



## 「光」の可能性を求めて

### 和田・山中 研究室～応用化学専攻



和田 雄二 教授

和田先生は光の持つ性質に関連したさまざまな研究を行っており、それらが将来的に環境問題の解決に貢献することを目標としている。

先生はナノハイブリッドと呼ばれる物質を用いて、光を制御することを研究テーマの一つとしている。ナノハイブリッドの生成にマイクロ波を利用した際、さまざまな現象が見つかったため、現在ではマイクロ波を用いた物質製造プロセスも研究テーマに加えている。本稿では、先生が現在並行して研究を行っているこれら二つのテーマに関連し、四つの研究を紹介する。



## マイクロ波の化学プロセスへの応用

### マイクロ波を利用した化学反応

マイクロ波は電子レンジや携帯電話といった身近な電化製品に利用されているため、名前を聞いたことがある人は多いだろう。マイクロ波とは、狭義には1 cm ～ 30 cm の波長を持つ電磁波を指し、加熱作用において他の波長領域の電磁波とは異なるいくつかの特長を持つ。和田先生はそれらの特長に注目し、さまざまな化学反応の制御に応用することを考えている。

極性物質にマイクロ波を当てると、各分子が電場の変化に対応して向きを変える。しかし、液体分子の場合、近くの分子との分子間力が強いいため、運動が阻害され熱が生じる。

また、最近では金属のナノ粒子も加熱できることが明らかになった。金属にマイクロ波を当てても原子数個分の厚さしか浸透せず、電場は内部まで浸透しない。しかし、金属の粒子をマイクロメートルサイズより小さくしていくと、電場の影響が金属粒子の全体に及び、電場の変化に合わせて自由電子が運動することがわかった。その結果電流が生じ、ジュール熱が発生するのだ。

マイクロ波は物質を直接加熱するので、周囲を加熱するためのエネルギーが不要であり、省エネルギー化が求められる今日において、重要な技術と成り得るのである。

### 均一加熱

ここでは、和田先生のマイクロ波による均一加熱という現象に関する研究について紹介する。

従来の加熱では、熱源付近を先に加熱し、熱伝導や対流によって目的の物質の温度を上げていた。これに対し、マイクロ波を用いた加熱では、マイクロ波が物質の内部まで浸透するため、全体

を均一に加熱すること（均一加熱）が可能になる。

均一加熱が効果的な反応の一例として、銀イオンと有機化合物の混合溶液を加熱し、銀のナノ粒子を生成する反応がある。従来の加熱方法を用いると、この反応を進行させるには、約 250℃ のもとで 2 時間加熱する必要があった。一方、マイ

クロ波加熱では約 150℃のもとで5分間加熱するだけで銀のナノ粒子を得ることができた(図1)。後者の方法では、温度が100度も低くて済み、反応に要する時間も非常に短くなっている。生成したナノ粒子を調べてみると、マイクロ波加熱により生成した粒子は粒径の分布が5nm～7nmの範囲に入り、それまで確認されていた銀のナノ粒子と比較して最も粒径がそろっていた。

この理由は粒子の生成機構から説明することができる。始めに、温度などの条件がそろえば核が発生する。その後、その核が成長して粒子となる。短い時間で見ると、従来の方法では容器を攪拌して温度を均一にしようとしても、反応容器の中心より表面付近が高温になってしまう。そのため、表面付近で先に発生した核が後から発生した核よりも大きく成長してしまい、粒径が不均一になる。一方、マイクロ波加熱では条件を整えれば全体の温度を一様に上昇させることができるので、核が全体で同時に発生する。その核がそれぞれ一様に成長していくので、粒径の分布の範囲が狭くなるのである。このようにして生成した均一な銀のナノ粒子は、電子回路での利用が有望視されている。この電子回路は、インクジェット印刷を利用して作ろうと考えられているが、非常に細い線で回路

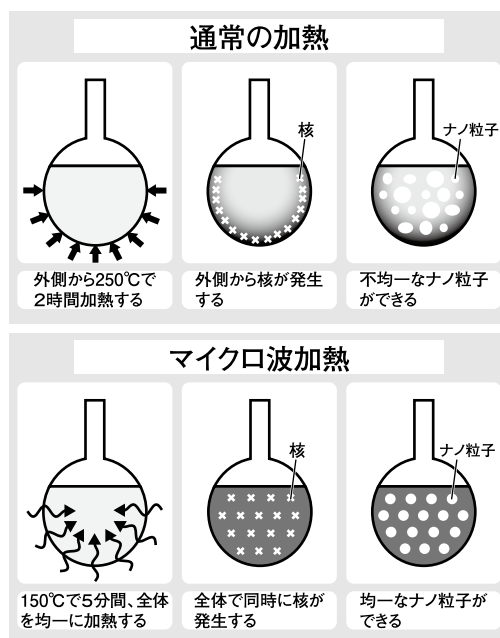


図1 加熱方法ごとの銀のナノ粒子の生成を写し出す必要があるため、従来の粒径が大きく不均一な粒子では実現が困難だった。しかし、マイクロ波加熱によって生成した均一な銀のナノ粒子ならばそれが可能になるので、実用化に向けた方法が考案されている。

## ラマン分光法による証明

マイクロ波加熱に関する工業的に有用と思われる実験結果は数多く報告されている。しかし、企業が実用段階に移すためには、現象を「証明」することが必要となる。再現性の有無や、量を多くした際に反応や性質が変化する可能性といった不確定要素が存在する場合は、安易に利用することが出来ないからである。そこで、和田先生は先程紹介した銀のナノ粒子が生成する反応を、ラマン分光法という方法で証明した。

ラマン分光法とは、分子にレーザー光を当てたとき、散乱光がどのように変化したかを観測し、物質のエネルギー状態を調べることで、分子の状態を知る方法である。光は光子と呼ばれる粒子の集合と考えることができる。大多数の光子は分子に弾性衝突をして自身のエネルギーを変化させないが、一部の光子は非弾性衝突をしてエネルギーを変化させる。ここで、励起状態の分子に衝突した光子はエネルギーを獲得し

(図2のa)、基底状態の分子に衝突した光子はエネルギーを失う(図2のc)。このエネルギーが変化した光子の集合をラマン散乱光と呼び、それらを観測することにより、分子の状態を調べることができるのである。

銀のナノ粒子を生成する反応は、反応容器の中を実際にラマン分光法で調べることで証明でき

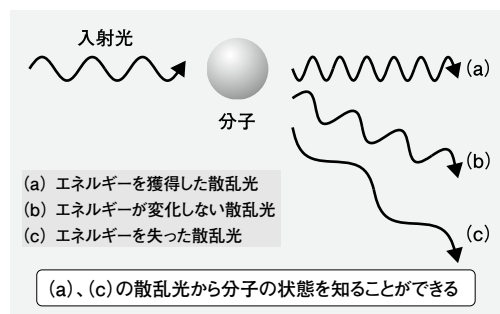


図2 ラマン分光法

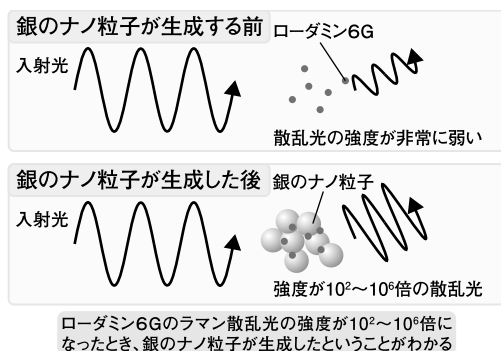


図3 ローダミン6Gのラマン散乱光の変化

る。銀だけではラマン散乱光を観測することが難しいため、ローダミン6Gという物質を加える。ローダミン6Gは単独でのラマン散乱光の強度が弱い。しかし、銀のナノ粒子が発生すると、ローダミン6Gがそれに吸着し、ラマン散乱光の強度が $10^2 \sim 10^6$ 倍ほど強くなることが知られている(図3)。このラマン散乱光を測定した結果、従来の加熱では反応容器の中心における銀のナノ粒子の発生が容器の表面付近に比べて約20秒遅れてしまうが、マイクロ波加熱では全体で同時に発生することが確認できた。

また、非平衡局所加熱という現象があるが、これもラマン分光法で証明できる。非平衡局所加熱とは、ある物質のみが選択的に加熱されることである。ここで、無極性溶媒の中に金属を入れた場合の加熱を考える。従来の加熱では溶媒が先に加熱され、最終的に全体が加熱される。しかし、マイクロ波加熱ではマイクロメートルサイズより小さな金属の微粒子は加熱されるが、無極性溶媒は

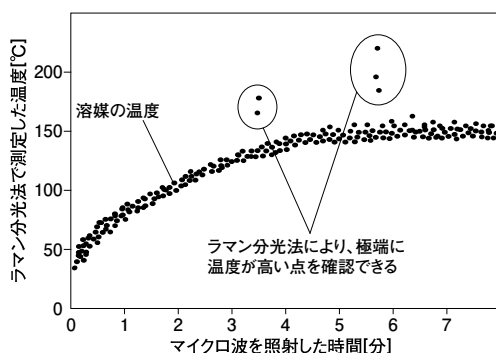


図4 非平衡局所加熱の証明

加熱されない。つまり、先に金属が加熱され、最終的に全体へ熱が広がることになる。この現象は、鉄の表面だけが高温になっていけばよい鉄触媒を用いた反応などへの応用が考案されている。

この現象を証明するためには金属の微粒子と溶媒の温度が異なることを確認できればよい。ラマン分光法では光子のエネルギー状態から温度を測定することが可能であり、しかも広範囲の平均温度しか測定できない温度計とは異なり、分子自体の温度を測定することができるのだ。測定できた温度をグラフにすると、溶媒よりも極端に温度の高い点があり、金属の微粒子が溶媒よりも高温になっていることが確認できた(図4)。

このような過程を経ることで、ようやく新たな物質製造プロセスを提唱したと行うことができる。マイクロ波加熱を利用した工業がこれまで以上に盛んになれば、消費エネルギーの削減や工場の小型化などにより、環境に優しい社会の実現に近づけよう。



## ナノハイブリッドの性質

### ナノハイブリッド

ナノハイブリッドとは、異なる無機ナノ結晶同士、あるいは無機ナノ結晶と異なる複数の分子、高分子を組み合わせた物質のことを指す。ナノハイブリッドは単独の物質では実現できない機能を有しており、和田先生は中でも特に、ゼオライトの構造を利用したナノハイブリッドに注目し、研究を行っている。

ゼオライトとは、ケイ素とアルミニウムを酸素で架橋した物質で、内部にナトリウムイオンなど

の陽イオンを持つ。高い力学的な強度と熱的安定性を持ち、いろいろな構造を持つものが存在するが、ここでは特に立体的な構造を持つものだけを取り上げる。

以前はイオン交換膜の代用品や触媒としての利用が考えられていたが、最近では内部に存在する分子サイズの空間を利用して分子やイオンを組み合わせ、ナノハイブリッドを合成するための無機ナノ結晶としても用いられている。

和田先生がゼオライトに注目する理由は、その構造にある。一般的な無機物質は不均一であり、特にその表面の厳密な構造を把握することは困難だ。一方、ゼオライトは図5のようなユニット構造を作る。そのため、他の無機物質に比べて構造を把握しやすく、また、内部に分子を閉じ込めるなどの操作が比較的容易にできるのだ。

分子をゼオライトの中に入れる方法は主に三つある。一つ目は陽イオンを閉じ込める方法で、イオン交換の要領で、閉じ込めたい陽イオンとナトリウムイオンなどを入れ替える。二つ目は配位子を閉じ込める方法で、先に配位結合できる陽イオンを内部に入れておき、その陽イオンに配位子を結合させることで、配位子を内部に入れる。三つ目は拡散を利用した方法で、ゼオライトと中に入りたい物質の両方を拡散させ、偶発的に物質をゼオライト内部に挿入させる。溶液中ではこの拡散

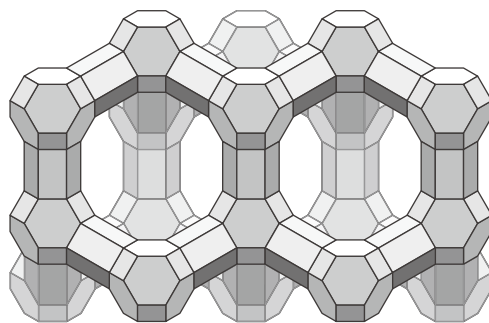


図5 ゼオライトの構造

は非常に時間がかかるため、真空中での拡散を利用することが多い。これらの方法を用いれば、さまざまな物質をゼオライトの中に閉じ込めることができる。

以降では、このゼオライトを電磁波と関連づけた和田先生の研究を紹介する。

## ゼオライトとネオジムレーザー

レーザー光とは、波長・位相・進行方向のそろった人工的な光であり、産業から医療までさまざまな分野で広く用いられている。レーザー光の種類は多数あり、その中の一つにネオジムレーザーがある(図6)。

ネオジムレーザーの発光原理は、次のようなものだ。通常、ネオジム原子(Nd)を添加したレーザー発振用の結晶中のネオジムイオン( $\text{Nd}^{3+}$ )は全て基底状態にある。この結晶に強度の大きな光を当てると、多くの $\text{Nd}^{3+}$ が②の準位まで励起される。 $\text{Nd}^{3+}$ は時間の経過とともに③の準位に移行し、その数が次第に増加する。そして、①の状態にある $\text{Nd}^{3+}$ よりも③の状態にある $\text{Nd}^{3+}$ の方が多いという反転分布と呼ばれる状態に至る。ここで誘導放出という現象が起きると、レーザー光が発振される。誘導放出とは、一つの $\text{Nd}^{3+}$ が③の準位から④の準位まで落ちて光を発すると、③の準位にある他の $\text{Nd}^{3+}$ まで連鎖的に④の準位に落ちるといふ現象だ。この誘導放出は極めて短時間で起こり、波長・位相・進行方向のそろった光、すなわち、レーザー光を発する。

ネオジムレーザーを有機化合物溶媒中で発振しようとする、C-H結合やO-H結合との相互作用により、発光する前に $\text{Nd}^{3+}$ のエネルギーが溶媒へ熱や振動として逃げてしまう。そのため、ネ

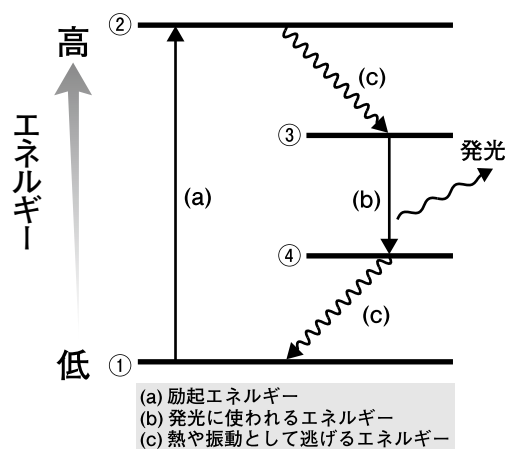


図6 ネオジムレーザーの原理

オジムレーザーはガラスや結晶などの固体の中でしか発振することができない。そこで、和田先生は発光する $\text{Nd}^{3+}$ の数を増やすため、 $\text{Nd}^{3+}$ をイオン交換の要領で固体のゼオライトの中に閉じ込めて溶媒の影響を受けにくくし、そのゼオライトを有機化合物溶媒中に分散させた。分散したゼオライトの粒径は200 nm程度と、極めて小さく、溶液は透明になる。この状態でゼオライト内の $\text{Nd}^{3+}$ を励起させると、波長が1065 nmの近赤外光が発せられた。これは $\text{Nd}^{3+}$ が有機化合物溶媒中で近赤外発光をした初めての実験成果である。

## レインボーゼオライト

ゼオライト中の  $\text{Nd}^{3+}$  による近赤外発光現象を  
発展させ、和田先生はレインボーゼオライトとい  
う新たな物質を合成した。レインボーゼオライ  
トとは、先程と同様にゼオライトの内部にユーロ  
ピウムイオン ( $\text{Eu}^{3+}$ )、テルビウムイオン ( $\text{Tb}^{3+}$ )  
をイオン交換の要領で入れ、4-アセチルピフェ  
ニルやベンゾフェノンといった有機化合物を拡散  
を利用して入れたものだ。この物質に光を吸収さ  
せると、条件によって異なるさまざまな波長の光  
が放出される。

レインボーゼオライトの持つこの性質は、ゼ  
オライトの内部で起こる特異な現象と関係があ  
る。4-アセチルピフェニルやベンゾフェノンを  
励起させると、通常は青く発光することがないに  
もかわらず、ゼオライトの中では青く発光する  
ことを和田先生は発見した。また、 $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$   
は無色であり、単独では可視光のエネルギーを吸  
収しない。これらの金属イオンに、ある種の有機  
化合物を配位結合させると、有機化合物の吸収し  
た光エネルギーが金属イオンに移動し、金属イ  
オンが発光することが知られている。レインボー  
ゼオライトの内部では、配位結合はしていないもの  
の、4-アセチルピフェニルやベンゾフェノンと  
 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  が密接しているため、エネルギーの  
移動が起こり、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  が発光していたので

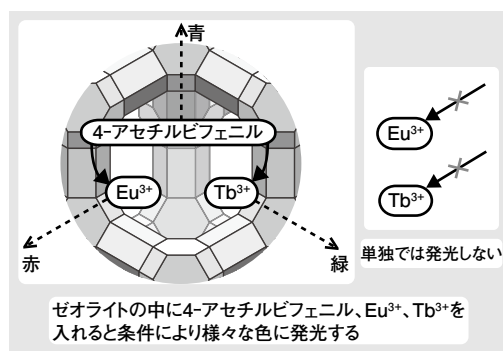


図7 レインボーゼオライト

レインボーゼオライトの写真などは、<http://www.apc.titech.ac.jp/~kotsuka/index.htm> で見ることができます。

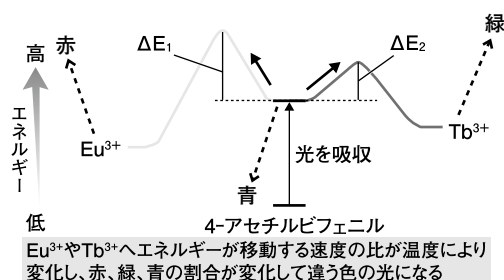


図8 温度による色の変化の原理

ある(図7)。 $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  は基底状態と励起状態のエネルギー差が可視光の領域に相当し、それぞれ赤、緑に発光する。

$\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、有機化合物の量を調節すると各色の光量を変えることができる。さらに、溶液の温度やゼオライトに照射する光の波長によって、それぞれの光の量が変化することも確認されている。これらの性質から、赤、緑、青の光の三原色をそれぞれ調節できるため、レインボーゼオライトはさまざまな色の光を作り出すことができるのである。

温度による色の変化は発光の過程から説明することができる(図8)。 $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  へエネルギーが移動する過程では、化学反応と同様に活性化状態を経ると考えられる。ここで、図の活性化エネルギー  $\Delta E$  を超えてエネルギーが移動する速度は温度に依存して変化する。そのため、温度により有機化合物が受け取ったエネルギーの移動する先の割合が変わったり、有機化合物自体の発光する確率が変化したりする結果、観測される色が変わるのである。発光させるために用いる光の波長によって色が変わる原理は、未だ説明されておらず、今後の研究に期待がかかる。

これまで見てきたように、普段身近に感じる光だが、未だ開拓されていない活用方法は多い。ナノハイブリッドのような光の制御に関わる研究が進めば、さまざまな問題の解決につながるブレークスルーとなるだろう。

お忙しい中、度重なる取材に快く応じてくださった和田先生に厚く御礼申し上げます。研究の進展を心よりお祈り申し上げます。(高橋 勇太)