

小さな世界の建築家

京都大学大学院工学研究科

西 正之

Architect in small world

Masayuki Nishi

Graduate School of Engineering, Kyoto University

私の将来の研究目標は“小さな世界をアーキテクトする”ことである。書き出しからそんなの当たり前だとお叱りをうけるかもしれないが、学生という“貴重な時間”を卒業して間もなく、研究に関して自分の興味はいったいどこにあるのかについて考えたときに掲げた目標である。そこで、どちらかというと物性よりだった学生時代の研究テーマとは異なる材料合成のテーマを立ち上げることにした。約2年半前のことである。現在、駆け出しではあるが“形”、“幾何学”などをキーワードとして研究している。簡単に自己紹介すると、“私は営業マンの父と専業主婦の母に育てられた”とか“自転車やラジオなどを分解して遊んだ”とか“百科事典や専門書などを読みあさった”とかいう類の研究者らしい子供時代のエピソードは残念ながら見当たらない。極端な言い方をすれば研究者とは無縁の人間だった。幸せ？なことに特にこれといった夢も無く、“将来の夢は？”という

質問が嫌いだった私ではあるが大学受験の際、どの学科を受験するかに思い悩んでいた。候補は建築学科と化学科であった。今から思うと何かを創り出すという仕事にあこがれていたのだと思う。最終的に化学科を選んだが、その理由は些細なものである。ある雑誌の“建築家にはアートやデザインのセンスが必要”という一文にうろたえ、大学の化学科の案内記事にあった“構造を設計し、分子を操る”という一文に心を躍らせた。そんなことはすっかり忘れていたのだが、現職につき、これからどういう研究をしていくかを決めるときに大きな判断基準となった。素材（原子、分子、イオン、粒子など）の性質や他のものとの相性を理解し、それらをどのような方法で結びつけ、どのように配置することで空間を制御し、機能をもたせるかという設計に興味があることを再確認した。

学生時代、私の研究テーマは多少の紆余曲折を経たもののすべて希土類イオンの光スペクトルに関するものであった。主に修士課程までは Eu^{3+} の室温スペクトルホールバーニングに関する研究、博士課程では Er^{3+} の光通信帯域発光特性に関する研究に従事していた。3 箇の希土

〒615-8510 京都市西京区京都大学桂 A 3 棟 120 号室

TEL 075-383-2413

FAX 075-383-2410

E-mail: west@collon1.kuic.kyoto-u.ac.jp

類イオンの多く（具体的にはLaのお隣の原子番号58のCe³⁺から原子番号70のYb³⁺）は5s, 5p軌道の内側にある4f内殻軌道が不完全殻となっており、その4f内殻における電子配置の変化によって光を吸収・放出する（4f-4f遷移）。5s, 5p電子による周りの配位子からの遮蔽により、この4f-4f遷移による光吸収・発光スペクトルはフォノンの同時遷移を伴わないゼロフォノン線が支配的となる。このゼロフォノン線の線幅は、4f電子とフォノンとの相互作用による緩和過程の確率で決まるほど狭いため、その温度依存性などからホスト材料の格子振動が研究されている。ただし実際のスペクトル線幅は、緩和過程に由来した幅（均一幅）に加えて、個々の希土類イオンが感じる環境の違いに起因した不均一な広がり（不均一幅）を含んでいる。スペクトルホールバーニングは、その不均一幅よりも極めて狭い線幅のレーザーを用いて一時的に均一成成分（ある特定の環境下のイオン）のみの状態を変化させることによって不均一に広がったスペクトルに文字通り“穴”をあけることによりその不均一性を取り除く分光法である。この“穴”の線幅が均一幅に由来するのである。この生成した“穴”が永続的に存在する場合、波長多重メモリへの応用が可能となるが、永続的スペクトルホールバーニングは極低温下でのみ観測される場合がほとんどである。修士課程までの私の研究は、不均一幅が広いと高い記録密度が期待されるガラスをホスト材料としたEu³⁺の永続的スペクトルホールバーニングに関するもので、特に室温動作とそのメカニズムについて研究を行った。その格好良さに惹かれて自ら選んだものの、物理色の濃いこの研究テーマは、励起スペクトルという用語も知らずに研究室に入った私を打ちのめした。実はその現象や面白さを多少なり理解できるようになったのは博士課程のときである。そんな苦い経験もあって、私が理解したことを少しでも伝えることができればと現在、励起スペクトル、ゼロフォノン線、フォノンサイ

ドバンドに関連する内容を学部3回生の学生実験に盛り込ませていただいている。また、当時あまり興味を抱かなかった物理にかなり興味を持つようになったことも苦い経験のおかげである。良薬口に苦し。博士課程での主な研究テーマはEr³⁺のU帯域（1625-1675 nm）発光に関するものであった。光通信は1.55 μm帯域の波長を利用している。その理由は伝送用シリカファイバーの光透過損失が最も小さい波長領域がこの近赤外域の波長だからである。Er³⁺の4f-4f遷移のひとつである⁴I_{13,2}→⁴I_{15,2}遷移に基づく発光はまさに1.55 μm帯を中心としており、発光効率も高いため、Er³⁺を添加したシリカ系ファイバーは光増幅器材料として広く普及している。先ほど4f電子は5s, 5p電子により周りの配位子から遮蔽されていると述べたが、その遮蔽は4f準位の配位子場によるエネルギー分裂がクーロン反発やスピン軌道相互作用によるエネルギー分裂よりも小さいという結果ももたらす。したがって、4f-4f遷移の重心波長はホスト材料を変えてもほとんど変化せずに遷移確率やスペクトル形状がその重心波長付近で変化する。通常、光と光の間には直接相互作用がないため、多数の異なる波長の光を束ねた後、再び分離することが可能である。実際は媒質を通しての相互作用があるため諸問題は生じるが、現在、波長分割多重（WDM）通信方式により情報が伝達されている。このWDM用の光増幅器材料は一度に数多くの波長の信号を光増幅する特性が求められるが、上記の理由から、Er³⁺の⁴I_{13,2}→⁴I_{15,2}遷移を有効に利用した研究が活発である。私の研究内容もその1つであった。図1にSiO₂系ガラス、TeO₂系ガラス、そしてY₃Al₅O₁₂（YAG）結晶中のEr³⁺の⁴I_{13,2}→⁴I_{15,2}遷移による発光スペクトルを示す。YAG結晶中の場合、スペクトルの凹凸が顕著ではあるものの、Er³⁺に広帯域発光特性を与えることで有名なTeO₂系と比べても広い波長領域で発光しており、長波長側は1675 nmにまで達する。私の研究テーマの大きな目標のひとつは

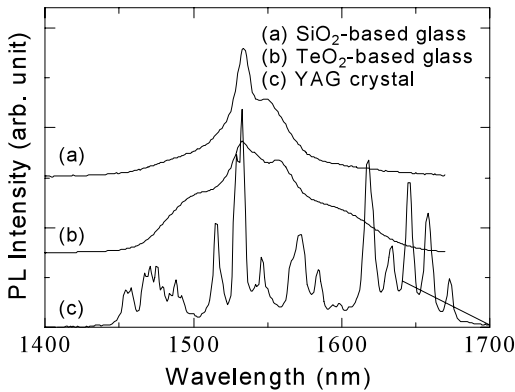


図1 Er³⁺:⁴I_{13,2}→⁴I_{15,2} 遷移の発光スペクトルとホスト材料の関係

Er³⁺をドーブした透明YAG結晶化ガラスを作製することであった。使用する光の波長に比べて十分小さなナノサイズの結晶が分散したガラスは、その光に対して透明性を保つとともに、ガラスの加工性と結晶の光学特性を併せ持つ材料となり得る。つまり、YAG結晶中のEr³⁺の光学特性とガラスの加工性を併せ持つ材料をつくらうというのだ。私は組成設計を楽しんだ。いろいろ試したが失敗の連続で結局透明結晶化ガラスを作製することはできなかったが、この時期なくして今の自分はないといえる。表にでた結果以上に得たものが非常に大きかった時期であった。研究の過程で私は、なぜYAG結晶のようなガーネット中のEr³⁺が特別なのか？YAG結晶に同じガーネットであるCa₃Al₂(SiO₄)₃結晶を混ぜた場合Er³⁺のサイトはどのくらいできるのか？などEr³⁺周辺のgeometryに興味をもっていた。詳細は省くがYAG結晶中のEr³⁺サイトは近似的にみれば8つの酸素が立方体の各頂点にあるような配位構造をとる。この配位構造はEr³⁺に対し、発光の始準位⁴I_{13,2}と終準位⁴I_{15,2}が共に大雑把に言って大きく2つの群に分かれたようなエネルギー準位構造を与える。このエネルギー準位構造が1.55 μm付近とU帯での強い発光を生む。また、YAG結晶とCa₃Al₂(SiO₄)₃結晶を混ぜた場合のEr³⁺のサイト数は、第一近接カチオン多面

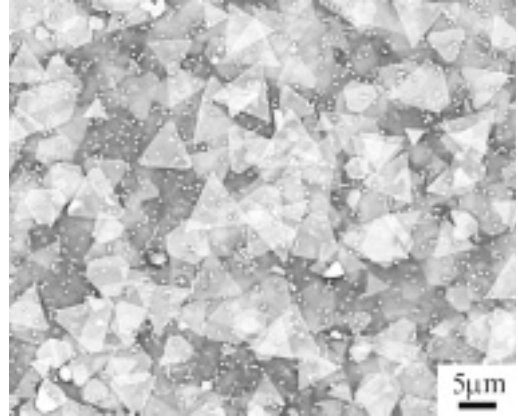


図2 MPTMSと塩化金酸を用いて合成した平板状の金の単結晶

体のみを考慮し、化学式に習ってY³⁺とCa²⁺、4配位のAl³⁺とSi⁴⁺のみのランダムな置換を考えると288サイトとなる。

さて、冒頭で述べたように“小さな世界をアーキテクトする”という目標に向かって材料合成の研究を行うことにしたわけだが、研究成果の1例を図2に示す。三角形や六角形の平板状のものは金の単結晶である。厚さは約70 nmである。初めてこの構造を見たときは感動した。後でわかったことだが、平板状の金の単結晶は、手法は異なるが、すでに報告例がある。しかし、手法としては新しいのでここで紹介しておく。作製方法は非常に簡単で3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)というチオール分子のエタノール溶液と塩化金酸の水溶液、この2液を混合して放置する。ただそれだけである。混合した後の保持温度を変えることで大きさを変化させることも可能である。この合成反応ではチオール基の還元剤としての働き、金およびそのイオンへの吸着性、そしてシラノール基の加水分解重縮合性が重要な因子となっている。実は、この実験の当初の目的は、塩化金酸を強力な還元剤と反応させて金ナノ粒子を合成した後に金-チオール結合とシラノール基の加水分解重縮合を利用して金とMPTMSの複合粒子を作製、集積化することだった。ところが合成した金の大きさが揃っていなかったこと

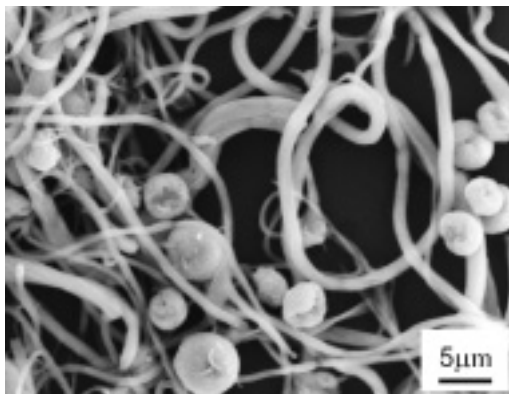


図3 MPTMS と硝酸銀を用いて合成した複合物質

と、より小さいナノ粒子を得たことから、チオール基と金イオンの結合を期待して、塩化金酸と MPTMS を先に混ぜて、その後に還元剤を混ぜることにしたのが発見のきっかけである。恥ずかしながら初めからチオール基自体に還元力があることを承知で反応させたわけではない。その他、貴金属イオンやチオール分子、溶媒を選択することにより図3や4のような構造体も得られている。

我々が住む地球表面には様々な生物が存在するが、その構造は極めて複雑かつ理にかなったものである。生物は有機物質と無機物質から構成されており、そのうちの有機物質の多くは数百度までで分解してしまうが、逆に数百度まで

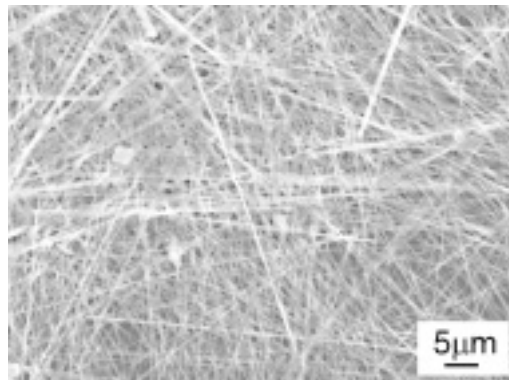


図4 2-ME と硝酸銀を用いて合成した複合物質

の条件なら形状制御やその集積化に利用可能な分子やその組み合わせが無数にあるともいえる。現在、液相中や固液界面で分子間に自然に働く化学的・物理的相互作用に起因した分子の反応や分散・集合挙動を利用した材料合成を行っているが、将来的には、人類が道具を創り出して建造物を立てるように、人工の光であるレーザーなどを用いて電子、原子、分子や粒子の家を建てるなど更なる工夫が施せればと考えている。

ここまで我慢して読んで下さった読者の方に稚拙な文章をお詫びするとともに感謝致したい。