

第 14 回固体イオニクスセミナー
(The 14th solid state ionics seminar)
プログラム

9月2日 (日)

- 12:00-13:30 受付
- 13:30-13:40 開会式
- 13:40-14:40 チュートリアル講演 1 座長：井口 史匡 (東北大学)
講師：山口 周 先生 (東京大学)
固体イオニクスの革新にむけて：残された課題
- 14:40-15:40 ディスカッション、休憩
- 15:40-16:40 チュートリアル講演 2 座長：多田 朋史 (東京工業大学)
講師：川井 茂樹 先生 (物質・材料研究機構)
高分解能原子間力顕微鏡を用いた分子内の構造や状態の測定
- 16:40-17:40 ディスカッション、休憩、集合写真 1
- 18:00-19:00 夕食
- 19:00-21:00 ショートプレゼン&ポスター発表

9月3日 (月)

- 7:00-9:00 朝食
- 9:00-10:00 チュートリアル講演 3 座長：中村 崇司 (東北大学)
講師：神取 秀樹 先生 (名古屋工業大学)
光駆動イオンポンプタンパク質のメカニズム
- 10:00-11:00 ディスカッション、休憩
- 11:00-12:00 チュートリアル講演 4 座長：鈴木 一誓 (東北大学)
講師：岡本 敏宏 先生 (東京大学)
高移動度有機半導体の開発のための分子設計戦略
- 12:00-13:00 ディスカッション、休憩
- 13:00-14:00 昼食
- 14:00-16:30 エクスカーション (湯沢高原パノラマパーク)
- 17:00-18:30 バーベキュー、集合写真 2 (湯沢フィッシングパーク)
- 19:00-21:00 ポスター発表

9月4日(火)

7:00-9:00 朝食

9:00-10:00 若手依頼講演1 座長:三好 正悟(物質・材料研究機構)

9:00-9:30 谷端直人(名古屋工業大学 中山研究室 助教)
ナトリウムイオン電池用新規 $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ 電極の特性評価と第一原理計算による拡散機構解析

9:30-10:00 下川 航平(東北大学 市坪研究室 博士課程2年)
スピネル型酸化物正極を用いた高エネルギー密度マグシウム蓄電池の開発

10:00-10:10 休憩

10:10-11:10 若手依頼講演2 座長:及川 格(東北大学)

10:10-10:40 笠松 秀輔(東京大学物性研究所 杉野研究室 助教)
第一原理熱力学サンプリングによる酸化物中の欠陥間相互作用の解析

10:40-11:10 丹羽 栄貴(東京工業大学 八島研究室 特任助教)
結合原子価法と実験による新構造型イオン伝導体の発見

11:10-11:30 休憩

11:30 閉会式(+優秀ポスター賞・講演奨励賞授賞式)

12:00 解散

12:20 帰りのバス出発

湯沢ニューオータニ→越後湯沢駅西口 バス 12:20 発

(上越新幹線 MAX とき 320 号 越後湯沢 13:07 発 東京 14:28 着)

チュートリアル講演

固体イオニクスの革新にむけて：残された課題

(東大院工) ○山口 周

1. 緒言

Funke のレビューによると、固体イオニクスの起源は Faraday にまでさかのぼる[1]。その後、Carl Wagner らによる欠陥化学の成立が固体イオニクスを生み出す科学的基盤となった。一方、日本における固体イオニクスの発展は、高橋武彦先生(名古屋大学)を中心に多様な専門性を有するグループの活躍によって実現されてきた。Solid State Ionics という名称は、1970 年代当初に高橋らによってはじめて使われたものであり[2]、1970 年代後半に北米、ヨーロッパのそれぞれのコミュニティが協力して国際会議(International Society for Solid State Ionics により運営)とジャーナル出版(Elsevier)がはじまった。日本の固体イオニクスコミュニティは、多様な固体電解質の発見[3, 4, 5, 6]やイオン/電子混合伝導体の固体化学的研究、イオンの集団運動理論などの基礎科学における貢献に加え、固体酸化物型燃料電池(SOFC)の商業化や多様な二次電池の開発などの応用研究においても世界をリードし、この分野の学術と技術の発展に大きな足跡を残した。この発表では、これまでの日本の固体イオニクス研究の展開を踏まえつつ、現在の研究の状況と今後の展望、特に「残された課題」についてともに考えてみたい。

2. 高イオン伝導性の追求:その起源と機能設計

固体イオニクス材料には、固体でありながら高いイオン伝導性を示すという固体物性としての面白さがその根幹にある。Ag や Cu のカルコゲナイドにおける高いイオン伝導性[7]は、副格子溶解という奇妙な挙動を伴うとともに、格子のソフト化などの様々なフォノン物性との相関が議論されてきた(Figure 1 参照[8])。図示したように、他にも非アレニウスの振る舞うガラス相転移類似型やアレニウスの振る舞う点欠陥型のイオン伝導体が存在する。いずれも最高温度であと1-2桁の伝導率が向上すると、水溶液系と同等のイオン伝導性を示すことになるが、応用においては低温化の指向性が強い。いずれにせよ、(特定イオンの高い輸率と化学的安定性が担保された上で)高いイオン伝導性の探索が最重要課題であることは間違いない。イオン電流密度が重要な電池などの応用においては、固体電解質系の特定イオン輸率がほぼ1となるために、熔融塩や水溶液電解質に比較して大きなアドバンテージがあることはよく知られた事実である。ナノ加工を利用した薄膜化などにより、弱点である低いイオン伝導率を克服する試みも見受けられるが、とにかく高いイオン伝導率を示す固体の探索が続けられるべきである。「新しい物質が発見されて、新しい物質科学が始まる[9]という物質科学の原理は事実であるが、深い洞察の上に成立する新しいイオン伝導体の理論的探索手法の確立が夢である。例えばマテリアルインフォマティクスのスクリーニングを利用した新規な方法論によるイオン伝導体の探索は、今後取り組むべき注目のアプローチである。

現在、応用側からの要請により注目の対象となっているのは、常温付近における二次電池用 Li^+ 、 Na^+ および Mg^{2+} などの(多価)カチオン伝導体や、 700°C 以下の中低温域における酸化物イオン(O^{2-})や酸素空孔(Vö)、全ての温度範囲にわたって興味深い応用が存在するプロトン伝導体である。もちろん電解質の電位窓で規定される化学的安定性がいかなる応用においても満たすべき条件である。高いイオン伝導性を示す物質群が大きなイオンの分極率と低い電荷密度を有しているのに対し、 H^+ や Li^+ は硬く小さなイオンであり、自由イオンのホッピングという描像が成立しない場合が多い。空間的に広がりをもつイオンチャネルも有効ではないことは過去に β -アルミナ型酸化物などで明らかになっており、新しい考察(アイ

点欠陥型のイオン伝導体では、高濃度に化学ドーピングが行われるが、多くの場合ドーパントと生成したイオン/電子キャリアとの強い相互作用が生じてキャリアは局在化する。いわゆるトラップモデルによって説明される場合が多いが、ドーパント/キャリアコンプレックスのネットワークによるパーコレーション伝導を検討する必要がある。キャリア局在がドーパントから見た第二近接サイトまで広がっている場合には、低濃度からパーコレーションが生じることや第一近接サイトが逆にホッピングのバリアとなることも考えられる。ヘビードープキャリアによる高イオン伝導は LaGaO_3 系酸化物イオン伝導体はその代表例であり[5]、そのフィードバックが有効であろう。また高イオン移動度を得る可能性としては、混合導電体における電子遮蔽の効果に注目する考え方もある、これも低電荷密度化(例えば O^- イオン)によるイオン移動度の向上とみなすこともできる。移動イオンと周囲の骨格との電子移動/遮蔽効果に関する理論的・実験的追求が待たれる。さらには、局所歪みとイオン移動度については、静的(あるいは熱力学的)効果とキャリアのダイナミクス(イオン/電子の移動度)への影響に関する実験的検証が行われており、ヘテロ界面や粒界の界面張力という意味でのナノイオニクス効果との関連も含めて検証とその特性制御がこれからの研究のテーマである。超イオン伝導体(SIC: Super Ionic Conductor)と名づけられた背景には、超伝導体における Cooper 対と同様に移動キャリアと格子振動の相互作用の存在を期待(あるいは予想)したからという背景がある。最近の点欠陥型のプロトン伝導体では、プロトンホッピングに対応した局所的な酸素八面体の tilt/rotation による格子緩和がプロトンホッピングのエネルギー障壁の低下を引き起こしているとの理論計算があり、ドーパント/プロトンキャリアと格子の強い相互作用による複合体の重なりによるパーコレーション的伝導という新しい描像がこれまでの単純なプロトンホッピングを塗り替えようとしている。すなわち Small Polaron 的なキャリアを高濃度にドーピングすることによって Debye 長より短いキャリア間距離が実現し、孤立したキャリアが低濃度にドーピングされた不純物半導体とは全く異なる複雑な状況が生じる。すなわち、キャリアと格子間相互作用が低活性化エネルギーと高イオン伝導性発現の原因となっていると考えられることである。これは蛍石型構造のイオン伝導体にも共通した描像であることは、一連の Kinetic Monte Carlo 計算によっても確認されている[12]。

3. Nanoionics と Ionic Hetero Junction/Interface

ナノイオニクス現象は、ナノ界面を介した高イオン導電性と捉えるのは大きな誤りである。この誤解が、日本におけるナノイオニクス研究の障壁となっていたのかもしれない。Figure 3 に単純な金属/半導体またはイオン電子混合伝導体ヘテロ接触界面の例を示したように、半導体のショットキー障壁と同様にヘテロな層界面における仕事関数の相違をイオンや電子キャリアが緩和する現象であり、固体イオニクスに半導体的界面工学の考え方を導入する方法論とも言える[13]。主にはヘテロ界面における空間電荷層に起因したキャリア空乏層による界面/粒界抵抗の起源や歪み超格子による高いイオン移動度等によって広く認識されるようになった。界面における一種の化学緩和による特性劣化を説明してきたとも解釈されるが、これは固体イオン/電子伝導体のヘテロ界面一般に応用可能なイオン移動による緩和を含むイオン接合界面への理解の方法を与えるものであり、表面の化学終端によるバンド屈曲も含めた新たな界面/表面のイオニクス効果発現の可能性を秘めている。残念ながら、ナノイオニクスの概念は欧米ではもはや広く受け入れられており、ヘテロ界面に関するイオン移動を理解するためには今や不可欠の概念となっている[14,15]。

文部科学省科学研究費補助金特定領域「高温ナノイオニクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」での研究成果の総括は、Figure 4 に示すように、外部修飾相あるいは別相(固体、液体、気体のいずれの場合にも)との界面では、化学修飾によって生じる

イオン移動による界面の緩和がむしろバルク特性の劣化として観察される場合が多いが、中間に界面層が生じる場合には、この界面層のナノイオニクス効果により変調された特性が優れた特性として現れる場合があるとしている。

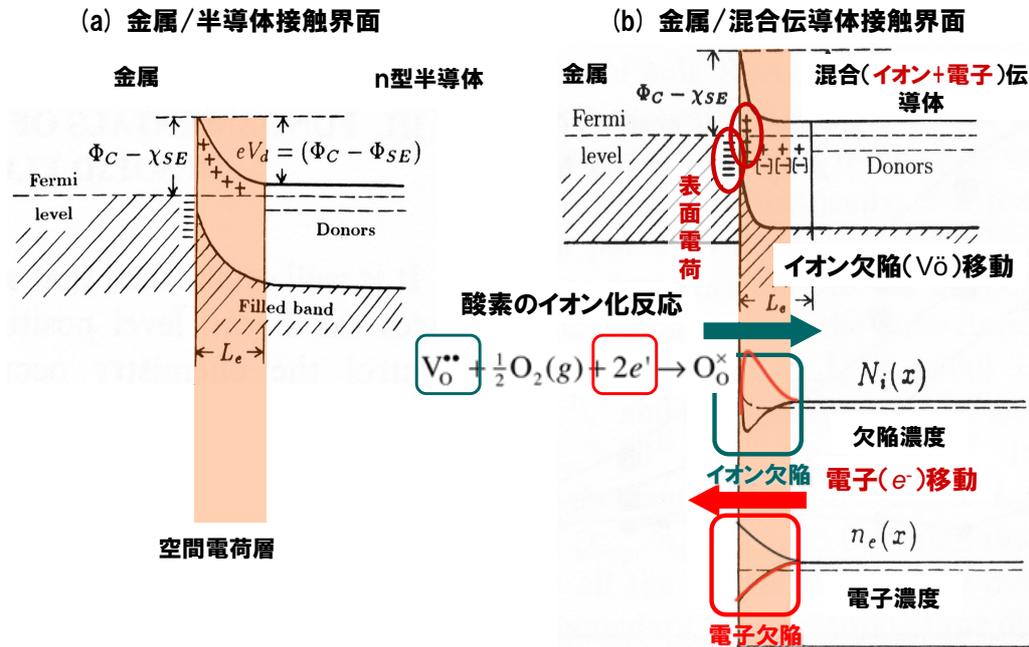
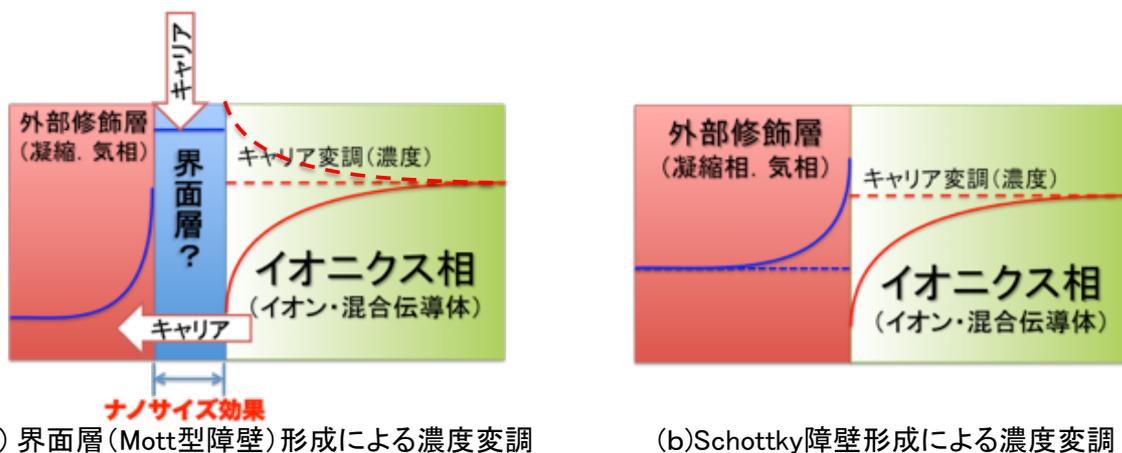


Figure 3: Band energy diagram for meta/semiconductor interface (a: left) and metal/mixed ion-electron conductor interface.

半導体におけるヘテロ界面の電子キャリアの変調を、外部電界がゼロの時 Fermi 準位 (= 電子の電気化学ポテンシャル) が等しいとして平衡を記述する Schottky 障壁の考え方を基にして、イオンの移動による緩和が生じる系には電子に加えてイオンの電気化学ポテンシャルの平衡を考える必要がある。この考え方を初めてバンドエネルギー図として明示的に示したのは大鉢忠の博士論文[16]である。Maier をはじめ多くの Schmalzried 一派が参考にして



(a) 界面層 (Mott型障壁) 形成による濃度変調

(b) Schottky障壁形成による濃度変調

Figure 4: Concentration profiles for Mott-type barrier formation (a: left) and Schottky-type barrier formation (b: right)

いるが、残念ながら正当に引用されていない状況にある^(*欄外注)。

Figure 5 には、2種類の Li^+ イオン伝導体をヘテロ接合させた時の電子及び Li^+ イオンのバンドエネルギー図を模式的に描いている。電子と Li^+ イオンの真空準位に対する電気化学ポテンシャルを取ったもので、半導体で通常用いられる電子エネルギー図とはエネルギー軸の向きが逆になっている点に注意が必要である。Ionic Hetero-Junction では、半導体と同様にバンドの屈曲が生じるために、イオンキャリアが変調し、空乏層の形成が生じるために界面に寄生抵抗と容量が生じることになる。平衡状態でのバンド屈曲は Poisson 方程式による電荷密度分布と電位の関係を利用して定量的に記述することができるが、バイアス電圧が印加された定常状態の記述を考えると、イオン性キャリアと電子性キャリアでは有効質量の差が極めて大きく、イオン性キャリアの界面フラックスを説明するには、一般に用いられる Schottky 障壁の少数キャリア注入を仮定するモデルをそのまま適用することができない。

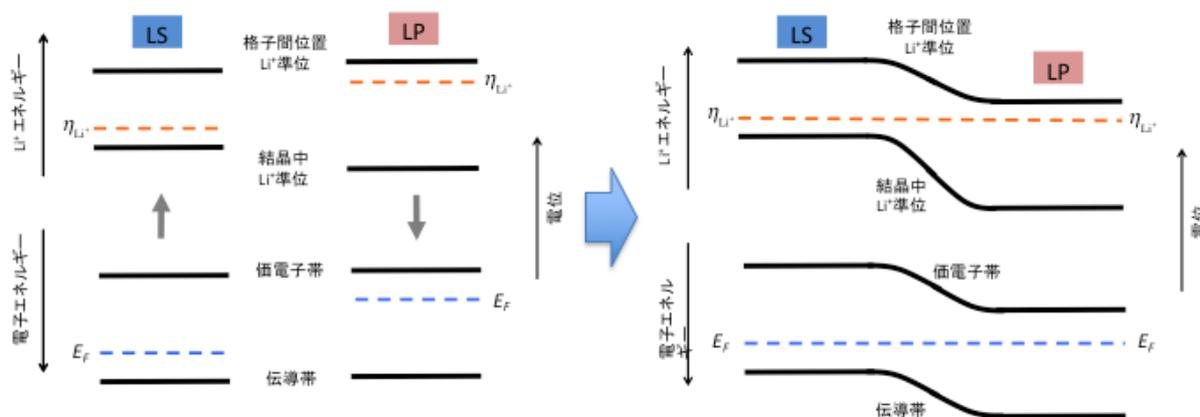


Figure 5: Band energy diagram for Li^+ ion conductors, LS and LP before in contact (left) and after contact (right) to show how “ionic Schottky barrier” is formed.

このようなナノイオニクス起源の現象が重要になる対象を考えると、全固体型蓄電池やイオン緩和が関与する表面反応が挙げられる。全固体型蓄電池は安全性やエネルギー密度の観点から注目されているが、ここでも固体電解質のイオン伝導性の向上は大きな課題となっている。さらに、構成材料の化学的安定性や両立性、界面におけるインピーダンスの存在が大きく問題視されている[17]が、上述の様にヘテロジャンクションでの仕事関数の差を考慮に入れたナノイオニクスの概念により記述することが必要である。一方、酸化物担持触媒やイオン/電子混合伝導性酸化物電極表面における様々な電気化学反応では、局所的なイオン輸送が重要になる。このような担持触媒や燃料電池電極においては、ガス/酸化物自由表面を含めたヘテロな界面の特異な機能性や化学緩和による機能低下の活性化など、双極子結合を形成して電荷移動が起こる表面吸着分子の安定性や反応性について、ナノイオニクスの発想が新たな革新には必要である[18,19]。表面化学反応に局所的なイオンと電子移動が関わる現象の基礎科学解明とその機能設計は、局所的なイオン移動を利用した新しい化学反応場の開拓につながることを期待される。ほとんど全ての酸化物表面は水和してプロトン活性を有すると考えて良いが、Norby らが提案しているような酸化物の表面プ

* 例えば、Maier, J の Physical Chemistry of Ionic Materials (Wiley, 2004) には類似のバンド図が掲載されているにもかかわらず、一切引用されていない。

ロトニクスを利用した光触媒[20]など、界面/表面イオン移動を利用する大胆なアイデアへのチャレンジが期待される。

SSI-19(京都)において、Stan Williams(HP)がその Plenary Lecture で、“Today, energies are going to be stored in ions, but in future, all the information will be stored in ions, too.” と話したことに象徴されるように、これまでは禁忌とされてきたナノエレクトロニクスデバイスにおけるイオン移動の利用による革新が始まっている。その応用は、不揮発性スイッチングを利用したプログラマブル IC 回路を手始めに、C-MOS 動作への挑戦や、流した電流によって特性が変わる Memristor という「第 4 の電気素子」の開発[21]、生成した金属ナノフィラメントの化学的不安定性を積極的に利用した非ノイマン型の脳型コンピュータ用シナプススイッチへの応用[22]など多様な応用へ向けて才能とアイデアが集まっている。イオンによる RedOx 操作を利用した様々な物性制御が現在の注目の対象となっているが、常温付近の非常に低いイオン移動度の制御と良く定義された RedOx 対を利用することが重要である。最近の報告では、数十 nm 程度の薄膜 YSZ や GDC などにおいても、常温・低電界条件では粒界の水和によって生成したプロトンが優勢なキャリアとなると考えられているが、高電界における加速イオン移動により $V\ddot{o}$ が移動するとの主張がある[23]。高電界下の非線形の加速イオン移動現象は、低温における強電界応用における鍵となる可能性があり、実験的証明と（もしこれが存在するならば）その機能応用が注目される。

4. おわりに:物理・化学を包括する新しい概念への期待

電気化学的方法をはじめとして、様々な手法がイオンダイナミクスやこれに伴う現象の観察のために開発・利用されてきたが、特定の空間情報を含んだ *in operando(in situ)*測定が分光測定をはじめとして多く用いられるようになってきた。我々がシンクロトロンでの硬 X 線の光電子分光測定を始めた真の理由は、古典的な方法では観察ができない界面や表面の内部電位のプロファイルを得るためであり、古典的な電極化学、イオニクスの革新を目指していた。更に進んだ現在の角度分解光電子分光や新しい励起光の利用により、当時は困難であった電極/電解質界面の分極による電位分布変化の解明を期待している。また、*ab initio* 分子動力学シミュレーションをはじめとする先端計算機資源を最大限に用いたアプローチが様々な素過程を可視化して、イオンダイナミクスや反応の素過程を誰もがわかりやすい姿で描き出しはじめている。DFT をはじめとする基底状態計算は、今や実験家にとっても普通の方法として浸透しはじめており、これまで難しかった原子レベルでの理解がより速いテンポで進んでいくだろう。また、マテリアルインフォマティクスのアプローチによるスクリーニングにより、より効率的な新物質の探索が可能になるものと考えられるが、これで新物質が本当に開発されるのかが焦点である。これまで以上に *Multidisciplinary* なアプローチが期待されるどころであり、個々の専門性を活かしつつ有効な共同研究の実現や専門を超えた議論こそが固体イオニクスに革新をもたらすものと期待している。

一方で日本における固体イオニクス研究の現状を見ると、「果たして基礎的な議論ができる人材がどれだけいるのだろうか？」という疑問が湧き上がってくる。国内の固体イオニクス研究の多くが出口成果を求められるファンドに大きく依存しており、基礎研究の意識が失われつつあるように思う。これに加えて日本の固体イオニクス研究が、点欠陥モデルを中心とした「古典的」欠陥化学、すなわち熱力学的視点、すなわち Energetics に終始している現状の克服が今後の大きな課題のように思

われる。こうなった理由の一つには、欠陥化学すら理解できない多くの研究者に対する一種の「警鐘」を鳴らすために殊更に古典的欠陥化学が強調されてきたことが原因だったのではないかと思う。上記のようにイオンの Dynamics の重要性が浮上してくると、議論する上で基礎となる物性と物理化学の貧弱さが日本の固体イオニクス研究の弱さとして顕在化している。他分野から固体イオニクス研究に参入してきた研究者が新しい成果を上げつつあることを見ても、固体イオニクス分野を専門とする研究者のレベルは決して高くないことを痛感する場面が時々ある。若い世代の今後の健闘を特に期待している。

(この原稿は第 40 回固体イオニクス討論会における特別講演 PL2 (講演要旨集, p169-172) を基に修正・加筆したものである。)

参考文献

- [1] Funke, K., *STAM*, **14** (2013) 043502.
- [2] Takahashi, T. and Yamamoto, O., *J. Electrochem. Soc.*, (1971) 118.
- [3] Iwahara, H., et al., *SSI*, **3-4** (1981) p. 359-363.
- [4] Inaguma, Y., et al., *Sol. St. Comm.*, **86** (1993) p. 689-693.
- [5] Ishihara, T., et al., *JACS*, **116** (1994) p. 3801-3803.
- [6] Kamaya N. al., *Nat Mater*, **10**(2011) 682.
- [7] Yamamoto, O., *STAM*, **18** (2017) 504.
- [8] Kim, S. et al., *MRS Bulletin*, **34** (2009) p. 900-906.
- [9] 北澤宏一, 第 34 回固体イオニクス討論会特別講演.
- [10] Norby, T., *SSI*, **125** (1999) p. 1-11.
- [11] Nakayama, S. et al., *J. Mater. Chem.*, **5** (1995) 1801.
- [12] Grieshammer, S., et al.: *PCCP*, **16** (2014) 9974.
- [13] 山口 周 (分担): 「ナノイオニクス—最新技術とその展望—」, CMC 出版(東京, 2008).
- [14] 山口 周 (分担): ふえらむ **15** (2010), 776.
- [15] 三好正悟, 他: *Electrochemistry*, **79** (2011) 261.
- [16] 大鉢忠: 博士論文 (同志社大学) 1975.
- [17] Takada, K., *J. Inorg. Organometall. Polym. & mater.* **25** (2015), 205.
- [18] 佐藤龍平, 他: 電気化学 **86** (2018) 35-41.
- [19] Stub, S., et al.: *J. Mater. Chem. A* **6** (2018) 8265.
- [20] Norby, T., *MRS Bulletin*, **34** (2009) p. 923-928.
- [21] Strukov, D. B. et al., *Nature*, **453** (2008) p.80-83..
- [22] Ohno, T., et al., *Nature Mater.*, **10** (2011) p. 591-595.
- [23] Tsuchiya, T., et al., *SSI*, **253** (2013) p.110-118.

高分解能原子間力顕微鏡を用いた分子内の構造や状態の測定

川井茂樹

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

e-mail: KAWAI.Shigeki@nims.go.jp

2009年に、ペンタセンの内部構造を Gross らによって直接観察されてから、AFM は表面化学の分野において重要な観察手段となった [1]。我々は、この AFM 観察技術を用いて表面の自己組織化膜の構造や表面化学反応などを行った。

分子の一部をフッ化することで C-H...F の弱い水素結合で自己組織化膜を生成し、AFM を用いてその構造決定を行った。その結果、原子レベルで密度汎関数理論計算と一致することを示した[2]。また、全てフッ素で置換した分子では、新しいタイプのハロゲン結合で凝集することが分かった[3]。分子構造を直接的に観察できる AFM は、表面反応で合成した分子の構造決定にも非常に有効である[4]。例えば、ホウ素を含有する前駆体を Au(111)で加熱してホウ素ドープグラフェンナノリボン(GNR)の生成に成功した(図1)[5]。更に、ホウ素と窒素の両方をドープした GNR を合成し、AFM がその原子識別に使えることを示した[6]。一方で、何もドープしていない GNR では、基盤と GNR の格子間距離が一致しないこと(incommensurability)に起因して、超潤滑現象が起きることが分かった[7]。incommensurability と摩擦には一般性があり、高分子鎖を基盤から引っ張り上げるときにもその現象が観察された[8]。

本発表では、原子や小分子や高分子鎖などで原子間力顕微鏡の探針を修飾して測定した、表面上の分子構造や機械電気特性について解説する。

References

1. L. Gross et al., Science **325**, 1110 (2009).
2. S. Kawai et al., ACS Nano **7**, 9098 (2013).
3. S. Kawai et al., ACS Nano **9**, 2574 (2015).
4. S. Kawai et al., Nature Commun. **7**, 11559 (2016).
5. S. Kawai et al., Nature Commun. **6**, 8098 (2015).
6. S. Kawai et al., Science Advances **4**, eaar7181 (2018).
7. S. Kawai et al., Science **351**, 957 (2016).
8. S. Kawai et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111** 3968 (2014).

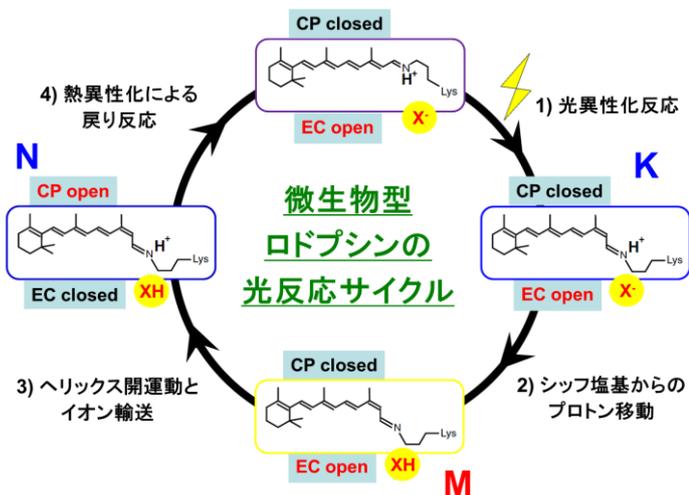
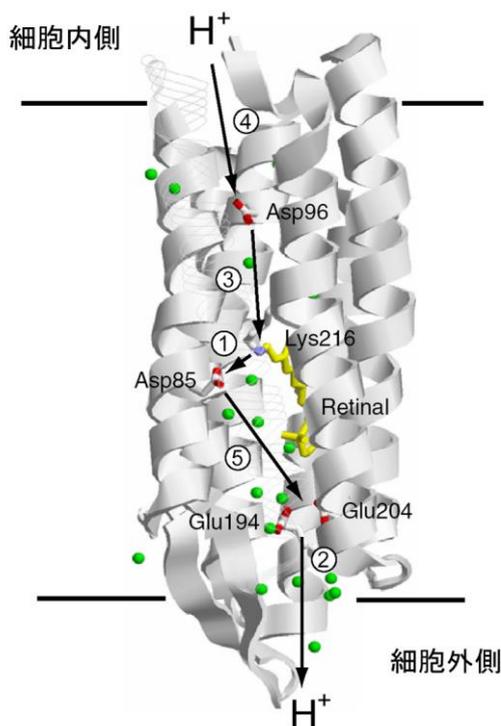
光駆動イオンポンプタンパク質のメカニズム

神取秀樹 名古屋工業大学大学院工学研究科、オプトバイオテクノロジー研究センター

1. 微生物ロドプシンのプロトンポンプ

ロドプシン (rhodopsin) は、動物の網膜に存在する赤色の色素として古くから知られており、バラを意味するギリシャ語の rhodo と視覚を意味するギリシャ語の opsis から名付けられた。ロドプシン内部で光を吸収する分子がレチナルであり、視物質ロドプシンは11シス型のレチナル分子を持ち、光を吸収すると全トランス型に異性化する。一方、バクテリオロドプシン (BR) など細菌由来のロドプシンは全トランス型のレチナル分子を持ち、光を吸収すると13シス型に異性化する。両者にアミノ酸の相同性はなく別々の進化を遂げたと考えられているが、7回膜貫通の α ヘリックスから構成される膜タンパク質であることなど類似性があり、前者は動物ロドプシン (タイプIIロドプシン)、後者は微生物ロドプシン (タイプIロドプシン) と呼ばれる¹⁷⁻¹⁹⁾。ちなみに自然界に存在するロドプシンはタイプIとIIだけであると信じられていたが、我々は最近、両者と相同性を持たないロドプシンの発見を報告している²⁰⁾。

視物質が光を吸収すると別のタンパク質を活性化して光を情報へと変換するのに対して、BRは外向きにプロトンをポンプするタンパク質として光を電気化学エネルギーに変換する²¹⁾。上図にはBRにおけるプロトンの輸送経路を示した。BRなどの光駆動プロトンポンプはJ, K, L, M, N, Oと呼ばれる中間体を次々に経由する光反応サイクルを示すが、鍵となる中間体を下図に示した。光反応前には、全トランス型レチナル Schiff 塩基はプロトン化して正電荷を持っており、これを安定化するため対イオン X^- (BRではAsp85)が存在する。光異性化反応が起こると13シス型に異性化したK中間体を生成する。次に起こるのがプロトン移動反応であり、M中間体の生成時に Schiff 塩基から対イオンに移動する。ポンプの一方向性に関して重要なことは、Schiff 塩基の再プロトン化が逆側 (BRではAsp96) から起こることであり、このとき疎水的な細胞内側領域に輸送経路を構成するため、ヘリックスが外向きの開運動を起こす。最後にレチナルが13シス型から全トランス型に熱異性化して光反応サイクルが完結する。BRは異性化とプロトン移動という異なる反応を組み合わせることで一方向のプロトン輸送という機能を発現する。機能発現において重要なことは時間的・空間的な階層性であるが、4つのステップはそれぞれ 10^{-13} 秒、 10^{-4} 秒、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ 秒、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 秒と分離された時間領域で起こり、ベクトル性を保証している。

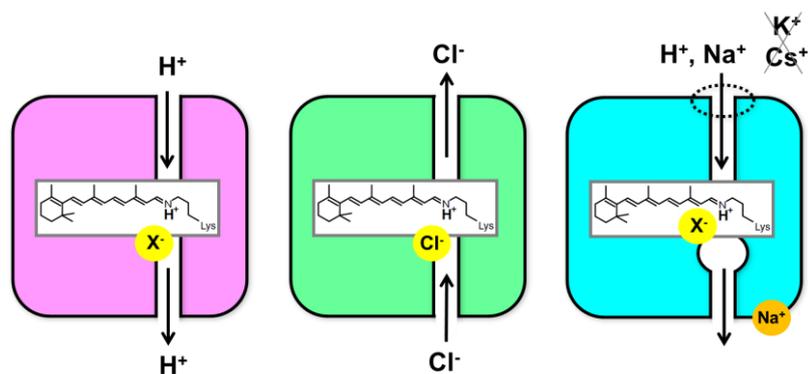


2. 陰イオンや陽イオンを運ぶロドプシン

自然はプロトンポンプ以外にもよく似た装置を創り出しており、BRの発見から6年後の1977年、内向きクロライドポンプであるハロロドプシン(HR)の存在が明らかになった²²⁾。HRはCl⁻以外にもBr⁻, I⁻, NO₃⁻をポンプできる。BRとHRのアミノ酸は25%の一致度を示し、立体構造もよく似ている。大きな違いというのは、対イオンX⁻がBRではアスパラギン酸(Asp85)であるのに対して、HRの対応する残基が電荷を持たないThrという点であり、ここにCl⁻が結合する。光を吸収すると、1)異性化反応が同様に起こる一方、2)プロトンアクセプター(Asp85 in BR)が存在しないため、シッフ塩基からプロトンは解離せず、その代わりにCl⁻自身が図で上向きに移動する。

外向きプロトンポンプと内向きクロライドポンプという全く異なるロドプシンの機能が、反応サイクル図におけるX⁻を置き換えるだけで説明できる。実際に細胞内側に輸送経路がないことや経路をつくるための構造変化、最後に起こる熱異性化反応などは共通である。メカニズムの共通性を強くアピールしたのは我々が20年前に行った機能転換である。BRのAsp85をThrに置換したところこの変異体はクロライドポンプになった²³⁾。200個近い他の残基の配列には関係なく機能が変ったという事実はメカニズムの共通性と機能決定部位としてのAsp85(図のX⁻)の重要性を示している。なおこの話には続きがある。BRは1個の変異でクロライドポンプになるが、HRはThrをAspに置換してもプロトンポンプにならず、非対称の機能転換は20年来の謎であった。我々は最もBRになりそうな10個の変異を導入したがプロトンはポンプせず、この変異体に対する赤外分光解析からプロトンポンプ機能に必須である「水素結合の強い内部結合水」が存在しないことがその原因であると結論した²⁴⁾。

ロドプシンはプロトンだけでなくCl⁻やプロトンより130倍も重いI⁻をポンプできるのに、なぜプロトン以外の陽イオンポンプが存在しないのかについて、疑問に思われるかもしれない。光吸収を担う発色団が正電荷を持つためNa⁺などはレチナル近傍に結合できず、結合できなければ光のエネルギーを使って輸送できないというのが分野の常識であった。私は講演などでナトリウムポンプが存在しない理由を活性中心の電荷分布を用いて明快に説明していたのであるが、BRの発見から40年以上経過した2013年に光駆動ナトリウムポンプの存在がわかった²⁵⁾。私は変異導入によって天然に存在しないナトリウムポンプを創成しようと考えていた(そして失敗していた)のであるが、自然は海の中にすでに創り上げていたのである。KR2という外向きナトリウムポンプはBRのAsp85の位置が電荷を持たないAsnである一方、ヘリックス1ターン細胞内側にアスパラギン酸(Asp116)が存在し、対イオン(図のX⁻)としてはたらく。それまでの予想通りNa⁺結合部位はタンパク質内部ではなく出口側に存在していたのであるが、驚いたことに結合部位を変異で欠損させてもナトリウムポンプ機能は保たれていた²⁵⁾。輸送にエネルギーを必要とするポンプやトランスポーターは基質を内部に結合している状態でエネルギー入力と共役して輸送する例がほとんどであり、効率的なエネルギー変換のためには必須であろう。しかしながら、KR2はタンパク質内部が基質フリーの状態でもポンプできるのだ。



ではどうやって光駆動ナトリウムポンプは機能するのだろうか? 2つのpH状態での結晶構造解析はAsp116の配向の変化を捉え、我々はその結果をもとにM中間体が生成するとプロトン化したAsp116が向きを変えてNa⁺の取込み経路を形成するというモデルを提唱した²⁶⁾。このような外向きナトリウムポンプも同様の反応サイクル図で説明できる。KR2は光を吸収すると他の微生物型ロドプシンと同様、1)異性化反応が起こり、2)シッフ塩基からプロトンが対イオン(Asp116)に移動する。プロトンポンプではこの後、ヘリックスの開運動に合わせてプロトンが細胞内側からシッフ塩基に移動するの

であるが、KR2では細胞内側からナトリウムイオンが取込まれ、これと同時にAsp116からシッフ塩基にプロトンが戻る。光反応サイクル図における唯一の違いとしてはN中間体における対イオンの電荷状態が挙げられる。プロトンポンプの場合、対イオンはプロトン化したまま（XH）であるのに対して、ナトリウムポンプではNa⁺が内部に取り込まれる際に対イオンは脱プロトン化する（X⁻）。従って、XHの部位をXNa（正確にはX⁻Na⁺）と考えればよいことがわかる。この場合、なぜプロトンポンプと同様にプロトンが取込まれないかという疑問が起こるかもしれない。KR2は溶液中にNa⁺やLi⁺が存在するとこれらをポンプする一方、K⁺以上のサイズのイオンではプロトンをポンプすることがわかっている^{25), 27)}。プロトンポンプから進化の中で競合してNa⁺をポンプする装置をつくり、それが海の中で7桁多いNa⁺（0.4 M Na⁺ vs 10⁻⁸ M H⁺）をポンプするようになったものと考えている。

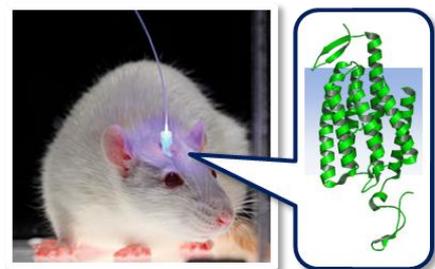
ヒトからバクテリアまですべての細胞の内側はK⁺が多く、外側にはNa⁺が多いという濃度勾配をつくりだしているので、光駆動ナトリウムイオンポンプがNa⁺だけをポンプしてK⁺をポンプしないという事実は理に適っている。一方、Na⁺の方がK⁺よりも水和力が強いため、水和イオンサイズはNa⁺の方が大きいことに注意が必要である。この事実は、Na⁺の一方向輸送において必ず脱水和が起こることを示唆している。ではタンパク質内部で水分子を引き剥がし、直径1.9 ÅのNa⁺を通して2.8 ÅのK⁺を通さない選別部位はどこにあるのだろうか？我々は結晶構造中にイオン取込み部位に狭くなっている部分を見出したため、この部位に変異を導入した結果、K⁺をポンプするタンパク質を創成することに成功した²⁶⁾。我々はさらに入口部位の変異を試すことで、Rb⁺とCs⁺の一方向輸送を達成することができた²⁸⁾。このタンパク質は世界で初めてCs⁺の一方向輸送を実現したものであり、福島原発で¹³⁷Cs⁺の回収につながる可能性のある基盤技術として注目されている¹⁷⁾。

輸送にエネルギーを必要とするポンプはイオンを内部に結合している状態でエネルギー入力と共役して輸送する例がほとんどであり、そのメカニズムはパナマ運河モデルにより説明される。しかしながら、光駆動ナトリウムポンプは、プロトンやクロライドイオンを輸送するロドプシンと異なり、基質であるナトリウムイオンを結合していなくてもポンプできる。発見から5年で40報近くの論文が発表されたうちの半数以上が我々の論文であり、我々はこれらの結果をもとに最近、拡張パナマ運河モデルとも言うべき輸送モデルを総説に発表した²⁹⁾。

3. おわりに

光駆動イオンポンプとして機能するロドプシンは構造やダイナミクスの理解が最も進んでいるタンパク質の1つであり、レチナルの異性化反応やプロトン移動反応、タンパク質の構造変化を時間的・空間的に巧みに制御することで、方向性を持ったイオンの輸送を実現する。興味深いのは、同じような構造をもとに、異なるイオンを厳密に選別してポンプしている事実である。微生物ロドプシンは、イオンポンプ以外にも濃度勾配に従って輸送するイオンチャネルや、光を情報へと変換するセンサー、光で活性化する酵素など、実に多様な機能が類似の構造をもとに発現しており、我々はその機構を解明するため、様々な解析手法を用いた研究を行っている。

このようなイオン輸送性ロドプシンはメカニズム解明という基礎研究の対象であるが、脳機能の解明に期待されている新分野、光遺伝学（optogenetics）の中心的なツールであり、応用面からも大きな注目を集めている。2005年に始まった光遺伝学においては、イオン輸送性ロドプシンを脳の特定の細胞に発現させることで、神経細胞の興奮や抑制が光で実現したのである^{10), 15), 30), 31)}。頭部に光を当てられたマウスが突然、走り出す映像は実にインパクトが強く、ノーベル賞が有望視されている。GFPなど蛍光タンパク質による「光観察」に続き、ロドプシンなど光応答性タンパク質による「光操作」は生命科学を大きく革新しようとしており、ツール開発のためにもメカニズムの理解が期待されている。



- 1) 神取秀樹 (1995) 生物の中で起こる化学反応をフェムト秒の光で観察する, *化学と工業* 48, 111-114.
- 2) 神取秀樹 (2000) 15. バクテリオロドプシン—地上最小のイオンポンプ (吉田賢右, 茂木立志編) 「生体膜のエネルギー装置」 共立出版.
- 3) H. Kandori (2000) Role of internal water molecules in bacteriorhodopsin, *Biochim. Biophys. Acta* 1460, 177-191.
- 4) 神取秀樹 (2001) タンパク質分子ポンプのダイナミズム, *日本物理学会誌* 56, 75-82.
- 5) 神取秀樹 (2003) 視覚の初期過程における光化学反応, *レーザー研究* 31, 184-189.
- 6) H. Kandori (2004) Hydration switch model for the proton transfer in the Schiff base region of bacteriorhodopsin, *Biochim. Biophys. Acta* 1658, 72-79.
- 7) 神取秀樹 (2006) エントロピーを減少させる光駆動プロトンポンプのしくみ, *バイオニクス* 2, 56-58.
- 8) 神取秀樹 (2011) ロドプシンの分子科学, *Mol. Sci.* 5, A0043.
- 9) H. Kandori (2011) Protein-controlled ultrafast photoisomerization in rhodopsin and bacteriorhodopsin, "Supramolecular Effects on Photochemical and Photophysical Processes", (V. Ramamurthy, Y. Inoue, eds.) John Wiley & Sons, Inc.
- 10) 神取秀樹 (2013) 1. 光受容タンパク質研究の現状「オプトジェネティクス」 NTS 出版.
- 11) O. P. Ernst, D. T. Lodowski, M. Elstner, P. Hegemann, L. S. Brown, H. Kandori (2014) Microbial and animal rhodopsins: Structures, functions, and molecular mechanisms, *Chem. Rev.* 114, 126-163.
- 12) 神取秀樹 (2015) 光受容タンパク質によるエネルギー変換機構, *生物物理* 55, 291-298.
- 13) H. Kandori (2015) Ion-pumping microbial rhodopsins, *Front. Mol. Biosci.* 52, 1-11.
- 14) K. Inoue, Y. Kato, H. Kandori (2015) Light-driven ion-translocating rhodopsins in marine bacteria, *Trends Microbiol.* 23, 91-98.
- 15) H. Kandori (2015) History and perspectives of light-sensing proteins, "Optogenetics" (H. Yawo, H. Kandori, A. Koizumi, eds.) Elsevier.
- 16) H. Kandori (2015) Protein-controlled isomerization in rhodopsins, "Chemical Science of π -Electron Systems" (T. Akasaka, A. Ohtsuka, S. Fukuzumi, Y. Aso, H. Kandori, eds.) Elsevier.
- 17) 神取秀樹 (2017) 光のエネルギーを用いてセシウムイオンを一方方向に運ぶタンパク質の創成, *Isotope News* 750, 6-10.
- 18) 神取秀樹 (2017) ロドプシンファミリータンパク質, *医学のあゆみ* 262, 483-489.
- 19) 神取秀樹 (2018) 光でプロトンを一方方向に運ぶポンプロドプシン, *電気化学* 86, 25-29.
- 20) A. Pushkarev, K. Inoue, S. Larom, J. Flores-Urbe, M. Singh, M. Konno, S. Tomida, S. Ito, R. Nakamura, S. P. Tsunoda, A. Philoosof, I. Sharon, N. Yutin, E. V. Koonim, H. Kandori, O. Béjà O. (2018) A distinct abundant group of microbial rhodopsins discovered using functional metagenomics, *Nature* 558, 595-599.
- 21) D. Oesterhelt, W. Stoekenius (1971) Rhodopsin-like protein from the purple membrane of *Halobacterium halobium*. *Nat. New Biol.* 233, 149-152.
- 22) A. Matsuno-Yagi, Y. Mukohata (1977) Two possible roles of bacteriorhodopsin; a comparative study of strains of *Halobacterium halobium* differing in pigmentation, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* 78, 237-243.
- 23) J. Sasaki, L. S. Brown, Y.-S. Chon, H. Kandori, A. Maeda, R. Needleman, J. K. Lanyi (1995) Conversion of bacteriorhodopsin into a chloride ion pump, *Science* 269, 73-75.
- 24) K. Muroda, K. Nakashima, M. Shibata, M. Demura, H. Kandori (2012) Protein-bound water as the determinant of asymmetric functional conversion between light-driven proton and chloride pump, *Biochemistry* 51, 4677-4684.
- 25) K. Inoue, H. Ono, R. Abe-Yoshizumi, S. Yoshizawa, H. Ito, K. Kogure, H. Kandori (2013) A light-driven sodium ion pump in marine bacteria, *Nat. Commun.* 4, 1678.
- 26) H. E. Kato, K. Inoue, R. Abe-Yoshizumi, Y. Kato, H. Ono, M. Konno, S. Hososhima, T. Ishizuka, M. R. Hoque, H. Kunitomo, J. Ito, S. Yoshizawa, K. Yamashita, M. Takemoto, T. Nishizawa, R. Taniguchi, K. Kogure, A. D. Maturana, Y. Iino, H. Yawo, R. Ishitani, H. Kandori, O. Nureki (2015) Structural basis for Na^+ transport mechanism by a light-driven Na^+ pump, *Nature* 521, 48-53.
- 27) Y. Kato, K. Inoue, H. Kandori (2015) Kinetic analysis of H^+ - Na^+ selectivity in a light-driven Na^+ -pumping rhodopsin, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 5111-5115.
- 28) M. Konno, Y. Kato, H. E. Kato, K. Inoue, O. Nureki, H. Kandori (2016) Mutant of a light-driven sodium ion pump can transport cesium ions, *J. Phys. Chem. Lett.* 7, 51-55.
- 29) H. Kandori, K. Inoue, S. P. Tsunoda (2018) Light-driven sodium-pumping rhodopsin: A new concept of active transport, *Chem. Rev.* in press.
- 30) E. S. Boyden, F. Zhang, E. Bamberg, G. Nagel, K. Deisseroth (2005) Millisecond-timescale, genetically targeted optical control of neural activity, *Nat. Neurosci.* 8, 1263-1268.
- 31) K. M. Tye, K. Deisseroth (2012) Optogenetic investigation of neural circuits underlying brain disease in animal models, *Nat. Rev. Neurosci.* 13, 251-266.

高移動度有機半導体の開発のための分子設計戦略

(東大院新領域・JST さきがけ) 岡本敏宏

私たちの日常生活に欠かせない情報端末に用いられている半導体は、シリコンを中心とした無機半導体である。無機半導体は共有結合からなる固体であるため、固く、デバイス作製に通常、高温(約 300–1000 °C)を必要とする。一方、機械的に柔軟で、印刷により簡便に作製すること

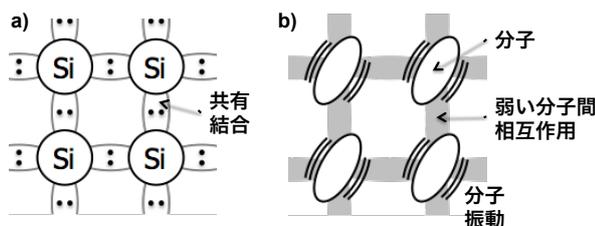


図 1. a) 無機半導体, b) 有機半導体.

ができる有機半導体は、生産コストと環境負荷が飛躍的に軽減され、次世代のプリントド・フレキシブルエレクトロニクスにおける鍵材料として期待されている。これらの有機半導体の特長は、有機半導体の構成単位であるパイ電子系分子が弱い分子間力によって自己組織化して分子集合体を形成していることに由来している (図 1)。

近年、キャリア移動度 (以下、移動度と略す) が $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える印刷可能な高移動度有機半導体材料が報告されるようになり、有機半導体材料を用いた RF-ID タグや温度・振動センサーなどの有機電子デバイスへのさらなる応用が期待されている (図 2)。 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える代表的な有機半導体材料については、ホール効果測定や ESR 測定から、キャリアが分子間に広がり自由電子的に振る舞う、すなわちバンド伝導的 (バンドライク伝導) であることが明らかになっている²⁾。これまで、有機半導体はキャリアが分子に局在化した伝導、いわゆるホッピング伝導機構に基づいて分子設計され、再配置エネルギー λ 、隣接する分子との軌道の重なりを反映したトランスファー積分 t や分子間



図 2. 有機半導体のキャリア移動度と市場規模の関係.

距離に着目して研究が行われてきた。しかしながら、 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える有機半導体材料のキャリアが分子間で非局在化したバンドライク伝導していることが明らかになったことで、バンド伝導機構に基づいた有機半導体の分子設計が必要となってきた。バンド伝導は、有効質量 m^* のキャリアが散乱されながら伝導するモデルで、移動度 μ は $\mu = e\tau/m^*$ (有効質量 m^* と緩和時間 τ) で表される。緩和時間 τ は、キャリアが散乱を受け

てから次の散乱を受けるまでの時間に対応する。その散乱の主たる原因は、「分子間振動」であることが構造欠陥等の少ない有機半導体単結晶の移動度が温度低下とともに上昇する事実からわかっている^{2a)}。つまり、トランスファー積分 t が大きいほど m^* は小さく、分子間振動が引き起こすトランスファー積分の乱れ (変化) Δt が小さいほど緩和時間 τ は長くなり、移動度は高くなる。大きな t をもつ分子設計はホッピング伝導機構に基づいたアプローチと共通であるが、一ランク上の移動度の有機半導体の実現のためには、有機半導体材料内でのキャリアの散乱 (移動度の低下) の主要原因である「分子間振動」を如何に抑制するかが鍵となる。すなわち、有機半導体材料の電荷移動度のさらなる向上のためには、新しいコンセプトに基づく分子システムの開発が必要不可欠である。

また、移動度に加えて、実用に耐えうる有機半導体材料の要件として、化学的かつ熱的な高安定性、印刷プロセス性、デバイスにおける熱、環境、およびバイアスストレスに対する耐久性なども必要である。

筆者らは、上記の要件を満たす有機半導体材料の開発を目指し、分子形状にこだわった独自の分子設計指針に基づき、研究に取り組んできた。筆者らが新たに設計した屈曲型パイコア (図3) は、伝導に携わるパイ電子系コアに「屈曲」という新たな概念を導入し、大きな軌道係数を有する張り出した硫黄元素間の有効的な軌道の重なりによる高移動度化、屈曲させることによる溶解性の向上と分子の長軸方向の分子の揺らぎ (分子間振動) を抑制し、

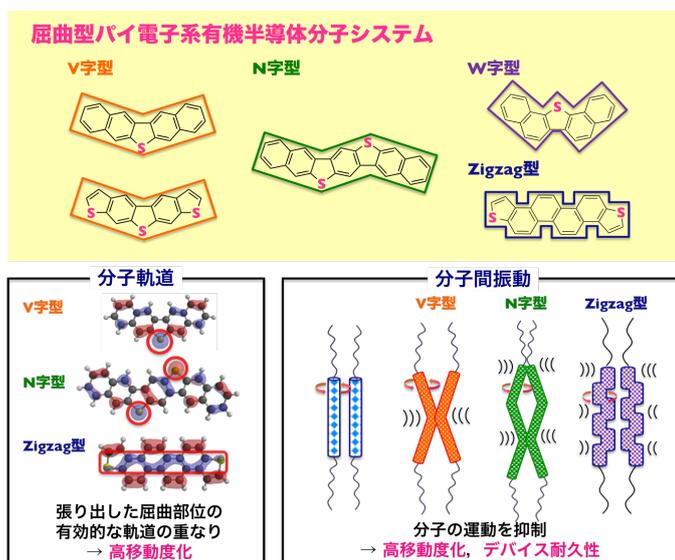


図3. 屈曲型パイコアの分子設計指針と分子構造。

移動度とデバイス熱耐久性の向上を目指した分子である。また、屈曲部位に導入する元素を変えることで元素の性質を反映したパイコアとしても興味深い。

開発した一連の屈曲型パイコアのうち、第一世代屈曲型パイコアである V 字型および N 字型は簡便かつ高効率で合成可能であり、集合体構造 (単結晶) で二次元伝導に有利なヘリングボーン構造を有し、塗布単結晶薄膜で $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を超える移動度を示した。また、その伝導機構がバンドライク伝導であることも明らかになった。さらに、屈曲型パイコアは実現困難であった $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の結晶安定性を有し、高いデバイス熱ストレス耐性も実現した³⁾。筆者らが開発した第一世代屈曲型パイコア群は、分子屈曲という新しいコンセプトにより、高い移動度と高い結晶安定性を同時に世界でさきがけて実現した分子群である。

ごく最近、分子軌道形態に着目して新たに開発した第二世代屈曲型パイコアである W 字型および Zigzag 型分子群は、第一世代と同様の半導体性能を有するだけでなく、理論計算から、分子間振動が起りやすい分子長軸方向について、これまで報告されている高移動度を有する分子群と比較してトランスファー積分の変化 Δt が非常に小さいことが明らかとなり、次世代の有機半導体材料として期待される^{3e)} (図 3)。

参考文献

- 1) a) K. Takimiya *et al.*, *Adv. Mater.*, **23**, 1222 (2011). c) J. Hanna *et al.*, *Nat. Commun.*, **6**, 6828 (2015). d) H. Matsui, K. Mullen, and J. Takeya *et al.*, *Chem. Mater.*, **28**, 420 (2016).
- 2) a) J. Takaya *et al.*, *Phys. Rev. B*, **81**, 161306(R) (2010). b) K. Marumoto *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 256603 (2006).
- 3) a) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Adv. Mater.*, **25**, 6392 (2013). b) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Adv. Mater.*, **26**, 4546 (2014). c) A. Shishido, H. Matsui, and J. Takeya *et al.*, *Nat. Commun.*, **7**, 11156 (2016). d) S. Watanabe and J. Takeya *et al.*, *Nat. Phys.*, **13**, 994 (2017). e) H. Ishii and T. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.*, **5**, 1700317 (2018) f) T. Okamoto and J. Takeya *et al.*, *Sci. Adv.*, **4**, eaao5758 (2018).