐蔭横浜大学大学院工学研究科 助教／2014-2018年 青山学院大学理工学部化学・生命科学科 助教／2017-2021年 JSTさきがけ 研究員（「光極限」領域）／2018-2021年 桐蔭横浜大学大学院工学研究科 特任講師／2021-2023年 帝京科学大学生命環境学部 准教授／2023年- 早稲田大学先進理工学部化学・生命化学科 准教授

現在の研究分野/テーマ：

材料化学（光機能材料・デバイス）、無機化学、光化学



■トピック■

上方／下方変換デュアルモード蛍光を用いた 全近赤外型蛍光温度センサの開発

東北大学 多元物質科学研究所、長谷川 拓哉

東北大学 多元物質科学研究所、大川 采久

東北大学 多元物質科学研究所、殷 澍

1. はじめに

近年、バイオイメージングや半導体デバイスといった分野において、極めて微小な空間における高精度な温度センサの需要が飛躍的に高まっている。例えば、生体内では細胞レベルでの温度変化が生命活動に深く関与しており、その精密なモニタリングは疾病の診断や治療法の開発に不可欠である。また、半導体デバイスにおいては、集積度の向上に伴い局所的な発熱が顕著となり、デバイスの性能劣化や故障の原因となるため、その正確な温度制御が可能な非接触型センサが重要になる。非接触型センサの代表格である放射温度計は現在広く普及しているが、金属材料での精度低下など課題も多い。これに対して、蛍光体の蛍光特性の温度変化に基づく測温技術は、非接触かつ物体内部の温度情報を高感度に読み取ることが出来るため、近年急速に研究が進んでいる。その測温に用いる蛍光特性は、いくつかのパラメータが採用されているが、蛍光強度比（LIR）を用いた測温技術が主流である。これは、2つの蛍光ピークの強度比を温度の関数とすることで簡便かつ精度よく絶対的な温度計測が可能である。しかし、その多くの研究において可視光領域の蛍光強度比を用いるため、生体応用への壁が高い。また、熱的に活性化させたエネルギー移動を利用するため、近接した波長域の二つの蛍光ピークを利用する²⁾。そのため、ピークを分離するために高精度な大型の分光器が要求され、デバイスのコスト増や大型化が避けられない。これらの課題に対し、近赤外（NIR）光を利用し、かつピーク分割が容易な波長的に独立した蛍光特性からなる、LIR型測温技術が求められる。

980 nmのNIR光は、上方変換発光（アップコンバージョン、UCPL）の励起光として機能するだけでなく、より長波長での下方変換発光（ダウンシフティング、DSPL）も誘発する。これらの発光メカニズムは、生体適合性に優れた測温技術を実現しようと期待されている^{3,4)}。この特性に基づいて、筆者らは高精度な非接触温度センサの開発に向けて、イットリア安定化ジルコニア（YSZ）を宿主材料として注目した。YSZはその優れた機械的強度、靱性、並外れた化学的・物理的安定性に加え、高い生体適合性を有するバイオセラミックスとして知られている⁵⁾。また、水熱法による合成プロセスを用いることで、その粒子形態をナノスケールで効果的に制御できる点も、生体内導入を考慮する上で重要な利点である。発光イオンには、多電子遷移を示し、980 nmのNIR励起でUCPLとDSPLの両方の発光を効率的に発現するエルビウム（Er³⁺）およびツリウム（Tm³⁺）を選択した。さらに、イッテルビウムイオン（Yb³⁺）は、その長い励起状態寿命（²F_{7/2}）とEr³⁺およびTm³⁺の励起準位とのエネルギー近接性から、効率的なエネルギー供与体として作用する。特に、Er³⁺の⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}遷移は1400-1700 nmの深いNIR領域でDSPLを示し、Tm³⁺の³H₄→³H₆遷移は800 nmでUCPLを示すことが知られ、これらを単一励起光下で同時に示す「デュアルモード蛍光」を用いることで、励起光および蛍光波長のすべてがNIR領域に位置しながらも、完全に独立した波長を持つ光学分離が容易な測温材料として期待した。本稿では、Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺を共ドープしたYSZ（YSZ:Yb-Er/Tm）蛍光体のUCPL/DSPLデュアルモード蛍光と、それに基づくLIRを用いた測温特性について紹介する⁶⁾。

2. YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の蛍光特性

ナノ粒子性を実現するために、水熱合成法によりYSZ:Yb-Er/Tm蛍光体前駆体を作製した。宿主組成はZr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}とし、Yを4.5 mol%Yb、1.5 mol%Erおよび0.25 mol%Tmで置換した結晶組成とした。得られた水熱処理前駆体を1100℃で熱処

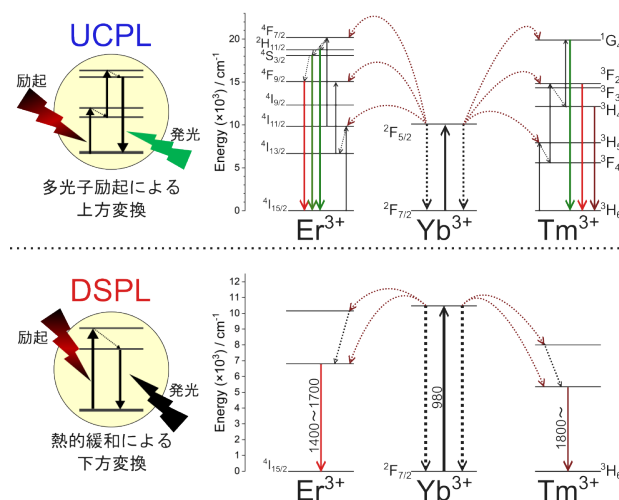


図1. (上) UCPLと(下) DSPLの蛍光メカニズムの模式図とYb³⁺→Er³⁺およびTm³⁺への励起エネルギーの移動経路。

理することで最終的な蛍光体材料を作製した。得られたYSZ:Yb-Er/Tm蛍光体は、正方晶系のYSZ相が確認され、希土類ドーピングによる結晶格子の収縮が確認されたことから、結晶格子内へのドーピングイオンの固溶を確認した。透過電子顕微鏡により粒子径を観察したところ80 nm程度の球状粒子であった。作製したYSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の980 nmレーザーダイオード照射下でのUCPLスペクトルを図2Aに示す。YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体は、Er³⁺およびTm³⁺イオンの特徴的な4f-4f電子遷移に由来する複数の狭いUCPLピークからなるPLスペクトルを示した。具体的には、Er³⁺の²H_{11/2}、⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}遷移による緑色発光(525 nm, 562 nm)と、⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2}遷移による赤色発光(654 nm, 678 nm)、そしてTm³⁺の³H₄→³H₆遷移によるNIR発光(800 nm)が観察された。特に、Er³⁺の赤色領域のPL強度は、緑色領域のそれよりも強い蛍光強度を示し、NIR領域にみられるTm³⁺の³H₄→³H₆遷移強度がさらに顕著であった。他方、同一励起光下におけるDSPLスペクトル(図2B)から、NIR領域

(1400-1700 nm)にEr³⁺の⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}遷移に由来するDSPLが観察された。このDSPLは、Stark分裂(結晶場による微弱な4f軌道の分裂)による複数の発光線スペクトル(1400-1700 nm)で構成される⁷⁾。この波長範囲は、InGaAs光検出器の検出領域と一致し、また第3の生体窓(高い生体透過性)に属するため、生体応用において優位である。このようにYSZ:Yb-Er/Tm蛍光体は、980 nmの単一レーザー励起光下においてTm³⁺由来のUCPL(800 nm)およびEr³⁺由来のDSPL(1400-1700 nm)の蛍光を示し、励起・蛍光いずれにおいてもNIR領域での蛍光特性を発現する特異的な材料である。

3. YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の蛍光温度特性および測温特性

図3に、YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の980 nm励起光照射下における蛍光温度依存性を示す。10°Cにおける蛍光強度に対して、300°Cにおける800 nmのUCPL強度は約50%まで減退することが分かった。蛍光材料は一般的に、温度の上昇に伴いPL強度が減少する熱消光挙動を示す。これは様々な要因により生じるが、主にフォノンによる励起エネルギーの失活が生じるとされ、YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体においても同様の機構が考えられる。他方、NIR領域の1453 nmにおけるEr³⁺の⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}遷移によるDSPL強度は、300°Cにおいて10°Cの強度に対して5.5倍まで増強される、顕著な「反熱消光」挙動を示した。この反熱消光挙動は、Tm³⁺未ドーピングのYSZ:Yb-Er蛍光体でも観察されたが、その効果は2.8倍程度と、Tm³⁺との共ドーピングにおいて大きく増強することが示された。YSZは正の熱膨張材料であり、既報の反熱消光のメカニズム(温度上昇によるイオン間距離の短縮によるエネルギー移動確率の増加)では、この顕著な効果を説明することは困難である。しかし、YSZ材料はLn³⁺イオンの導入に伴う酸素空孔を有し、高温で優れた酸化物イオン伝導体であることが知られているため、欠陥による中間バンド準位の生成がPL強度を増強する可能性は考えられる。本研究で観察されたDSPL強度の顕著な増強は、Tm³⁺イオンの導入によって合理的に説明される。980 nmレーザー励起によりYb³⁺電子が軌道内²F_{5/2}準位に励起されると、エネルギー転送アップコンバージョンプロセスを介してEr³⁺およびTm³⁺の様々な励起準位に遷移する。この際、一部の電子は、Er³⁺の⁴I_{13/2}準位とエネルギー的に近いTm³⁺の熱的に結合した³F₄準位に遷移する。この熱結合により、温度の上昇とともにTm³⁺の³F₄からEr³⁺の⁴I_{13/2}への上方遷移が促進され、結果としてEr³⁺のNIR発光が増強され、顕著な反熱消光挙動をもたらす。これらの熱的に結合した準位間のクロスリラクスゼーションも、Er³⁺とTm³⁺間のエネルギー移動をさらに促進すると考察される。

本研究ではTm³⁺イオンの800 nm UCPL(通常の熱消光)と

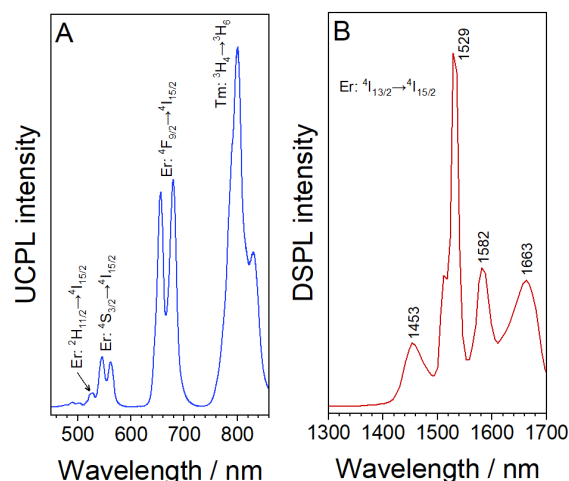


図2. 980 nmレーザー励起によるデュアルモード蛍光特性: (A) UCPLおよび(B) DSPLスペクトル。

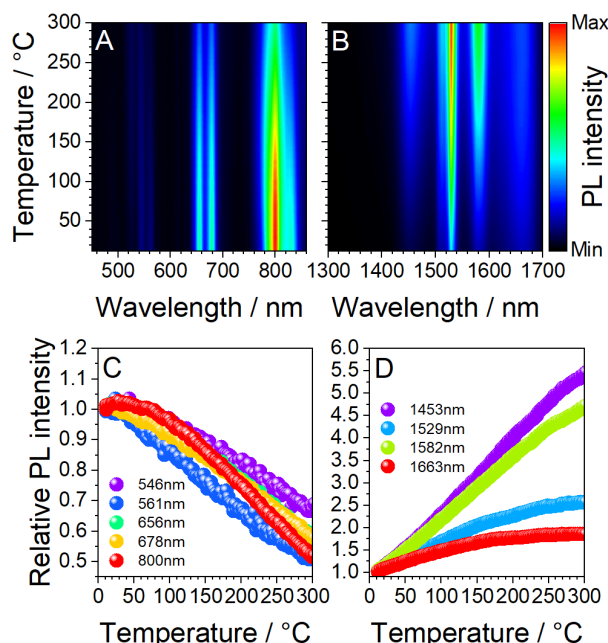


図3. YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の蛍光温度特性: (A)UCPLおよび(B)DSPLの蛍光波長-温度等高線図。 (C)各UCPLピークおよび(D)DSPLピークの温度依存性。

Er³⁺イオンの1400-1700 nm DSPL (反熱消光)のPL強度比 (LIR) を用いて測温を行った。UCPLが通常の熱消光を示す一方で、DSPLが反熱消光挙動を示すという異なる温度依存性は、LIRの温度に対する変化を大きくし、高感度な測温を可能にする。LIRは通常、以下のボルツマン則に基づいて解析される。

$$LIR = \frac{I(\lambda_1)}{I(\lambda_2)} = \frac{I(\lambda_1)_0 \left[1 + A_1 \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{k_B T}\right) \right]}{I(\lambda_2)_0 \left[1 + A_2 \exp\left(\frac{-\Delta E_2}{k_B T}\right) \right]} \approx B + C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1)$$

ここで、 $I(\lambda_1)$ はEr³⁺イオンの1400-1700 nmにおけるDSPLの⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2}遷移を、 $I(\lambda_2)$ はTm³⁺イオンの800 nmにおけるUCPLの³H₄→³H₆遷移を表す。Tは温度 (K)、A、B、Cは係数、 ΔE は活性化エネルギー、 k_B はボルツマン定数である。観測されたLIRプロットとボルツマン則によるフィッティング曲線は良好な一致を示した。全てのLIRは、温度の上昇とともに急激かつ非線形に増加する傾向を示した。この顕著なLIRの変化は、通常の熱消光と反熱消光という二つの対照的な温度応答の組み合わせに起因する。これらのフィッティング結果から、本蛍光体は283 K (10°C) から573 K (300°C) までの広い温度範囲で熱センシングが可能であることが示された (図4A)。測温特性は、絶対感度 (S_a) と相対感度 (S_r) によって評価され、 S_a は温度に対するLIRの変化の絶対値を示し、 S_r はLIRの変化率を示す。

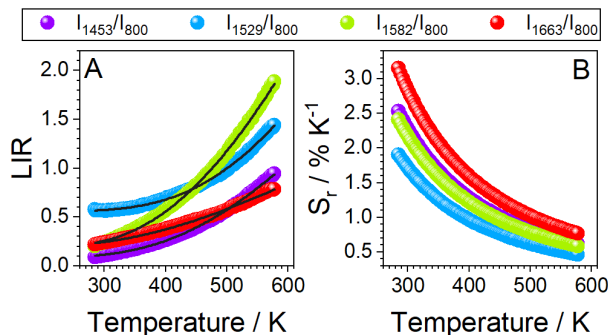


図4. YSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の測温特性：(A)蛍光強度比 (LIR) および(B)相対温度感度 S_r 。

$$S_a = \left| \frac{dLIR}{dT} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \cdot C \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) [K^{-1}] \quad (3)$$

$$S_r = \left| \frac{1}{LIR} \frac{dLIR}{dT} \right| \times 100 [\% K^{-1}] \quad (4)$$

得られた S_a は、LIRとはやや異なる傾向を示し、特に $\lambda_1/\lambda_2=1663/800$ nmのLIRが室温付近で $18 \times 10^{-3} K^{-1}$ と、高い値を示した。一方、 S_r は全てのLIRで類似の温度依存性を示し、温度上昇とともに減少する傾向が見られた。その中でも、 $\lambda_1/\lambda_2=1663/800$ nmのLIRは、285 K (室温付近) で約3.15% K^{-1} という高い S_r 値を示した (図4B)。980 nmレーザー励起下のNIR発光を利用した温度計に関する報告は、可視発光を利用した温度計に比べて著しく少ない。しかし、本研究で得られたYSZ:Yb-Er/Tm蛍光体の感度は、先行研究で報告されている代表的な蛍光体と比較して優れている。特に、室温範囲、すなわち生体温度範囲での顕著な温度変化は、バイオアプリケーションにとって極めて有利である。また、蛍光応答において検出可能な最小温度変化を示す重要なパラメータである温度分解能 (δ_T) は、温度の上昇とともに増加する傾向を示したが、その中でも $\lambda_1/\lambda_2=1453/800$ nmと $1663/800$ nmのLIRは、283 Kで0.1 K未満という優れた温度分解能を示した。さらに、これらのLIRは高温でも約1 Kの分解能を維持し、極めて良好な温度分解能を有することが確認された。

4. 最後に

本稿では、Yb³⁺、Er³⁺、Tm³⁺を共ドーブしたイットリア安定化ジルコニア (YSZ:Yb-Er/Tm) 蛍光体における980 nm励起下のUCPL/DSPLデュアルモード蛍光特性ならびにそれらのLIRを用いた測温特性について紹介した。近年、様々な材料系や手法で蛍光温度計の研究が進められているが、このようなデュアルモード蛍光方式は、著者が知る限り本研究が最初の研究である。現在のところ、発光効率などに課題が残っているものの、最近ではその蛍光効率の改善にも成功している。引き続きYSZに限定せず、UCPL/DSPLデュアルモード蛍光特性の活用に関する研究を進めていく予定である。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は第一稀元素化学工業株式会社および徳山科学技術振興財団の助成を受けて実施された。

参考文献

- 1) C. Wang, Y. Jin, R. Zhang, Q. Yao, Y. Hu, *J. Alloys Compd.*, **894**, 162494 (2022).
- 2) H. Suo, X. Zhao, Z. Zhang, Y. Wang, J. Sun, M. Jin, C. Guo, *Laser Photonics Rev.*, **15**, 1–25 (2021).
- 3) J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.*, **115**, 395–465 (2015).

- 4) J. Liao, M. Wang, F. Lin, Z. Han, B. Fu, D. Tu, X. Chen, B. Qiu, H.R. Wen, *Nat. Commun.*, **13**, 1–11 (2022).
- 5) M.R.N. Soares, M. Ferro, F.M. Costa, T. Monteiro, *Nanoscale*, **7**, 19958–19969 (2015).
- 6) T. Hasegawa, Y. Takahashi, T. Goto, Y. Sato, A. Okawa, S. Yin, *Dalton Trans.*, **53**, 13617–13627 (2024).
- 7) H. Suo, C. Guo, T. Li, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2914–2924 (2016).

著者紹介

長谷川拓哉（はせがわたくや）

東北大学多元物質科学研究所・准教授

略歴：2016 年 9 月新潟大学大学院自然科学研究科博士後期課程 早期修了（1 年短縮）。博士（工学）。同年 10 月 高知大学総合科学系複合領域科学部門助教、2019 年 10 月 東北大学多元物質科学研究所 助教、講師を経て、2025年4月より同准教授、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学、無機固体化学、蛍光体



大川采久（おおかわあやひさ）

東北大学多元物質科学研究所・助教

略歴：2022 年 9 月 長岡技術科学大学 工学研究科5 年一貫制博士課程 早期修了。博士（工学）。同年 10 月より東北大学多元物質科学研究所助教、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：機能性粉体材料、機能性構造材料



殷澍（いんしゅう）

東北大学多元物質科学研究所・教授

略歴：1990 年 8 月中国科学院大学院化工冶金専攻修了，1992年12月高知大学理学部附属水熱化学実験所研究員、1995年4月東北大学反応化学研究所助手を経て1997 年 4 月同大工学研究科博士課程入学。1999 年 3 月博士課程期間短縮修了。博士（工学）。1999年 4 月東北大学反応化学研究所助手、2001年4月同大学多元物質科学研究所講師、准教授を経て2016 年 4 月より現職。

現在の研究分野/テーマ：エコマテリアル、環境応答機能性粉体材料



■はばたけ若手■

酸化ゲルマニウム系ビルディングブロックを用いた
ナノ材料の合成と展開

東京大学 大学院 新領域創成科学研究科 林泰毅

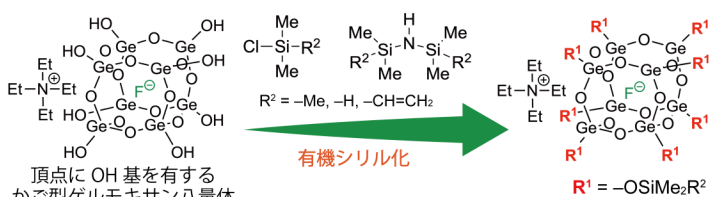
1. はじめに

無機ナノ材料は、その構造を精密に設計することで特異的な機能を発現する。精密設計の近年の例として、ミクロ孔を有する結晶性アルミノシリケートであるゼオライト中におけるヘテロ原子の位置制御、分子レベルの薄さの無機ナノシートの創製、五種類以上の元素を混合したハイエントロピー合金の開発などが挙げられる。材料を精密に設計し、各種物性値との関係を明らかにすることで、基礎科学的な知見が深まり、さらなる材料応用へと繋がっていくことが期待される。

筆者は早稲田大学の黒田・下嶋・和田研究室および下嶋研究室に在籍し、卒業研究から博士論文執筆まで酸化ゲルマニウム (Ge-O-Ge、ゲルモキサン) 系無機材料の分子レベルでの設計と機能化に取り組んできた。ゲルマニウムは、炭素やケイ素と同じ14族元素に分類されるが、それぞれの元素で性質が大きく異なることは非常に興味深い。また、ケイ素と酸素は地殻中に豊富に存在することから、シロキサン (Si-O-Si) 系材料の精密設計は数多く報告されてきたのに対し、ゲルモキサン系の研究例は少ない。本稿では、特に8つのゲルマニウムが酸素を介して立方体状に結合したかご型ゲルモキサン八量体に着目し、シロキサン系分子と組み合わせることで作製したナノ多孔体、エラストマー、イオン液体の特性を紹介する。

2. かご型ゲルモキサン八量体の有機シリル化³⁾

かご型の無機酸化物八量体の骨格構造は、ゼオライトの部分構造と見做すことができ、二重四員環 (double-4-ring, D4R) と呼ばれる。D4R構造のかご型ゲルモキサン八量体は、骨格内にフッ化物イオン (F⁻) を包接し、骨格外にカウンターカチオンとして有機アンモニウムが存在する (図1)。この化合物を最小ユニットとして、積み木のように積み上げていく、あるいは他のユニットと分子レベルで複合化させることで、所望のナノ材料をボトムアップ的に合成できると考えられる。

図1 F⁻を包接したかご型ゲルモキサン八量体の有機シリル化。

かご型ゲルモキサン八量体は、フッ酸存在下で、酸化ゲルマニウム (GeO₂) と水酸化有機アンモニウム (水酸化*N,N*-ジエチル-*cis*-ジメチルピペリジニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、または水酸化トリエチルメチルアンモニウム) を水熱処理することで合成できる^{1,2)}。また、フッ酸と水酸化テトラエチルアンモニウムの代わりに、フッ化テトラエチルアンモニウムを用いることでも合成できる³⁾。8つの頂点にはGe-OH基が存在し、これらが強い水素結合を形成する。その結果、かご型ゲルモキサン八量体は不溶性の結晶性固体としてのみ得られ、ナノ材料の前駆体としての利用は困難であった。

この課題を解決するために、かご型ゲルモキサン八量体の頂点に有機シリル基を導入することを検討した³⁾。Ge-O-Si結合を介して有機シリル基を導入することで、かご型化合物間の相互作用が低減し、溶解性を向上させるとともに、有機シリル基由来の反応性を付与できる。はじめに、クロロトリメチルシランを用いてトリメチルシリル (-SiMe₃) 基の導入を試みたところ、シリル化反応は進行したが、副生成物である塩化水素 (HCl) によってかご型の骨格構造が崩壊した。HClの発生を避けるために1,1,1,3,3,3-ヘキサメチルジシラザン (HMDS) を用いたところ、かご型構造の崩壊は抑制されたが、HMDSの反応性が低く、ほとんど反応が進行しなかった。そこで、これら2つのシリル化剤を同時に用いる手法⁴⁾を試みた。その結果、かご型骨格を保持したまま-SiMe₃基を導入することに成功した。2つのシリル化剤を用いることで反応速度が向上したことに加えて、副生物のHClとアンモニアから塩化アンモニウムが形成したため、かご型骨格の崩壊が抑制されたと考えられる。

本手法によって、ジメチルシリル (-SiMe₂H) 基やジメチルビニルシリル (-SiMe₂CH=CH₂) 基を導入することにも成功した。特に、ジメチルビニルシリル誘導体は、ジメチルスルホキシドやトルエンに可溶であり、ビニル基の反応性と相まって、反応性の高いビルディングブロックとしての利用が期待できる。

3. かご型ゲルモキサンを用いたナノ多孔体の構築

これまで、合成が容易で、頂点に様々な官能基が導入可能なかご型シロキサン八量体をビルディングブロックとしたナノ多孔体の合成が数多く報告されてきた⁵⁾。筆者らは、前項で説明した有機シリル基を修飾したかご型ゲルモキサン八量体をビルディングブロックとして用いることで、ゲルモキサン化合物の特性を活用した新奇ナノ多孔体が構築できると考えた。本稿では、Fを包接したかご型ゲルモキサン八量体の特性として、①かご型ゲルモキサンの骨格外に存在するカウンターカチオンと、②加水分解に対する低い安定性を活用したナノ多孔体の設計について述べる。

3-1. カウンターカチオンの交換による細孔特性の調整⁶⁾

かご型ゲルモキサン八量体の骨格外に存在するカウンターカチオンを様々なカチオンと交換することができれば、導入するカチオン種によって無機ナノ構造体の細孔特性などを制御する手法となることが期待される。

前項にて説明した $-\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を修飾したFを包接したビニル基を有するかご型ゲルモキサン（以降**GeD4R-Vi**と呼ぶ）と $-\text{SiMe}_2\text{H}$ 基を有するかご型シロキサン八量体（**Q₈M₈-H**）とのヒドロシリル化反応によりユニット間を架橋することで、ナノ多孔体の合成を試みた^{3,6)}。²⁹Si MAS NMRおよび窒素吸脱着測定より、分子構造が崩壊することなく反応が進行し、ミクロ孔およびメソ孔を有するナノ多孔体（**GeD4R-Q₈M₈-TEA**、図2a）が得られたことを確認した。

さらに、このナノ多孔体を塩化テトラメチルアンモニウム（TMA）のエタノール溶液中で攪拌したところ、カウンターカチオンはテトラエチルアンモニウム（TEA）からTMAに交換された（**GeD4R-Q₈M₈-TMA**、図2b）⁶⁾。窒素吸脱着測定より、小さなカチオンに交換することでBET面積および細孔容積が向上したことを確認した。

かご型ゲルモキサン系ナノ多孔体は、骨格に負電荷を有するという点でゼオライトと類似している。しかしながら、ゼオライトの負電荷はケイ素と同型置換した4配位のアルミニウムによって生じているため、かご型ゲルモキサンに包接されたFとは環境が異なる。カウンターカチオンとの相互作用も異なるため、かご型ゲルモキサン系ナノ多孔体はゼオライトとは異なるイオン交換能や吸着能を発現することが期待される。

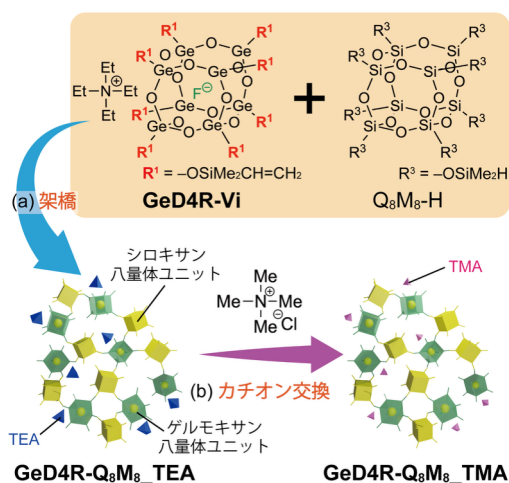


図2 (a)かご型ゲルモキサン八量体からなるナノ多孔体の作製と(b)カチオン交換。

3-2. かご型ゲルモキサン骨格を鋳型とした細孔の形成⁷⁾

Si-O-Si結合と比較してGe-O-Ge結合は加水分解に対する安定性が低い。この特性を利用して、ゲルモキサンからなるピラー構造を有するゼオライトから層状シリカ構造体への構造転換が報告されている⁸⁾。これに対して、かご型ゲルモキサンユニットが分散したシリカ系ネットワークを構築し、かご型ゲルモキサンユニットのみを選択的に除去することができれば、細孔を形成するための鋳型として利用できると考えた。

GeD4R-Viと**Q₈M₈-H**、 $-\text{SiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 基を有するかご型シロキサン八量体（**Q₈M₈-Vi**）をモル比1:4:3で混合してヒドロシリル化反応を行うことで、ゲルモキサンユニットとシロキサンユニットの複合体（**GeD4R-Q₈M₈-composite**、図3上段）を合成した⁷⁾。窒素吸脱着測定より、ミクロ孔およびメソ孔を有することを確認した。このナノ多孔体をHClの水-エタノール溶液で処理したところ（**GeD4R-Q₈M₈-acid**、図3上段）、ゲルモキサンユニットのみが選択的に除去された。しかし、架橋度が減少したことでユニット間の空隙を保持できず、生成物は無孔質となった。

そこで、かご型シロキサン八量体の代わりに、1分子あたりより多くの反応点（12個）を有するかご型シロキサン十二量体⁹⁾を用いて、同様に複合体（**GeD4R-Q₁₂M₁₂-composite**、図3下段）を合成した。この複合体の酸処理を行った結果（**GeD4R-Q₁₂M₁₂-acid**、図3下段）、窒素吸脱着測定より、BET面積は減少したものの、かご型ゲルモキサンユニットのサイズを反映した新たな細孔の形成が示された。

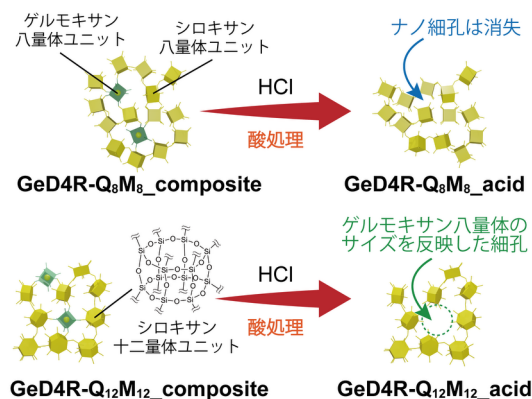


図3 かご型ゲルモキサン八量体とかご型シロキサン（八量体または十二量体）の複合体の酸処理。

4. シリコンエラストマーの自己修復の時空間制御¹⁰⁾

シリコンエラストマーは、コーティングやシーラントとして幅広く利用されている材料である。シリコンエラストマーに自己修復能を付与することで、メンテナンスフリー化、長寿命化、安全性の向上へと繋がる^{11,12)}。シラノレート (SiO⁻) といった塩基はシロキサン結合の組み替えを触媒するため、シリコンエラストマーの中に導入することで自己修復能が発現する¹²⁾。しかしながら、損傷の有無によらずシロキサン結合の組み換えが常に進行することや、組み換え過程で生成する低分子量の環状シロキサン揮発による材料の劣化が課題であった。これらを克服するために、筆者らは、シロキサン結合の組み替えを触媒するF⁻を包接したかご型ゲルモキサン八量体を分子カプセルとして利用した。F⁻を包接した分子カプセルをシリコンエラストマー中に分散させておき、損傷時にF⁻を放出することができれば、シロキサン結合の組み換えの時空間制御が実現できる。

GeD4R-Viと末端SiH基を有するポリジメチルシロキサン (PDMS) とのヒドロシリル化反応を行うことで、無色透明のエラストマー (**GeD4R-PDMS**, 図4a) が得られた¹⁰⁾。このエラストマーを切断した後、切断面を密着させて高湿度条件下 (25 °C, 80% RH) で3日間静置することで修復が進行した (図4b)。引張試験によって修復前後の最大応力を比較したところ、修復率は70%以上であることが確認された。さらに、¹⁹F MAS NMRによって、高湿度雰囲気下でF⁻の一部がかご型ゲルモキサン骨格から放出されたことが示された。また、F⁻を包接していないかご型シロキサン八量体を用いて作製したエラストマーでは修復が起らなかった。以上より、切断面近傍で加水分解によってかご型ゲルモキサンから放出されたF⁻がシロキサン結合の組み換えを促進し、修復が進行したと考えられる。

このような材料設計の結果、**GeD4R-PDMS**を105 °Cで1日加熱した際の重量減少は約0.03%と小さく、185 °Cで1日加熱した後も修復性を保持していた。また、修復箇所付近を再び切断しても、再度修復可能であることを確認した。

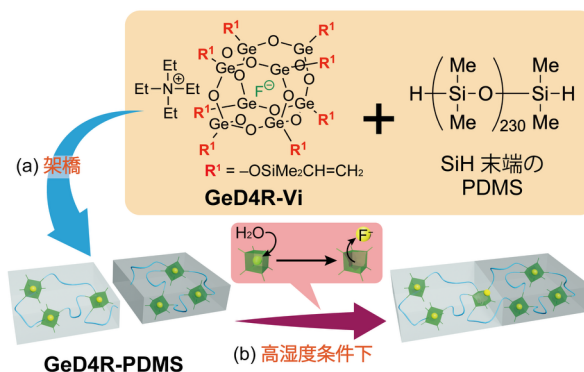


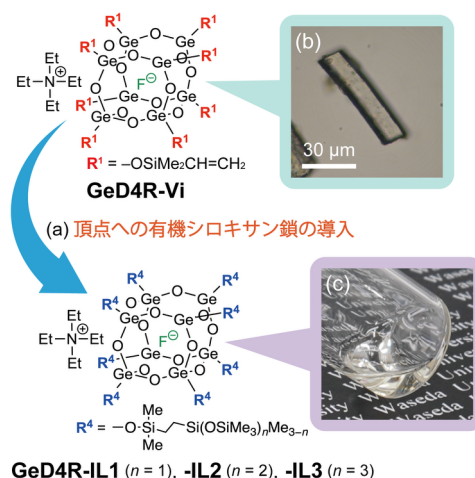
図4 かご型ゲルモキサン八量体とPDMSからなる自己修復性シリコンエラストマーの作製。

5. 無機-有機ハイブリッド型イオン液体¹³⁾

イオン液体とは、融点が100 °C以下の塩であり、不揮発性やイオン伝導性といった一般的な有機液体とは異なる性質を有することから、反応溶媒や電解質等としての利用が注目されている。イオン液体の分子構造にかご型シロキサン骨格を導入することで、高い熱的安定性や特異な機能性の発現が期待される。これまで、かご型シロキサン八量体の頂点にイミダゾリウム基や有機アンモニウム基といったイオン対を修飾することで、無機-有機ハイブリッド型イオン液体の合成が達成されてきた¹⁴⁾。しかしながら、頂点にイオン対を導入するという構造上の制約から、それ以外の官能基の導入は限定的であった。そこで、F⁻を包接したかご型ゲルモキサン八量体に着目した。この化合物をアニオン種として用い、頂点に多様な官能基を修飾することで、無機-有機ハイブリッド型イオン液体の新たな設計指針となることが期待できる。

GeD4R-Viは結晶性固体であるが、その頂点に運動性の高い有機シロキサン鎖を導入することで結晶化を抑制し、イオン液体に転換することを検討した (図5)¹³⁾。**GeD4R-Vi**と有機シロキサン分子 (1,1,1,3,3-ペンタメチルジシロキサン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタメチルトリシロキサン、またはトリス (トリメチルシロキシ) シラン) のヒドロシリル化反応を行ったところ、液体状の生成物 (**GeD4R-IL1**, **-IL2**, および **-IL3**) が得られた。

得られたイオン液体は-70 °Cにおいても液体状態であることが分かった。これは、運動性の高い有機シロキサン鎖がデンドリマーの様に広がっていることに起因すると考えられる。さらに、このイオン液体を親水的なガラス基板または疎水的なPTFE基板上に滴下して接触角測定を行ったところ、いずれの基板上においても高い親和性を示した。これは、イオン対を有しつつ8頂点に疎水的な有機シロキサン鎖を有することに由来すると考えられ、疎水的な物質との親和性が低い一般的なイオン液体とは異なる興味深い特徴である。



GeD4R-IL1 ($n = 1$), **-IL2** ($n = 2$), **-IL3** ($n = 3$)

図5 (a)かご型ゲルモキサン八量体を用いたイオン液体の合成、(b)**GeD4R-Vi**の光学顕微鏡像、(c)**GeD4R-IL1**の外観写真。

6. 最後に

かご型ゲルモキサン八量体の特性として、①Ge–O–Ge結合からなる骨格、②骨格内に包接されたF[−]、③骨格外のカウンターカチオン、④頂点に導入された官能基に着目した。これらの特性に基づいたナノ多孔体の細孔特性の制御、シリコーンエラストマーの自己修復の時空間制御、無機–有機ハイブリット型イオン液体の合成について概説した。あらかじめ設計したビルディングブロックを利用した無機ナノ材料の合成と新奇機能開拓は、元素の種類の多さ・その組み合わせによって無限に広がっているだろう。地球温暖化や水質・大気汚染といった昨今の環境課題と照らし合わせながら、有用な無機ナノ材料の精密設計に引き続き取り組んでいきたい。

謝辞

本稿で紹介した研究の遂行にあたり、早稲田大学の下嶋敦教授、黒田一幸教授、和田宏明教授よりご指導を賜った。また、これらの研究は、主に日本学術振興会科学研究費助成事業（No. 20H02826, 23H02051/ 23K26744, 23KJ2037）の支援を受けて行われた。ご指導、ご協力を賜った下嶋敦先生、黒田一幸先生、和田宏明先生、松野敬成先生、杉村夏彦氏、佐藤尚人氏、栃木和真氏、村瀬菜々子氏、鈴木舞氏、下嶋研究室の皆様、そして東京大学の伊與木健太先生、伊與木研究室の皆様に深く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) L. A. Villaescusa, P. Lightfoot, R. E. Morris, *Chem. Commun.*, 2220 (2002).
- 2) L. A. Villaescusa, P. S. Wheatley, R. E. Morris, P. Lightfoot, *Dalton Trans.*, 820 (2004).
- 3) N. Sato, T. Hayashi, K. Tochigi, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.*, **25**, 7860 (2019).
- 4) S. H. Langer, S. Connell, I. Wender, *J. Org. Chem.*, **23**, 50 (1958).
- 5) M. Soldatov, H. Liu, *Prog. Polym. Sci.*, **119**, 101419 (2021).
- 6) T. Hayashi, N. Sato, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **50**, 8497 (2021).
- 7) T. Hayashi, T. Matsuno, K. Kuroda, A. Shimojima, *Chem. Lett.*, **53**, upae025 (2024).
- 8) P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7177 (2015).
- 9) T. Hayashi, M. Kikuchi, N. Murase, T. Matsuno, N. Sugimura, K. Kuroda, A. Shimojima, *Chem. Eur. J.*, **30**, e202304080 (2024).
- 10) M. Suzuki, T. Hayashi, T. Hikino, M. Kishi, T. Matsuno, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, *Adv. Sci.*, **10**, 2303655 (2023).
- 11) M. W. Keller, S. R. White, N. R. Sottos, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2399 (2007).
- 12) P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 2024 (2012).
- 13) T. Hayashi, N. Murase, N. Sato, K. Fujino, N. Sugimura, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, *Organometallics*, **41**, 1454 (2022).
- 14) K. Tanaka, F. Ishiguro, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17649 (2010).

林 泰毅（はやし たいき）

東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境システム学専攻 特任助教

略歴：2024年3月 早稲田大学大学院 先進理工学研究科 応用化学専攻 博士課程後期程修了（博士（工学））、2023年4月–2025年3月 日本学術振興会特別研究員DC–PD（早稲田大学 下嶋研究室および東京大学 伊與木研究室）、2025年4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機合成化学、特にシロキサン系ナノ構造体の精密合成手法の開発と応用展開。



■関連学会レポート■

日本化学会第105春季年会「特別企画」

山口大学、鈴木康孝

2025年3月26日、関西大学千里山キャンパスにおいて、本研究会の主催で、特別企画「低次元ナノ構造の光化学」を開催した。著者と守友博紀先生（津山高専）、高橋信行氏（レゾナック）がそれぞれ官学界、産業界企画責任者として会を企画運営した。本企画では、低次元系材料の「次元制御にもとづいた巧みな構造設計がもたらす光機能」に焦点を絞り、材料化学の分野において第一線で活躍されている先生方をお招きし、研究背景から最新の成果まで講演いただいた。研究会のメンバーも加わって、刺激的な議論が交わされた。関連分野の特別企画や一般講演が同時時間帯に開催されていたにもかかわらず、40名以上の来場者もあって盛況裡に終了した。プログラムを以下に記載する。

プログラム

座長 守友博紀

13:00 ~ 13:05 開会挨拶

13:05 ~ 13:35 ナノシートの光操作 鈴木康孝（山口大学）

13:35 ~ 14:05 粘土コロイドによって弱束縛された色素の光物性 中戸晃之（九州工業大学）

14:05 ~ 14:35 二次元静電場を利用した分子集合系の光機能 石田 洋平（九州大学）

座長 鈴木康孝

14:40 ~ 15:05 高効率な多光子励起発光材料を用いた生体イメージング 守友 博紀（津山工業高等専門学校）

15:05 ~ 15:35 常温液状 π 共役分子・高分子の光機能制御 中西尚志（物質・材料研究機構、北海道大学）

15:35 ~ 15:40 閉会挨拶

■ 会 告 ■

主催行事: 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第14回サマーセミナー2025

共催:

日本粘土学会「粘土鉱物を利用した光機能系」研究グループ

西日本ナノシート研究会

協賛: 日本化学会

会期: 2025年9月12日（金）13:00～13日（土）12:00

会場: 早稲田大学 本庄セミナーハウス（〒367-0032 埼玉県本庄市栗崎214）

アクセス: <https://www.waseda.jp/inst/student/facility/seminar/facility/honjo>

趣旨:

本研究会では、低次元系の材料群を研究する（若手）研究者間の議論と交流を深める目的で、毎年夏季にサマーセミナーを開催しています。本年度は、エネルギー機能の開拓を指向した無機ナノ粒子合成の第一人者である寺西利治先生、誘導ラマン散乱顕微法の先駆的な開発をされている小関泰之先生、更に富士フイルムの森幹永先生をお招きし、学生を主体とした口頭・ポスター発表を通じて、この分野のさらなる発展に向けた議論と交流を深めて頂きたいと考えています。

招待講演:

- 寺西 利治 先生（京都大学 教授）：「元素置換反応が拓くナノ物質科学」
- 小関 泰之 先生（東京大学 教授）：「誘導ラマン散乱による分子振動イメージング：原理から応用まで」
- 森 幹永 先生（富士フイルム バイオ事業本部第三部長）：「富士フイルムが目指すドラッグデリバリーシステムの社会実装」

発表募集:

学生等の口頭発表（発表15分、質疑応答5分程度）、ならびに、ポスター発表を募集します（企業の方のご参加も歓迎します）。優秀な学生発表には表彰があります。申し込み件数によっては、口頭／ポスターへの振り替えをお願いする場合がありますので、ご承知ください。口頭発表・ポスター発表は、1件につきA4 1ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加登録費:

参加登録費（宿泊料込み*）8,000円（予定）

*宿泊の場合、夕食と朝食が出ます。宿泊される場合、懇親会には必ず参加してください。

懇親会費 1,000円

セミナー参加および発表申し込み締め切り：8月29日（金）

予稿原稿締切: 9月5日（金）

テンプレートをご利用ください。研究会HP (<http://photolowd.chemistry.or.jp/>) よりDLください

参加・発表申し込み:

以下のGoogle Formからお申し込みください。

<https://docs.google.com/forms/d/1IGDvza5xJlkGevDaGKzWUpEV6j3C4M8Mh1JIEYGkk00/edit?hl=ja>

に必要事項を記入してください。（＊定員になり次第締め切りとさせていただきますのでお早めにお申し込みください。）

問合先（世話人）：

早稲田大学 理工学術院 応用化学科 江口研究室

E-mail：n.tanaka13@kurenai.waseda.jp（田中）

■編集後記■

ニュースレター第31号をお届けできる運びとなりました。今号では、山本先生、中村先生、石井先生、長谷川先生に固体の電子・光物性に基づく機能材料・デバイス設計の最新のトピックを提供いただきました。構造や組成が制御された（低次元）固体が示す特有のスピン/光応答を軸に、私たちの無理なお願いにもしっかり応えてくださった先生方には、心から感謝申し上げます。また、佐野先生には学生時代の経験談とともに、研究会への深い想いを寄せていただきました。さらに林先生からは、ゲルマニウム系ナノ材料に関する新しい展開をご紹介いただき、多様な視点に基づいた構成となりました。本号が研究者の皆様の関心や好奇心を刺激し、さらなる探究への契機となれば幸いです。ご執筆・ご協力いただいた皆様に、改めて深く御礼申し上げます。

2025年7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 32号, 2025 編集委員

藤村 卓也

国立大学法人 島根大学

齊藤 寛治

国立大学法人 秋田大学