

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17号

(2018年5月)

1. 巻頭言
「低次元系光機能材料研究会」ことはじめ
山口大学 川俣 純
2. 論説
「低次元系光機能材料研究会の10年目を迎える
にあたって」
東邦大学 山岸 皓彦
3. トピック
「3成分系粘土超薄膜の構造と焦電性」
防衛大学校 梅村 泰史
6. トピック
「山岸研究室とキラル：低次元場としての液晶」
北里大学 吉田 純
10. トピック
「低次元無機-有機Monolithの創成と光機能性」
物質材料研究機構 藤井 和子
14. トピック
「神経回路形成過程の分子機能解明：
グリア細胞による神経回路形成の関与」
北海道大学 宮崎 太輔

1 6. トピック
 「山岸研究室と家電」

ソニー株式会社 藤田 修二

1 9. トピック
 「山岸先生との思い出：
 カオリナイトの鏡像体識別の試み」

北海道大学 亀田 純

2 2. トピック
 「博士の愛した粘土科学」

日本公認会計士協会 小松 正孝

2 4. トピック
 「粘土面における分子認識のその後の展開」

愛媛大学 佐藤 久子

2 8. トピック
 「針の穴から錯体を見る」

金沢工業大学 谷口 昌宏

3 2. 関連学会レポート

3 3. 会告

3 6. 編集後記

「低次元系光機能材料研究会」ことはじめ

低次元系光機能材料研究会 会長 川俣 純

過去を知ること、今を理解し未来を展望することにもつながると言われている。恐縮ではあるが、今回はちょっと昔話にお付き合いいただきたい。

本研究会は、平成19年6月に発足した日本化学会新領域研究グループ、「低次元無機-有機複合系の光化学」を発展させる形で、平成24年3月1日付けで発足した。前身の新領域研究グループは、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究領域「光機能界面の学理と技術」（平成13～18年度、藤嶋昭代表）の公募班員であった中堅から若手(当時)の研究者が中心となって立ち上げた。この特定領域研究のA04班は、「ナノ構造光機能材料の設計と合成」をテーマに、高木克彦班長の下、計画班に山岸皓彦先生、公募班員には宇佐美久尚先生、小川誠先生、関隆弘先生、高木慎介先生、そして川俣、また、A02班「超高感度光触媒の設計と開発」には公募班員として笹井亮先生と、現在当研究会の活動と密接にかかわっている諸先生が参画していた。私が最初の全体会議に参加して驚いたことは、粘土鉱物に代表されるナノシートと有機物とのハイブリッドに関する研究を活発に展開している研究者が、日本にこんなに大勢いたと言うことであった。それまで、それぞれの研究者は、無機化学、有機化学、触媒化学、物性化学など、自分のバックグラウンドの分野の学会で活動をしており、お互いに知り合う機会がなかったのである。それぞれの学会では、当時、粘土鉱物を利用した「化学」は、とするとマニアックな研究と見られていた側面もあった。

高木班長には、時には厳しく、また温かく育てていただいた。当時、物性物理学の研究室に所属していて化学の仲間が欲しかった私にとって、粘土鉱物を利用した「化学」がマニアックではない環境は居心地が良かった。研究のことだけではなく、研究者としての哲学についても世代の近い同業者と語り合うことで、大きく成長する機会を与えていただいた。

計画班員であった山岸皓彦先生と私の出会いは、昭和60年に遡る(詳細は粘土科学、51 巻 (2012) 3 号 p. 129-131参照)。学部学生時代、「分析化学実験」でお世話になったのだが、当然ながら山岸先生は学生時代の私のことを全く記憶されていないそうである。その後山岸先生からお声がけいただき、平成11年5月から共同研究を行っていた。領域の最終年度に、山岸先生から「せっかく出来たネットワークが、特定領域の終了でなくなるのはもったいない。ネットワークが維持するための活動をやりなさい。」と、大きな課題を与えられた。ちょうどその頃、日本化学会に新領域研究グループの制度が出来たので、早速手続を進め、新領域研究グループの中で最初に立ち上がったのが「低次元無機-有機複合系の光化学」である。

関先生からは「低次元な人たち」と時折からかわれながらも、研究グループとしての5年間、そして研究会となってからも、「低次元構造の構築」と「光・電子機能の発現と制御」を共通したキーワードに、この研究分野の魅力を広く知らせ、研究ネットワークを拡げる活動に一貫して取り組んできた。10年以上に渡り活動を続けられたのは、それぞれのメンバーが「ネットワークを維持したい」との素朴な思いに沿って行動してきたからではないかと思っている。カーボンナノチューブやグラフェンのブレイクにより低次元物質全般の研究が活性化していることも追い風に、我々の研究を見て「マニアックな研究をしているね」と言われることはほとんどなくなったと感じる今日この頃である。

前身の新領域研究グループ、そしてこの研究会は、多くの先生に育てられ現在に至っている。多くの先生の中でも、生みの親とも言える高木克彦先生と山岸皓彦先生は、特別な存在であることをお伝えしたく拙稿を認めた。本号では、山岸先生、および山岸先生と縁が深い方の研究に焦点をあてた特集が組まれている。今後、高木先生をはじめとするお世話になった先生についても同様の特集号が企画される予定と聞いている。会員の皆様には、諸先生のご研究のエッセンスを改めて学ぶことで、ご自身のご研究の未来へのヒントを見つけていただければ幸甚である。

著者紹介

川俣 純 (かわまたじゅん)

山口大学大学院創成科学研究科・教授

略歴：昭和63年、北海道大学理学部化学第二学科卒業。同大学応用電気研究所教務職員、電子科学研究所助手を経て、平成15年、山口大学理学部化学・地球科学科助教授。平成18年改組により医学系研究科に配置換えとなり、平成21年同教授、平成27年改組により創成科学研究科に配置換えとなり現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：光機能材料、非線形光学/無機-有機ハイブリッドからなる非線形光学材料の創製、生細胞の機能可視化のための蛍光プローブの開発



低次元系光機能材料研究会の10年目を迎える にあたって

東邦大学 山岸皓彦

低次元系光機能材料研究会がここに10年目を迎え、本会をここまで牽引されて来られた川俣先生はじめメンバーの方々には心からの敬意を表します。思えば2007年早稲田大学におき、川俣先生の要請に応じて馳せ参じた8名の若きサムライ達によるキックオフミーティングから本会はスタートしました。なぜか小生が、小川誠先生とともにアドバイザーの役割を仰せつかり、発足にあたっての短い講演をしました。その時申し上げたのは、低次元系の典型である粘土鉱物の我国における研究の歴史に触れながら、第1のフェーズ(自分たち以前)、第2のフェーズ(自分たちを含む世代)を経て、いま第3のフェーズを迎えようとしているということでした(覚えておられる方はいないでしょうが)。それから10年、つい先月富山で行われた粘土科学討論会において、研究会のメンバーの方々の発表と討論に接しながら、まさにこれが第3のフェーズなのかという感慨に一人打たれていました。

研究は一代ではなかなかし得ないものです。その意味「研究者の系譜(世代を通して受け継がれていくもの)」ということを大変重要と思っています。自身の経験からも、指導教官から受け継いだものに共鳴し、また一方では反発しながら、どこかに深い影響を受け、それが研究のコアとなったと自覚しています。私たちの世代では、普通それは教授を中心とする講座内の日常的活動を通して伝えられてきました。もちろん直接の指導者でなくても、ある先生の研究や講演から自分のコアとなるものを授かったということもあるでしょう。とにかく世代から世代へ伝えるべきことを伝えるというのが、息の長い研究には不可欠です。

そのことを考えると、自分が経験したような“講座”がほぼ消滅した今の日本の大学において、何によって世代を超え研究のコアを伝えていくかということを、この研究会は示していると思います。10年前にはかなり新鮮だった「低次元」というネーミングを持ってこられた川俣先生のセンス、加えて各々のサムライ間の独立性と協調性のバランスはともに絶妙です。相手のことは十分よくわかっているけれども、それでも妥協しないで攻めるという雰囲気がこの会にはあります。開かれた会であると同時に、今まで内で培ってきたものは守っていくという両面性も見逃せません。このような会の資質を保ちながら、さらには第4のフェーズを担っていくであろう若い会員の方々に伝えるべきことを伝えながら、本会が今後一層の発展をし続けることを願っております。

著者紹介

名前 山岸皓彦(やまぎしあきひこ)

東邦大学医学部非常勤研究生、物質材料研究機構客員研究員

略歴：昭和42年東京大学理学部化学科卒業、昭和44年同修士課程修了、昭和45年同博士課程中途退学、北海道大学理学部助手、昭和50年理学博士(東京大学)、昭和51-53年ニューヨーク州立大学博士研究員、昭和60-平成2年東京大学教養学部助教授、平成2-13年北海道大学理学部教授、平成13-18年東京大学大学院理学系研究科教授、平成19-22年お茶の水女子大学化学科客員教授、平成23-27年東邦大学理学部訪問教授



トピック

3成分系粘土超薄膜の構造と焦電性

防衛大学校 応用化学科 梅村泰史

1. はじめに

山岸先生には大学1年生のときから大学校に職を得て現在に至るまで、面倒をみていただいている。特に15年余り前、ベルギーに留学した折には研究上ばかりでなく現地での生活においてもお世話になった。その留学をきっかけにして始めた粘土薄膜の研究が現在にまでつながっている。以下に、最近の成果の1つである粘土超薄膜の焦電性について解説する。

粘土鉱物の多くは板状粒子が重なった層状構造をとっている。その中でも特にスメクタイトに属するものは、その層間に多くの水分子を取り込み膨潤する性質があり、低濃度で水中に分散すると層状構造が完全に崩れ、陰電荷を有する厚さ約1 nmのナノシート粒子として浮遊する。そのような低濃度粘土鉱物分散液上に長鎖アルキルアンモニウム陽イオンのような両親媒性陽イオンのクロロホルム溶液を滴下すると溶液は水分散液上に広がり、溶媒の蒸発後、両親媒性陽イオンの単分子膜が分散液上に浮遊する。その浮遊単分子膜へ陰電荷をもった粘土鉱物ナノシートが静電的に吸着し、気-液界面で両親媒性陽イオンと粘土ナノシートとの複合薄膜が形成される。水分散液上の複合薄膜をバリエーで2次元的に圧縮すると、密に詰まった浮遊薄膜となる[1]。このような薄膜を基板上に移し取ることが可能で、それを繰り返すことで多層薄膜を調製できる。

両親媒性分子から形成される通常のラングミュア-ブロッジェット膜(またはラングミュア-シェーファー膜)と比較して、無機ナノシートを含む複合薄膜は層状構造が安定であり、また水に溶解する両親媒性陽イオンを用いても複合薄膜を調製できる。さらに、分散液中の粘土鉱物濃度を変えることにより薄膜中の両親媒性陽イオンの密度を制御することができる。低密度で調製された薄膜では、粘土ナノシートの陰電荷に対して両親媒性陽イオンの陽電荷が不足し、基板上に水平付着法で移しとられた薄膜の外側表面上に不足を補う分の金属陽イオンが吸着している。この金属イオンはイオン交換性であるため、基板の薄膜を別の陽イオンを含む溶液に浸漬することにより、その陽イオンを薄膜表面に第3成分として導入することが可能である。3成分の層、すなわち両親媒性陽イオン層、粘土鉱物ナノシート層、第3成分陽イオン層から構成される薄膜は本質的に中心対称性がないため、2次高調波発生が活性となる[2, 3]。

2. 焦電性

中心対称性のない物質系においては、系中の陽電荷の重心と陰電荷の重心が一致しないため双極子モーメントが生じ、結果として物質の表面上に電位差(自発分極)が発生する。温度変化にともないそれぞれの重心が移動して自発分極の大きさが変化し、その変化分の電荷を補うために外部から電子やイオンが表面に吸着する。このような性質は焦電性と呼ばれ、温度変化にともなう表面電位や電流の変化として検出される。

上記の3成分からなる粘土複合薄膜は原理的に焦電性が発現するはずであり、層を重ねた多層膜でも発現すれば層構造がきれいに保持されていることが証明される。また、水に対してある程度の溶解度を持つ両親媒性陽イオンでも粘土鉱物分散液上に展開すれば複合薄膜を形成するので、その両親媒性陽イオンを第3成分陽イオンとしても利用できる。そこでオクタデシルアンモニウム陽イオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_3^+$; ODAH⁺)を展開陽イオンとし、第3成分陽イオンとしてルテニウム(II)錯陽イオン $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ (dpp = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)を用いた薄膜(OCR薄膜)系と、逆に $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ を展開陽イオンとし、ODA⁺を第3成分陽イオンにした薄膜(RCO薄膜)系を調製し、互いに逆の積層順を有することを焦電性測定により証明することとした[4]。

粘土複合薄膜(OCR薄膜系とRCO薄膜系)をITO電極上に調製した。ODA⁺と $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$ の密度がそれぞれの薄膜系で同じくらいになるように粘土鉱物分散液の濃度を調整した。焦電性の測定は、試料薄膜表面を傷めないように放射性電極を用いて非接触で行った(図1)。ITO基板上の試料薄膜をペルチェ素子のうえに置いて10秒程度で昇温(30℃→60℃)と降温(60℃→30℃)を行い、電極間に流れる電流変化を観測した。

焦電電流測定の結果を図2に示す。温度、電流値の変化とともに、焦電電流は温度の時間微分に比例するため温度の微分値も示してある。ITO電極のみ(図2a, b)では温度の微分値に比例する電流変化は観測されなかった。OCR薄膜(5層)においては、昇温過程で温度微分に比例した電流が負方向へながれた(図2c)が、降温過程では温度微分に比例した電流変化は見られなかった(図2d)。

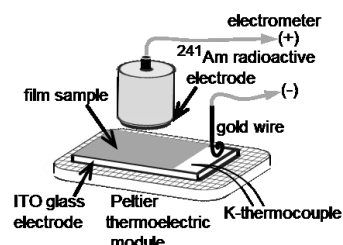


Figure 1. Experimental setup for pyroelectric current measurements. (Reprinted with permission from [4]. Copyright 2015, American Chemical Society.)

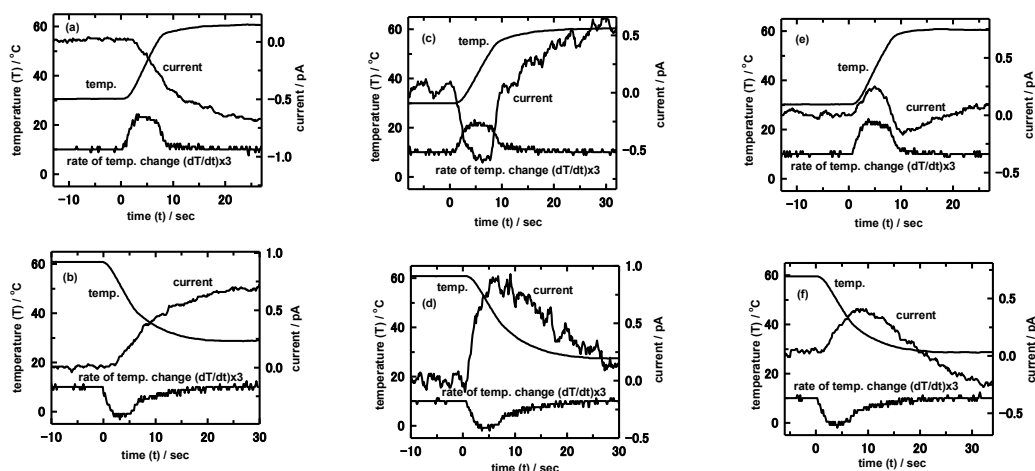


Figure 2. Current change for a bare ITO glass electrode upon (a) increasing and (b) decreasing temperature, for a OCR film (5 hybrid layers) upon (c) increasing and (d) decreasing temperature, and for a 5-layered RCO film (5 hybrid layers) upon (e) increasing and (f) decreasing temperature (together with rate of temperature change). (Reprinted with permission from [4]. Copyright 2015, American Chemical Society.)

一方、RCO薄膜(5層)においては、昇温過程で正方向への電流が観測された(図2e)が、降温過程では温度微分に比例した電流変化はなかった(図2f)。すなわち、昇温過程ではOCR薄膜およびRCO薄膜で互いに逆方向の焦電電流が観測され、積層順が逆できれいに積層していることが確認された。しかし、降温過程ではいずれの薄膜でも焦電電流は観測されなかった。

3. 焦電性発現のメカニズム

上述のように焦電性発現のためには温度変化による構造と自発分極の変化が必要である。3成分からなる粘土複合薄膜における焦電性発現のメカニズムについて検討した。これら薄膜の面外XRDパターンには3成分の繰り返し(面間隔)に対応する回折ピークが $2\theta = 3.5^\circ$ 付近に現れる。OCR薄膜、RCO薄膜いずれにおいても、20、40、60℃で測定すると温度上昇にともないピークは高角度側にシフトした。すなわち温度上昇により面間隔が減少した。また、温度変化に対応する赤外吸収スペクトルの変化を追跡した(図3)。OCR薄膜、RCO薄膜いずれにおいても加熱前(20℃)で観測された 3460 cm^{-1} にピークをもつ吸収(水素結合したO-H由来)が40℃で減少し、60℃では消滅する。加熱直後に再度20℃で測定するとO-Hによる吸収は、初めの状態までには回復していなかった。

以上の結果から、焦電性の発現メカニズムとして次のように結論づけられる。中心対称性のない3成分粘土複合薄

膜中には水分子が含まれている。加熱・昇温により水分子が薄膜から脱離して面間隔が減少し、自発分極の変化、すなわち焦電性が発現する。一方、降温過程においては、空気中からの水分子吸着に時間がかかるため急速な温度変化に対して面間隔の拡大が追いつかず、その結果、焦電性が観測されない。実際に、いったん昇温・降温したのち、再度の昇温過程で焦電電流を観測するには湿度50%以上で20分以上待つ必要があり、上記のメカニズムを支持するものである。

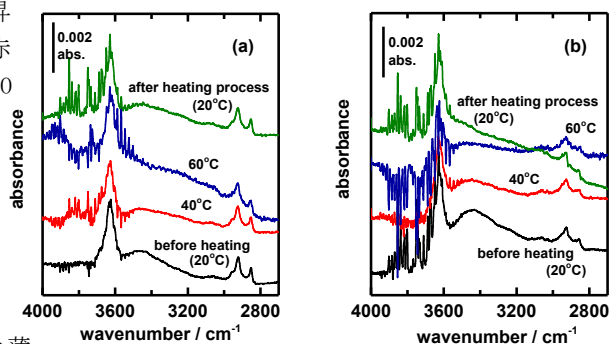


Figure 3. IR spectra for (a) OCR and (b) RCO films measured at 20 (before heating), 40, 60, and 20°C (after heating). (Reprinted with permission from [4]. Copyright 2015, American Chemical Society.)

参考文献

- [1] R.H.A. Ras, Y. Umemura, C.T. Johnston, A. Yamagishi, R.A. Schoonheydt, Ultrathin hybrid films of clay minerals, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 918-932.
- [2] Y. Umemura, A. Yamagishi, R. Schoonheydt, A. Persoons, F. De Schryver, Langmuir-Blodgett films of a clay mineral and ruthenium(II) complexes with a noncentrosymmetric structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 992-997.
- [3] Y. Umemura, A. Koura, T. Nishioka, D. Tanaka, E. Shinohara, T. Suzuki, T. Sasaki, Visible-light-induced hydrophilic effect in an ultrathin hybrid film of titania nanosheet and an optical active ruthenium(II) complex cation, *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 19697-19703.
- [4] M. Hirahara, Y. Umemura, Fabrication of Three-Layer-Component Organoclay Hybrid Films with Reverse Deposition Orders by a Modified Langmuir-Schaefer Technique and Their Pyroelectric Currents Measured by a Noncontact Method, *Langmuir*, 31 (2015) 8346-8353.

著者紹介

梅村泰史（うめむらやすし）

防衛大学校応用科学群・教授

略歴：1994年 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。博士（理学）、1994年 防衛大学校 助手。講師、准教授を経て、2009年より現職。

現在の研究分野/テーマ： 有機/無機ハイブリッド薄膜



山岸研究室とキラル：低次元場としての液晶

北里大学理学部化学科 吉田 純

1. はじめに

山岸先生に「液晶とキラルな錯体」というテーマを頂いてから、もうすぐ15年になろうとしている。いまだに、細々とこのテーマで研究を続けている筆者は、時々西遊記の孫悟空を思わずにはいられない。お釈迦様の元を抜け出したつもりの孫悟空が、結局はお釈迦さまの掌の上だったという、かの有名な物語である。筆者も自分自身では色々と手を出したつもりなのだが、結局は修士時代に頂いたテーマから抜け出せずにいる。それも、おそらくこのニュースレターで多くの方々によって述べられる山岸先生の研究分野の広さ、お人柄を思えば、当然なのかもしれない。本稿では、山岸先生と一緒にいった仕事を振り返りながら、その後の僅かばかりの進展を合わせてご紹介したい。

2. 山岸研での液晶研究

筆者が修士のころに山岸先生、そして共同研究者の故宮島直美先生とご一緒に行ったのが、「キラルな金属錯体を使って液晶らせん構造を制御する」という研究である。ディスプレイ等に使われるネマチック液晶に光学活性な物質を加えると、らせん構造が誘起される現象は、すでに確立された事実である。しかし、「どのような物質がらせんを強く巻くのか?」、あるいは「らせんの右巻きと左巻きの決定要因は何か?」などの分子レベルからの疑問は未だに尽きない。山岸研では当時前任者の松岡由紀さんによって、キラルな八面体型金属錯体(図1, **Ru-1**)の液晶中でらせんを巻く力(HTPという指標で表される)が、キラルな有機物に比べて非常に強いことが見出されていた。一方筆者に与えられたテーマは、松岡タイプと比べて配位子を90度異なる方向に伸びた錯体(**Ru-2**)を合成せよ、というものであった。一見何の影響も与えないような分子設計だが、誘起されるらせんの巻き方向が反転するはずだ、というのが両先生の予想であった。

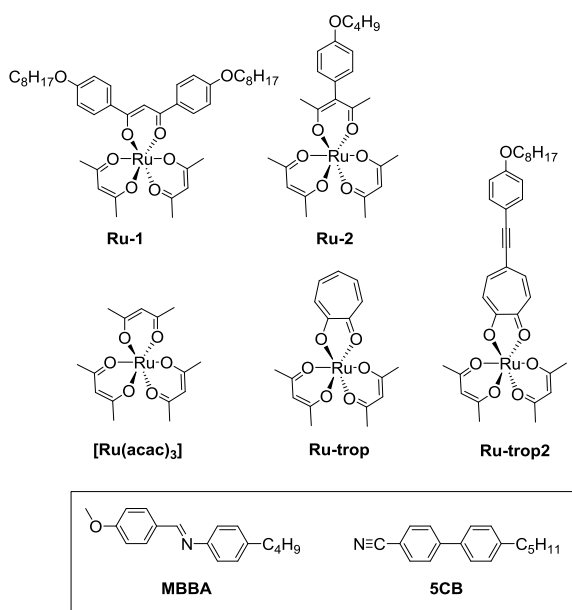


図1 本研究で用いた錯体ドーパントとネマチック液晶(MBBAと5CB)

実は筆者は学部4年まで地球惑星物理学科に所属しており、液晶どころか化学の「か」の字も知らない学生だった。普通の先生ならば、そんな学生を受け入れるのは尻込みしそうなものだが、「そのバックグラウンドは、いつか役に立つよ」の一言で、あっさり受け入れて頂いた。本来は修士からお世話になる予定だったが、4年生の夏ごろから研究室に出入りし、強引に席を確保した。メンバーも多彩で、研究でもそれ以外でも、とにかく熱気のある研究室だった。山岸先生に実験器具の使い方から丁寧に教えて頂き、どうにか即席の実験系院生が出来上がった。いざ実験を始めてみると、何をやっても楽しくて仕方がない。特に、人の少ない土曜日に山岸先生と他愛ない話をしながら実験をするのが心地よくて、実験室に何時間いても苦痛ではなかった。もうそんな日は来ないのではないかなと思う。半年ほどかかって目的錯体を合成した。いざ液晶にドープして円二色性測定を行うと、両先生の予想通りにシグナルが反転したときは、嬉しくて山岸先生の部屋に駆け込んだことを覚えている。その時、山岸先生が非常に褒めてくださったことが、^[1] 博士課程進学を決意するきっかけとなった。ただ今思えば、山岸先生はどんな結果でも常に褒めてくださったのだが。。。筆者の修士修了と同時に山岸先生が定年退官されたこともあり、博士課程は東大の旧教養学部に移り、錦織先生のもとで配位高分子研究に従事した。その後花王に就職したが、1年で北里大学に転職して今に至っている。

3. 北里大学での液晶研究

北里大学に着任後は研究テーマに試行錯誤し、殆ど論文もでなかった。途方に暮れて、再度液晶にテーマを戻すことを決意し、当時東邦大に居られた山岸先生のもとを訪ねた。「液晶研究を再開しようと思うんです、、、」と言い終わらないうちから、「やりな!」と背中を押してもらったことと、「焦っちゃだめだよ。ただ、現状に満足してもだめだよ」というお言葉は、私を本当に勇気づけるものだった。再びキラル液晶と対峙することになったが、改めて見ると、修士後半で扱った粘土、博士課程で扱ったMOF、企業時代に扱ったメソポーラスシリカなどの物質と比べて、液晶というのは非常に懐の深い、そして不思議なホスト物質である。液晶は、加えるドーパント（筆者の場合は主にキラル錯体）に併せて、柔軟にその形を変える。学生的时候は、合成のことで頭が一杯で、錯体をいじることしか興味がなかった。しかし、少し落ち着いて（合成ができなくなっって?）考えてみると、液晶の根本のところが気になった。そもそも何の修飾もしていない $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ というシンプルな錯体（図1）が、その分子量に比して強くらせん構造を誘起する。一方で、先行研究をよく見てみると、 $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ はMBBAという液晶中では強くらせんを巻くが、5CBという液晶中では、らせんを巻く力は極めて低い。このようなホスト依存性は修士時代にも観察していたことで、山岸・宮島両先生とも議論したが、当時は本質ではないと考えていた。

ホスト依存性は、液晶物理の世界では、主に粘性項という形でらせん誘起能力に影響する。しかし、粘性項がMBBAと5CBでそこまで違うわけではなく、改めて $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ のホスト依存性を考えると、粘性項のみで説明するのは無理がある。そんな時、たまたま学生が良く似たドーパント（**Ru-trop**, 図1）を合成し、そのHTPを測定してくれた。形が極めて似ているので、内心 $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ と **Ru-trop** のHTPは同程度だろうと思っていた。しかし結果は、HTPの符号がそもそも異なっていた。**Ru-trop** はMBBA中では右巻きらせんを誘起するのに対して、5CB中では左巻きらせんを誘起する。^[2] すなわち、ホスト依存的にらせん構造が反転することがわかった。この現象に興味をもち、**Ru-trop** に臭素を系統的に導入してみた。臭素一個の大きさなど、これまで合成してきたドーパント分子の大きさと比べると無視できるほどである。しかし、臭素の位置が極めてHTPに影響することもわかってきた。臭素を1つあるいは2つ導入したドーパントでは、ドーパント依存的にらせん反転を示す。次に、液晶中での分子動力学計算を行ってみた（実際に行ったのは、共同研究者で同じ理学部の物理学科に所

属する渡辺豪博士)。^[3]すると確かに、臭素の導入は液晶中での配向を大きく変化させる、という結果が得られた。この説明の詳細は省くが、van der Waalsに加えて、ドーパントとホスト間でも双極子相互作用が同程度に効いた、というのが現在の筆者の考えである。しかし、この考えは、ドーパントは液晶中で均一分散している、という仮説をもとにしている。均一性を実験的に確かめることが、次の目標となった。

錯体ドーパントは誘起されるらせん構造を制御する上では都合が良いが、液晶研究で主流の光学応用には向かない。これは、錯体は一般に有色で強く光を吸収するためである。最近は、この吸収の強さを積極的に利用できないだろうか？と考えている。^[4]その1つが、ラマン測定におけるプローブとしての活用である。ラマン測定は、分子振動を見る手法であり、対象の状態を問わない。そのため、ラマン測定をネマチック液晶に適用できれば、不明瞭なドーパントの集合構造についての知見が得られると予想される。しかし、ネックとなるのが感度の悪さである。一般にラマン測定にはレーザー光が必要となるうえ、ドーパントの濃度は1%以下である。もちろんIR測定でも濃度の低さがネックとなり、少量のドーパントの挙動を分子振動から調査することは困難である。しかし、ラマン測定では、共鳴ラマン効果という現象が発現する場合がある。これは測定対象の分子がレーザー光の波長付近に吸収をもつ場合、シグナルが顕著に増加する効果である。錯体ドーパントなら、共鳴ラマン効果を利用して低濃度でも測定可能になるのでは？と考えて新たに合成したのが、錯体**Ru-trop2** (図1)である。実際に、錯体**Ru-trop2**を用いた場合には、0.04 mol%という低濃度でも測定可能であった。^[5]さらにこれらの測定結果から、錯体ドーパントは液晶中で凝集を起こさず、ほぼ均一分散に近い状態であることが分かった。現在適用はネマチック液晶に限られているが、本方法論は他の液晶相にも適用可能である。この考えは修士時代に合成した錯体にも適用でき、学生時代からの疑問にようやく1つの答えが出たのではないかと考えている。

4. 掌の上で臨む、これからの研究

ドーパント錯体を研究する中で、実は、液晶中で凝集する錯体も得られた。^[6]この錯体は後に、単体でコラムナー液晶という液晶相の一種を示すことが分かった。実は、現在主に研究を進めているのは、このコラムナー液晶の系なのだが、すでに山岸先生はコラムナー液晶性を示すキラル錯体について、STMを用いた研究を報告されている。^[7]また筆者は、近赤外線吸収を酸化還元でスイッチング可能な錯体研究も進めているが、^[8]ネックは酸化体の不安定さである。そして安定化に使えるのだと思いついたのは、そう、粘土鉱物である。結局、少し研究が進んだと思ってみても、常に山岸先生がすでに手をつけられている。結局、私は永遠に山岸研の学生、ということなのかもしれない。

参考文献

- [1] J. Yoshida, H. Sato, A. Yamagishi, N. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8453-8456.
- [2] J. Yoshida, K. Kuwahara, S. Tamura, H. Yuge, G. Watanabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2017**, *647*, 179-185.
- [3] G. Watanabe, J. Yoshida, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 6858-6864.
- [4] J. Yoshida, S. Tamura, H. Yuge, G. Watanabe, *Soft Matter* **2018**, *14*, 27-30.
- [5] J. Yoshida, S. Tamura, G. Watanabe, Y. Kasahara, H. Yuge, *Chem. Commun* **2017**, *53*, 5103-5106.
- [6] J. Yoshida, G. Watanabe, K. Kakizawa, Y. Kawabata, H. Yuge, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11042-11050.
- [7] N. Kakegawa, N. Hoshino, Y. Matsuoka, N. Wakabayashi, S. Nishimura, A. Yamagishi, *Chem. Commun.* **2005**, 2375.
- [8] J. Yoshida, K. Kuwahara, K. Suzuki, H. Yuge, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1846-1856.

著者紹介

名前 吉田 純（よしだ じゅん）

北里大学理学部化学科 講師

略歴：

2004年 東京大学理学部地球惑星物理学科卒業

2006年 東京大学理学系研究科 地球惑星科学専攻修了

2009年 東京大学理学系研究科 化学専攻修了 博士（理学）

2009-2010年 花王株式会社

2010年～ 北里大学理学部化学科

2014-2015年 Simon Fraser University (Canada) にて訪問研究員



現在の研究分野/テーマ： 液晶科学、無機化学 / 液晶場を利用したキラル増幅現象の開拓

低次元無機-有機Monolithの創成と光機能

物質・材料研究機構 藤井和子

1. はじめに

山岸先生が粘土鉱物を用いたキラル識別など多数の大変興味深い御研究¹⁾でご活躍され続けていることは、ここで改めて述べるまでもなく読者の皆様ひろくご存知である。筆者も層状化合物の研究を始めた頃から感銘を受けていたが、特にお世話になったのは、層状の無機部分とその層間に存在する有機基が共有結合で一体化した化合物（ここでは層状無機-有機Monolithと呼ぶ）の研究に関する博士論文を御指導頂いた時である。大変お忙しいにも関わらず御指導下さった先生の御寛容さに今でも本当に感謝している。

ここでは、先ず、可逆に溶解する層状無機-有機Monolithについて溶解に伴う構造の変化を中心に紹介する。次に層状無機-有機Monolithを用いて調製した光機能材料を紹介する。

2. 可逆溶解する層状無機-有機Monolith²⁻⁴⁾

タルク等の層状ケイ酸塩はプラスチックの強度やガスバリア性等を向上させるためのフィラーとして既に実用されているが、分散性のさらなる向上が期待されている。可逆に溶解する層状化合物があれば溶解状態で母材と混合することも可能であり分散性のさらなる向上が期待される。また、熱貯蔵材料や温度調整材としての応用も期待できる。長鎖アルキル鎖とシロキサン部分が共有結合で一体化した層状アルキルシロキサン（または、層状シルセスキオキサン）は100℃以上で溶解することが下嶋らにより早くに報告されている⁵⁾。しかし、この層状アルキルシロキサンは溶解後再び室温まで冷却するとアモルファスに変化することも報告されている⁵⁾。ここでは、可逆に溶解する層状無機-有機Monolithについて溶解に伴う構造変化を中心に紹介する。

アルキルトリアルコキシシラン ($C_nH_{2n+1}Si(OR)_3$, $n = 12, 16, 18$, Rはメチル基またはエチル基) とテトラエトキシシラン) を塩基性条件下150℃で反応させ目的の試料を得た。合成された試料は、元素分析、X線回折(XRD)、固体高分解能核磁気共鳴(NMR)、フーリエ変換赤外分光(FT-IR)、透過型及び走査電子顕微鏡観察(TEM及びSEM)等で評価した。評価結果から、合成された試料は図1に示す様な層状に積層したシロキサンシートとその層間に存在する長鎖アルキル基が共有結合で一体化した層状アルキルシロキサン(ここでは $C_nLSiloxane$ と表記)であると考えられる。また長鎖アルキル鎖の大部分はトランス形配座をとり規則的に配列していることも示された。組成式は $C_nH_{2n+1}Si_2O_x(OH)_y$ と与えられた。

$C_nLSiloxane$ の示差走査熱量測定(DSC)を行ったところ、昇温過程で吸熱ピークを示した。 $C_nLSiloxane$ の吸熱ピーク温度(ここでは T_m' と呼ぶ)は、 $n = 18$ の時51℃、16では40℃、12で-1℃であった。 $C_nLSiloxane$ を加熱しながら観察したところ、加熱前は粉末であるが、 T_m' 以上の温度に加熱すると液滴状になり流動性を示した。溶解した $C_nLSiloxane$ を T_m' 以下に冷却したところ、 $C_nLSiloxane$ は再び流動性を失った。加熱-冷却後の $C_nLSiloxane$ のXRD、SEM(図2)、NMRの結果も図1に模式的に示す構造と矛盾がなかった。以上の様に $C_nLSiloxane$ は可逆に溶解することが示された。

$C_nLSiloxane$ を加熱-冷却しながら温度制御下でNMR及びXRD測定を行った。

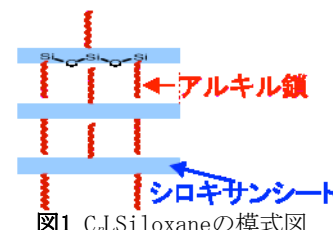


図1 $C_nLSiloxane$ の模式図

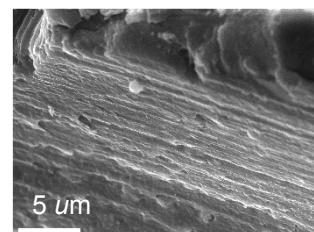


図2 $C_{18}LSiloxane$ のSEM像
(加熱溶解-冷却後)

(Reproduced from Ref. 3 with permission from the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Royal Society of Chemistry.)

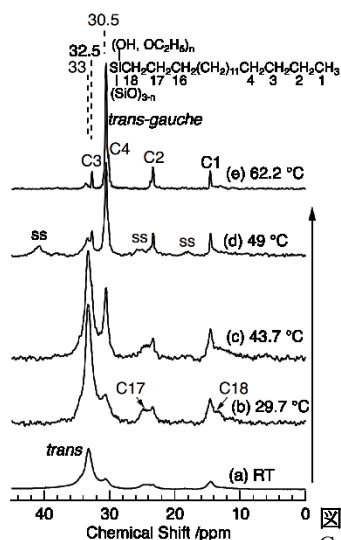


図3 温度制御下で測定したC₁₈LSiloxaneの¹³C NMRスペクトル⁴⁾

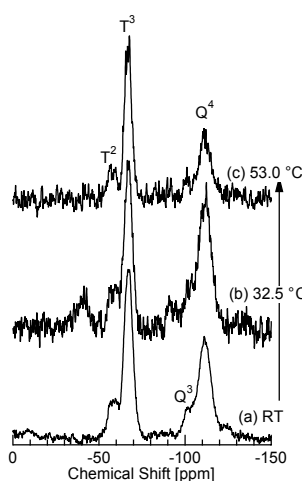


図4 温度制御下で測定したC₁₆LSiloxaneの²⁹Si NMRスペクトル⁴⁾

図3にC₁₈LSiloxaneを加熱しながら測定した¹³C NMRスペクトルを示す。室温では、33 ppmのシグナルが最も強く現れた。このシグナルは*all-trans*配座をとり規則的に配列している内部メチレン基に帰属される。30.5 ppmのシグナルはトランス-ゴーシュ形の内部メチレン基(-(CH_2)_k-)に帰属される。図3(c)～(e)に示すように、加熱に伴い33 ppm付近のシグナルは弱くなり、30.5 ppm付近のシグナルは増大した。T_m' (51°C) 以上では、33 ppmのシグナルは消失した(図3(e))。C₁₆LSiloxaneについても同様の結果が得られた。加熱に伴い長鎖アルキル鎖の立体配座はトランスからトランス-ゴーシュに変化することが示された。

図4にC₁₆LSiloxaneを加熱しながら測定した²⁹Si NMRスペクトルを帰属とあわせて示す。各々のシグナルは4つの手全てが架橋酸素と結合したケイ素 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$, ここではQ⁴と表記) の他、Q³ ((OH) $\text{Si}(\text{OSi})_3$)、T³ ($\text{CSi}(\text{OSi})_3$) 及びT² ($\text{CSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$) に帰属される。加熱に伴いシグナルがシャープになったが、シグナルの位置や強度比に変化は見られなかった(図4)。C₁₈LSiloxaneについても同様の結果が得られた。この様に熔融し液相となってもシロキサン部分の構造は変化しないことが示された。また、XRDも温度制御下で測定したが、加熱に伴い21.5°付近のピークが弱くなり、長鎖アルキル鎖の規則的な配列が無秩序になることが示された。これらの結果から温度上昇に伴い炭素-炭素単結合の回転が許され長鎖アルキル鎖の規則的な配列が崩壊するためC_nLSiloxaneが熔融するのではないかと考えられる。

冷却過程でも大きな変化が見られた。¹³C NMRスペクトルでは冷却に伴い30.5 ppmのシグナルが弱くなり、33 ppmのシグナルが回復した。XRDパターンでは21.5°付近にピークが再び現れた。²⁹Si NMR分析では冷却過程でもシロキサン部分の構造は変化しないことが示された。これらの測定結果から温度が下がるにつれ炭素-炭素単結合の回転が再び抑えられ、再び長鎖アルキル鎖の大部分がトランス形配座をとり規則的に配列すると考えられる。C_nLSiloxaneでは長鎖アルキル鎖とシロキサン部分がSi-C共有結合で強固に一体化しているため、長鎖アルキル鎖の再配列に伴いシロキサン部分も再配列するのではないかと考えられる。以上の様に、詳細な分析により加熱-冷却に伴うC_nLSiloxaneの構造の変化が解明された。

C_nLSiloxaneでは残存するシラノール基(Si-OH基)が少ないため液相でもシラノール基同士が接近せず、熔融状態での追加の架橋⁵⁾が起こらず可逆に熔融すると思われる。長鎖アルキル鎖の規則的な配列が加熱に伴い無秩序となる現象は、粘土などの層状化合物の層間にアルキルアミンなどがインターカレートされた層状無機/有機複合体(ここでは、organoclayと呼ぶ⁶⁾)でも報告されていて、“chain melting”とも呼ばれている。しかし、organoclayでは層間で“chain melting”が起こっても、organoclay全体は固体のままであり熔融しない。

3. 層状無機-有機Monolithを利用した光機能材料の調製⁷⁾

スメクタイトの層間には陽イオン性色素が比較的容易に挿入される⁸⁾。無機ナノシート上でのカチオン性ポルフィリンのナノ構造制御や光化学についても、首都大学の高木教授らの御研究をはじめ興味深い研究が多数報告されている⁹⁾。アニオン性のポルフィリンが層状複水酸化物(LDH)の層間にインターカレートすることも既

に報告されている¹⁰⁾。今後の応用を鑑みると層状化合物の層間に広がるナノレベルの二次元空間で様々な光化学反応を可能にする必要があり、そのためには多種類の光化学反応に関わる化学種を層間に担持する必要がある。筆者らは電荷を持たないポルフィリン錯体の層状無機-有機Monolithの層間への挿入を試みた。

層状無機-有機Monolithは既報¹¹⁾に従い有機ケイ素化合物とLiF等無機試薬を用いて合成した。合成された試料は元素分析、XRD、NMR、FT-IR、TEM及びSEM等で評価した。評価結果に基づくと、合成された試料は図5に示す様に層状の無機部分と有機基が共有結合で一体化した構造であると考えられる。無機部分は2:1型の層状ケイ酸塩に類似の構造である。有機部分は*N,N*-ジメチル-1-プロピル-1-オクタデシルアンモニウム基 ($C_{18}H_{37}N^+(CH_3)_2C_3H_6$) であり、層間に存在する。本稿では、この合成されたMonolithを層状無機-アルキルアンモニウムMonolith (PSAM) と呼ぶ。2:1型の層状ケイ酸塩のidealな構造の四面体シートでは、隣接した2つの四面体が底面酸素を共有し六角網状に広がり、層表面にSi-OH基は存在しない。しかし、PSAMの²⁹Si NMRスペクトルでは $\underline{Si}(OMg)(OSi)_3$ のみでなく $\underline{CSi}(OMg)(OSi)_2$ 、 $\underline{Si}(OMg)(OSi)_2(OH)$ 及び $\underline{CSi}(OMg)(OSi)(OH)$ に帰属されるシグナルも現れた。層状ケイ酸塩類似の無機部分とアルキルアンモニウム基の共有結合のため、SiO₄四面体の底面酸素が一部共有できず、Si-OH基が存在すると思われる。

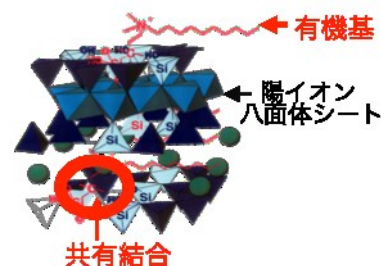


図5 PSAM (層状無機-アルキルアンモニウムMonolith) の模式図

亜鉛(II)テトラフェニルポルフィリン ($C_{44}H_{28}N_4Zn$, 図6、ZnTPPと表記する)やその誘導体 (ZnTPPderと表記する) を有機溶媒 (トルエン、テトラヒドロフラン等) に溶解しポルフィリン溶液を得た。ポルフィリン溶液にPSAMを添加した。添加後、充分攪拌し、ポルフィリン/PSAM混合分散液を得た。ポルフィリン/PSAM混合分散液を基板にキャストし、ZnTPP/PSAM 及びZnTPPder/PSAMキャスト膜を得た。比較のために、PSAMの代わりに合成スメクタイトSWN (コープケミカル(株) (現: 片倉コープアグリ(株)) 製、Smと表記) を用いてZnTPPder/Smキャスト膜を調製した。

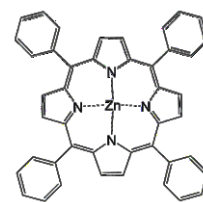


図6 ZnTPP

調製したZnTPP/PSAM 及びZnTPPder/PSAMキャスト膜のUV-Visスペクトルでは、フェニル基 (325 nm付近)、ポルフィリンに特徴的な強いソーレー帯 (430 nm付近) 及びポルフィリンのQ帯 (500 - 650 nm付近)¹²⁾の吸収が見られた。比較試料のZnTPPder/Smキャスト膜のUV-Visスペクトルでも非常にブロードであるが同様の位置に吸収が見られた。キャスト膜のXRDパターンでは低角側にピークが見られた。ピーク位置の d 値はZnTPP/PSAMキャスト膜については3.4 nmに、ZnTPPder/PSAMキャスト膜では3.7 nmに相当した。

調製したキャスト膜の発光スペクトルを図7に示す。ZnTPP/PSAM 及びZnTPPder/PSAMキャスト膜では、665及び615 nm付近に比較的強い発光が見られたのに対し、ZnTPPder/Smキャスト膜では非常に弱い発光が見られた。比較的強い発光が見られたことから、ZnTPP/PSAM 及びZnTPPder/PSAMキャスト膜ではポルフィリンがよく分散した状態でPSAMに担持されているのではないかと考えられる。PSAMの層間には長鎖アルキルアンモニウム基が存在し、PSAMは有機溶媒で膨潤する。このため、電氣的に中性なポルフィリンでもPSAM層間へ取り込まれるのではないかと考えられる。また、上述のXRDの結果から積層方向の面間隔 (底面間隔) はZnTPP/PSAMで3.4 nm、ZnTPPder/PSAMでは3.7 nmであると考えられる。

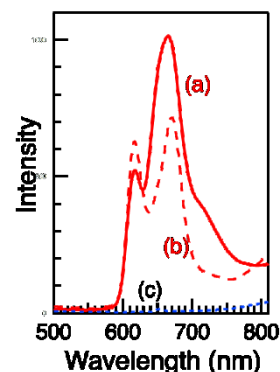


図7 発光スペクトル
(a) ZnTPPder/PSAMキャスト膜、
(b) ZnTPP/PSAMキャスト膜、
(c) ZnTPPder/Smキャスト膜
励起波長: 430 nm

PSAMの無機部分の厚みを2:1型の層状ケイ酸塩と同様の値(約1 nm)であると仮定すると、層間の空間の高さ(Δd)はZnTPP/PSAMで2.4 nm、ZnTPPder/PSAMでは2.7 nmと見積もられる。ポルフィリンが存在するために十分な空間である。以上の様に、層状無機-有機Monolith(PSAM)をホストとして用いることで、電荷を持たないポルフィリンを分散した状態で固体に担持することができ、発光を示す光機能材料が調製された。

4. おわりに

可逆に溶融する層状無機-有機Monolithの溶融に伴う構造の変化と、層状無機-有機Monolithを用いて調製した光機能材料について述べた。山岸先生に御指導頂く時、先生がおっしゃることは大変に鋭く、自分の考察の甘さを痛烈に感じた。山岸先生の御研究へのお姿や朗らかなお人柄のためであろうか、反省しつつも、研究を前向きに進めるアイディアが湧いた。先生の御研究なさるお姿から今後とも学ばせていただきたい。

謝辞

山岸先生とともに御指導下さった東京大学教授小暮敏博先生はじめ多くの先生方に感謝いたします。また、共同で研究を進めて下さったNIMSの安藤寿浩リーダー、J. Hill博士、産業技術総合研究所の林繁信博士はじめ共同研究者の皆様に感謝いたします。元素分析ではNIMSの竹之内智氏に、TEM観察ではNIMSの倉嶋敬次氏に、SEM観察ではNIMSの小須田幸助氏に大変お世話になりました。また、研究の一部は科研費で行われました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 例えばA. Yamagishi, M. Taniguchi, Y. Imamura, H. Sato, *Appl. Clay Sci.*, **11**, 1(1996).
- 2) K. Fujii, T. Fujita, N. Iyi, H. Kodama, K. Kitamura, A. Yamagishi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **22**, 1459 (2003).
- 3) K. Fujii, H. Kodama, N. Iyi, T. Fujita, K. Kitamura, H. Sato, A. Yamagishi, S. Hayashi, *New J. Chem.*, **37**, 1142(2013).
- 4) K. Fujii, S. Hayashi, H. Hashizume, S. Shimomura, K. Jimura, T. Fujita, N. Iyi, A. Yamagishi, H. Sato, T. Ando, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 19146 (2016).
- 5) A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2847(1997).
- 6) Y. Li and H. Ishida, *Chem. Mater.*, **14**, 1398(2002).
- 7) K. Fujii, J. P. Hill, H. Hashizume, S. Shimomura, K. Ariga and T. Ando, *J. Mater. Sci.*, **52**, 12156(2017).
- 8) R. Sasai, H. Itoh, I. Shindachi, T. Shichi, K. Takagi, *Chem. Mater.*, **13**, 2012(2001).
- 9) 例えばT. Fujimura, E. Ramasamy, Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 5405(2016).
- 10) S. Ishihara, N. Iyi, J. Labuta, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, Y. Yamauchi, P. Sahoo, M. Naito, H. Abe, J. P. Hill, K. Ariga, *Appl. Mater. Interfaces*, 5927(2013).
- 11) K. Fujii, S. Hayashi, *Appl. Clay Sci.*, **29**[3-4], 235(2005).
- 12) Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J Phys Chem C*, **116**, 7879 (2012).

著者紹介

藤井 和子(ふじい かずこ)

物質・材料研究機構(NIMS)・主任研究員

略歴：1992年 大阪府立大学大学院工学研究科応用化学専攻博士前期課程修了 1992年 電気化学工業(株)(現デンカ(株)) 1995年 無機材質研究所 2003年 学位授与(博士(理学)、東京大学) 改組を経て2006年より現職。

現在の研究分野/テーマ：層状無機-有機Monolith、固体ナノ二次元空間における光化学反応場の構築



神経回路形成過程の分子機能解明：

グリア細胞による神経回路形成の関与

北海道大学医学研究院 解剖発生学教室 宮崎太輔

私は大学2年生から修士課程修了までの5年間、1996年から2000年まで北海道大学理学部高分子学科で山岸皓彦先生にお世話になり、学部生時代は「ユーグレナに発現するサイクリン Ec2 の配列決定」、修士課程では「中枢神経系に発現するミオシン IIB アイソフォームの発現局在解析」というテーマで研究を行った。その後博士課程から同大学医学部に在籍し、現在渡辺雅彦教授のもと北海道大学医学研究院解剖発生学教室で助教として研究に従事している。当教室の専門分野は神経解剖学である。顕微鏡で脳組織を観察することで細胞の美しい形態に直に触れることができ、解析結果がバンドや数値グラフではなく目で見える形態として観察できるのが一番の魅力だと考えている。

私はマウス脳を用いて小脳の神経回路形成過程の機能的解明をテーマとして研究を行っている。小脳の主要な神経細胞であるプルキンエ細胞は登上線維による興奮性支配を受けている。幼若期プルキンエ細胞は複数の線維による多重支配を受けているが、活動の弱い線維は発達にともなって排除され、成体では一本の登上線維による単一支配を受けるようになる。この過程は神経回路の精緻化の分子機構解明にとって非常に有用なモデルとなっており、これまでの研究からプルキンエ細胞に発現するグルタミン酸受容体や電位依存性カルシウムチャネルが重要な機能を持つことが明らかにされてきた。先日私たちの研究によって、神経細胞ではなく、その支持細胞とも言えるグリア細胞が神経回路形成に重要な働きをもつことが明らかになった。

神経細胞同士が連絡する場所はシナプスと呼ばれ、情報の送り手となる神経細胞から受け手となる神経細胞へ神経伝達物質が放出される。シナプスの周囲は支持細胞であるグリア細胞によって取り囲まれており、シナプスへ放出された神経伝達物質はグリア細胞によって速やかに除去される。興奮性シナプスの場合、神経伝達物質はグルタミン酸となり、グリア細胞に発現するグルタミン酸トランスポーターがグルタミン酸の除去を行っている（図1）。今回このグルタミン酸トランスポーターのひとつ GLAST を欠損させると、シナプスからのグルタミン酸除去が障害されるだけでなく、登上線維-プルキンエ細胞単一支配化過程も障害されることがわかった。神経伝達においてグリア細胞が生理的に重要であることは知られていたが、グリア細胞の機能欠失が神経回路形成に影響を与えるということがこの研究によって初めて明らかにされた。¹⁾

・GLASTによる 細胞外グルタミン酸濃度調節

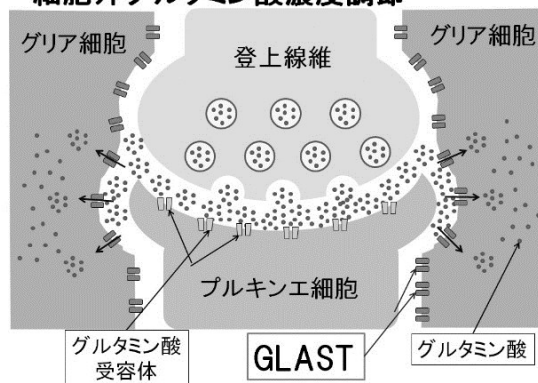


図1 登上線維シナプス

登上線維終末から放出されたグルタミン酸はグリア細胞に発現するグルタミン酸トランスポーターGLASTによってシナプス間隙から速やかに除去される。この働きは近接シナプスへのグルタミン酸漏出を防ぎ、シナプス伝達の正確性に重要である。

私はあまり出来のよい学生ではなく、部活やアルバイトに奔走する日々だったが、山岸先生はそんな私にも常に温かく接してくださり、何度もキャッチボールに誘って下さった。今でも日が傾きかけた北大理学部の芝生を目にすると、山岸先生とご一緒させていただいた日々を思い出す。記憶の中の山岸先生はいつもニコニコしておられ、研究室の温かい雰囲気は山岸先生ご自身によって作られていたように思う。2006 年に行われた東京大学での山岸先生最終講義では、遠方から様々な世代の OB・OG の方々が一同に会し、先生を慕う方々の多さに圧倒された。私も数年ぶりに実家に帰ったような気分になり、自分の原点を再確認することができた。先生が築かれたのは輝かしい業績だけでなく、ひとつの大きな家族だったことを強く感じた出来事であった。山岸先生は教授として忙しい日々を送られる中で、時間を見つけては実験に励んでおられた。この山岸先生の常に実験を楽しむスタイルこそが研究室を明るく照らし、研究室の大きな推進力になっていたように思う。

こうしてお世話になった五年間を振り返ってみると、山岸先生に教えていただいた大事なことに気が付いた。それはいつまでも研究を楽しむという山岸先生のお姿である。(先生が鼻歌を歌われる時は実験が好調で、その鼻歌が「ゴッドファーザー愛のテーマ」だった時は絶好調だったことは今でも鮮明に記憶している)。当時は大学生だった私も40歳を過ぎ、山岸先生がいつも明るく、実験を楽しんでいたのがいかに難しいことかを実感する毎日である。私もこれからの研究生活において、山岸先生におしえていただいた大切なことを胸に邁進していきたい。

参考文献

- 1) Glutamate transporter GLAST controls synaptic wrapping by Bergmann glia and ensures proper wiring of Purkinje cells. Miyazaki T, Yamasaki M, Hashimoto K, Kohda K, Yuzaki M, Shimamoto K, Tanaka K, Kano M, Watanabe M. Proc Natl Acad Sci U S A. 2017 Jul 11;114(28):7438-7443.

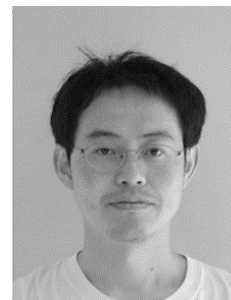
著者紹介

宮崎 太輔 (みやざき たいすけ)

北海道大学医学研究科解剖発生学分野・助教

略歴：1998年北海道大学理学部卒業 2000年北海道大学理学研究科修士課程修了 2004年北海道大学医学研究科博士課程修了 (博士(医学)) 2004年北海道大学医学研究科解剖発生学分野 助手 2007年 同教室 助教

現在の研究分野/テーマ：活動依存的神経回路形成過程の分子機能解明



■トピック■

山岸研究室と家電

ソニー株式会社 新規事業創出部 OE事業室 藤田修二

1. はじめに

今回多くの山岸研の卒業生が寄稿文を投稿されると伺っています。私は大学4年生の卒業研究の一年間だけしか山岸研究室には在籍しませんでした。それでも私にとって今の礎となる特別な経験を積ませて頂いた場所でした。今では山岸研の研究テーマであるキラリティや粘土鉱物、無機有機ハイブリッドからは、少し遠いかもしれない家電メーカーで働く私ですが、この寄稿文では山岸研から学んだことと、それがその後どのようなに活かされたのかを記し、特に若い学生の方に参考にして頂ければと思っています。

2. It's a Chemistry

私が山岸研究室に入る少し前に、山岸研はちょうど北海道大学から東京大学の理学部地学科／理学系地球惑星科学専攻に移られたころでした。物理学的シミュレーションによる理論解析や地質構造・鉱物結晶の分析を中心としていたところに、実験による実証を中心とし、自然現象を解明する一方で新しい物質・物性を創り出すという化学を持ってきた山岸先生に当時とても新鮮な印象を受けました。私は当時生命の起源に強い興味を持ち地学科に進学していました。当時は世界最古の生命化石ではないかと思われる痕跡が発見され、一方でそれは非生命由来ではないかなどといった議論がNatureなどの一流誌で話題となっていました。¹⁾その議論を見て感じたのは、当時のそれらの地質学的、古生物学的な研究は検証実験が非常に限られており、山岸先生がされている化学実験検証に興味を持ちはじめました。そんな中、学部3年生の終わりに卒業研究先の研究室選びのための研究室紹介の機会があり、そこで初めて山岸先生のお話を直接伺いました。先生は生命のキラリティ起源や生体高分子の形成や、遺伝子の複製などが、粘土鉱物の表面の不均一系反応によって実験的に検証できることをCairns-Smith博士のGenetic Takeover説²⁾などにも触れながらお話され、もう私は目をキラキラさせながら、決めた！と思いました。後日、私が卒研先に山岸研を選んだ後に、先生がラボの先輩たちに「まんまと引っ掛かったで」とニヤニヤおっしゃっていたそうですが(笑)。

粘土鉱物という天然かつ安価な材料を機能的材料ととらえ、キラリティというとても基礎的な科学をされる幅の広さはまさに山岸研ならではのでした。私は不均一系の不斉合成反応の研究を担当しましたが、その研究では化学実験だけでなく量子化学シミュレーションも実施しました。³⁾実験結果をもたらし要因を考察する際には様々な仮説や推測が動員されますが、第一原理計算によるシミュレーションはロジカルな考察に大変有効でした。先生からは多角的に検証・分析することで、あいまいな議論をよりロジカルな議論とし、結果自体ともに理解しやすくなることを学びました。

3. Simplicity

このような複合的な手法は私が学部卒業後、東大医科学研究所の伊庭研究室に移って取り組んだ博士論文でも活かされました。当時まだ謎の多かったmicroRNAの遺伝子発現を制御する仕組みを分子生物学実験と情報工学の両方からアプローチすることでこれまで多くの人が引用していた報告を覆す新しい発見につなげることができました。理論系、実験系といったように自分が学びたいこと・学べることが分かれてくるとは思うのですが、色々学んでおくことは非常に大切です。研究をデザインする上で、知らないと思ってもよらないアプローチでも少し知っているだけで気づくことができます。また大事なのは、それを実行するには実力が足りなくても、得

意な人を誘ってやってもらうことも十分あります。山岸先生は幅広い知見を基にいろいろな方とコラボレーションを展開されていたのはとても印象に残っています。

大学院で博士取得後にソニーに入社し、しばらく研究所で酵素を触媒とし、ぶどう糖を燃料とする電池を開発していました。まさに山岸研でやっていた不均一系反応です。そこでも私は大学院で学んだ遺伝子工学はもちろん、山岸研で学んだ化学の素養がありましたので、遺伝子工学による酵素開発と材料工学による電極開発の両方を担当しました。このように複合的に携わることができると、技術やコスト等に関するステップをまたいだトレードオフな課題を目の前で認識することができます。バイオとケミストリーができたため、少し変わった研究開発としてリボソームを用いた電極開発に携わる機会もありました。リボソームというと山岸研在籍時にハーバード大のSzostak教授らが粘土鉱物であるモンモリロナイトがリボソームによるプロトセルでRNA分子のキャリアや分割に機能をもたらすといった生命の起源に関する論文を出されていて、いつかやってみたいと思っていました。⁴⁾ ちなみに、その後ソニーで留学の機会を得てハーバード大のWhitesides研に留学するのですが、ちょうどそこで100ほどもある研究テーマの中に生命の起源に関するテーマもあり、Origin of Life Initiativeというのにもたまに参加していて、Szostak教授と実際に議論する機会にも恵まれました。ホワイトサイズ研への留学時も山岸先生に推薦状を書いていただいたことなどを考えると、実は色々と繋がっているのです。

Whitesides研はまさにケミストリーのラボで各国から50人ほどのワールドクラスのポスドクたちが集まっていて、ちょっと気後れするかなとも思いましたが、そこはどのプロジェクトも複合的な視点でとにかく新しいことに取り組んでいる場で、なんとなく自分にしっくりきたのは規模は違えど山岸研の雰囲気と近いところがあったからではないかと思います。Whitesides先生から学んだ印象的なことは研究を進めるにあたり戦略や手法がシンプルであるかどうかをしっかりと見るということでした。もし複雑だったならたとえ結論までたどり着けても、そもそも実用的でないということです。⁵⁾ 山岸研に入った当時は先生と一緒に実験をしていると、先生のぱっぱとざっくりした感じに、えっそれでいいんですね！？なんてこともありましたが(笑)、まさにWhitesides先生がおっしゃられていることを一緒に実験しながら教えて頂いていたのです。先生が実用化された光学分割用HPLCカラムもまさにそうやって開発されたのだと思います。

ちなみに留学中に真っ先に山岸先生のことを思い出したのは英語です。山岸研の在籍当時、ある日ラボで山岸先生が海外の先生と英語で電話をされていました。普段日本人の話す英語はどちらかというと聞き取りやすかったのですが、先生の話す英語はむしろ聞き取りにくいという感じでした。もちろん若いときからアメリカで修行されてきた山岸先生なので、当然電話でも国際会議でも完璧にコミュニケーションを取られてらっしゃいます。後日先生に英語のコツを聞いたときに「大事なのは発音記号だよ。僕はフルブライトで留学した際に辞書のあらゆる単語を発音記号そのままに話せるようにトレーニングしたからね。」と聞いて、な、なるほどと思いました。留学中うまく通じないときは発音記号を意識して話すと必ず通じました。Simplicityです。

私は留学から帰国してここ数年は嗅覚という普段の生活であまりにも当たり前に使っていながらも、エレクトロニクスやエンタテインメントにはあまり展開されてこなかったインターフェイスに着目して、事業開発を行っています。最近では2016年の10月にAROMASTICという香りを好きに持ち運んでパーソナルにリフレッシュできる新しい家電ツールを発売しました。⁶⁾ このAROMASTICをはじめとして、Olfactory Entertainment事業を掲げて嗅覚をエンタテインメントに昇華させるというチャレンジ、そして物理的なシグナルではなく、物質的なシグナルを用いることで、これまでとは異なる新しいライフスタイルを提案するというチャレンジです。AROMASTICはとてもシンプルな構造ですが、それでも一般消費者が手に取る一つの最終製品ができるのには様々

な要素があります。まず、コンセプトを作り、実現に必要なことをデザインしなければなりません。それは複合的な視点をもってアプローチしないと、かえって複雑になりかねません。一方、その様々な必要なことを自分で進めることは実力的にも時間的にも圧倒的に無理です。必要な人とにかく参画してもらいながら、そしてそれが複雑になることの無いよう調整しながら進めて、なんとか発売まで持ててくることができます。ニーズの確認はいろんな人に試してもらって聞くしかないので結構タフなところではあります。

ところでAROMASTICに使われる香りカートリッジは液体が含まれていないことも特徴です。一般ユーザー視点では液体を持ち運ぶことは様々なトラブルの可能性を含んでおり、使用面でも製造面でも取り扱い難くなってしまう。では液体をやめようというところが案外シンプルな答えだったりします。そういえばAROMASTICの開発では山岸研以来久々にHPLCを多用しましたが、開発初期において動けるのが、自分くらいしかない段階でHPLC分析が自前でできたということは大きく、AROMASTICも色々と繋がってできたものです。

4. Intercalation

山岸先生から卒業するときに30代は必死に修行し40代でことを成しなさいという言葉を受けました。私もあつという間に30代後半になっていますが、30代は修行なので、引き続き必死に精進せねばと改めて思いました。先日、栃木の温泉に行った際にモンモリロナイトの泥パックし放題などところがありました。全身泥パックして寝ころびながらモンモリロナイトのインターカレーションに思いをはせられるのは山岸研卒業生ならではの幸せだなと思いました。

- 1) Brasier, MD *et al* (2002). *Nature*. 416 (6876): 76-81.
- 2) Cairns-Smith AG, *Genetic takeover - and the mineral origins of life*, Cambridge University Press, 1982
- 3) Fujita S, Sato H, Kakegawa N, Yamagishi A. *J Phys Chem B*. 2006 Feb 16;110(6):2533-40.
- 4) Hanczyc MM, Fujikawa SM, Szostak JW, *Science*. 2003 Oct 24;302(5645):618-22.
- 5) Whitesides GM, Deutch J. "Let's get practical." *Nature*. 2011 Jan 6;469(7328):21-2. doi: 10.1038/469021a.
- 6) ソニー | AROMASTIC, <https://scentents.jp/aromastic/>

著者紹介

藤田修二（ふじたしゅうじ）

略歴：2009年東京大学理学系研究科卒。博士（理学）。2009年ソニー株式会社入社、新機能材料研究に従事。2012-2013年に米国ハーバード大学に留学。2015年ソニーにて新規事業を立ち上げ、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：嗅覚インターフェイスをベースとした新しいエンタテインメント、Olfactory Entertainmentの創出に邁進。最初の製品として香りによる気分転換ツールAROMASTIC を発売。



山岸先生との思い出： カオリナイトの鏡像体識別の試み

北海道大学 亀田 純

1. 山岸先生との出会い

私のはじめて山岸先生とお会いしたのは、2000年頃であったと思う。当時私は博士課程の院生で、東大理学部建物から遠く離れた「プレハブ小屋」と呼ばれる実験棟に通って研究を行っていた。あるときプレハブ小屋が急に賑やかになったのを覚えている。隣の部屋に山岸研究室が引っ越してきたのである。それから1年ほどは廊下で挨拶を交わす程度であったが、私の研究が極度の行きづまりを見せていた2002年頃、なんとか研究の相談をさせていただきたいと思うようになり、訪問する機会をうかがっていた。意を決して山岸研をはじめて訪ねた時のことをよく覚えている。緊張する私と同僚だった猿渡さんの二人を、拍子抜けするくらい気さくに迎え入れていただいた。円卓でドリップコーヒーを飲みながら、専門の異なる私の話をうんうんうなずきながら聞いていただいた。この日を境に、その後は足しげく訪ねるようになり、ことあるごとに相談にのっていただいた。投稿論文に目を通していただくこともあったし、学位論文の副査まで引き受けていただいた。ご多忙な時期であったと思うが、いつもいやな顔ひとつせず接していただいた。今にして思うと、山岸先生との出会いがなければ学位の取得もあり得なかったし、私にとってはそれくらい重要な出会いであった。

2. 山岸研での研究の日々-キラルなカオリナイトの研究-

なんとか学位を取得した私は、その後、研究員として山岸研に在籍させていただくことになった。おそらく私にとって生涯の研究テーマになるであろう「粘土鉱物」について本格的に研究し始めたのもこの時期である。山岸先生から、もう一人の恩師となる小暮先生を紹介していただき、3人で取り組んだのが「カオリナイト」と呼ばれる粘土鉱物の形態を調べる研究であった。電子顕微鏡の前に座って毎日何時間もカオリナイトを観察し続けたある日、思わず「あっ」と声が出てしまうような瞬間に巡り合った。カオリナイトの側面に奇妙な結晶面が現れていることに気づいたのである(図1)。側面の片側に、申し訳程度に発達している様子はとても愛着がわく。のちにこれが粘土鉱物では非常にめずらしい(1-30)面ということがわかった。この成果はAmerican Mineralogistという鉱物の専門誌に掲載された¹⁾。大変思い入れのある研究にはなったのだが、実はこの研究には重要な宿題も残されている。それはカオリナイト結晶の鏡像体を電子顕微鏡の中で識別する手法を確立することである。カオリナイトが図1に示すようなきれいな自形結晶を作っているということは、対の鏡像体が混じりあって積層することなく、それぞれが異なる粒子として存在していることを意味する。こうした自形結晶の形

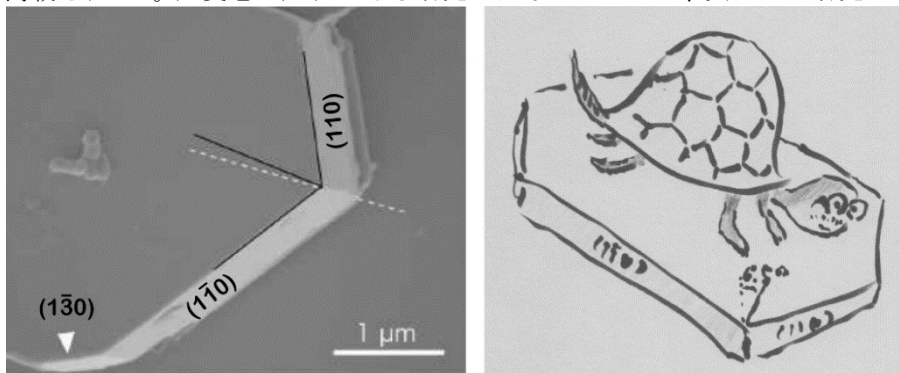


図1 カオリナイト結晶のSEM像(左)と山岸先生からいただいたそのイメージ図(右)

態情報に加えて、観察面の裏表 (polarity) の情報が得られれば、原理的には鏡像体の識別も可能になるのだが、これがなかなか難しい課題であった。この当時も表面修飾法などを用いてかなり試行錯誤はしたものの、結局解決方法が見つからなかった。本稿を書いているときに少し気になって関連論文を調べてみたのだが、まだ誰も手を付けていない。山岸先生もやきもきされているかもしれない。アイデアはあるので、そろそろ本腰を入れて再開したい。

山岸研に在籍したのはわずか半年ほどであったが、その間実にたくさんの経験をさせてもらった。化学系の学会やシンポジウムにも参加させていただいた。それらは、現在私が所属している学会とは全く雰囲気の異なる世界であり、新鮮な緊張感を味わうことができた。錯体合成やバイオミネラリゼーションにもチャレンジさせていただいた。上で述べたようにカオリナイトでは成果が出たのだが、同時に進めていたブルーサイトの合成実験はことごとく失敗してしまった。毎週月曜朝に開かれるゼミで「失敗です」という報告をし続けたのも、良い思い出である。

3. 粘土鉱物と地震

山岸研での研究員を経て、その後小暮研に籍を移し、3年間じっくりと粘土鉱物の結晶構造について研究を行った。2006年に山岸先生は東大をご退職されたが、その後も折を見ては研究の相談などをさせていただいた。

そして2010年頃から始めたのが、地震の研究である。「粘土鉱物」と「地震」の研究がどうつながるかは少しイメージしづらいかもしれない。簡単に言ってしまうと、地震を引き起こすのが断層であり、粘土鉱物はその断層の主な構成物質となっているため、粘土鉱物を調べることは、地震の振る舞いを明らかにするうえでも大変重要なのである。2011年に発生した東北地方太平洋沖地震はそれを端的に示す出来事であった。東北地震が発生した一年後の2012年に、断層を調査する国際プロジェクトに参加する機会を得た。そして断層を調べて驚いたことは、断層がほぼ純粋な「スメクタイト」と呼ばれる粘土鉱物で形成されていたことである²⁾。スメクタイトは、膨らんだり、イオンを交換する性質があるため、山岸研でも重要な研究対象とされていた。そのスメクタイトが、どうやら東北地震の発生と密接に関係していたらしいのである。このスメクタイトについては調べることがたくさん残されており、現在も継続して研究しているが、そのうえで山岸研での経験は貴重な財産となっている。

4. 北大にて

少し時間は進むが、2013年に私は北大で運よく職を得ることができた。北大は、東大に移られる前に山岸先生が教鞭をとられていた大学であり、不思議なご縁を感じる。

北大に来て2年ほどたったある日、私は建物の一階にある喫煙所で休憩をとっていた。日々の仕事に忙殺されて少し疲れていたのかもしれない。ふと廊下を見ると、山岸先生がこちらを向いて手を振っているではないか！いつもの笑顔で「おーい、かめちゃん」と呼んでいるので、急いでかけつけて事情を聞くと、私の研究室を探しているうちに喫煙所で私を見つけたらしいのである。だいぶ探し回られたのではないだろうか。この突然の訪問にはほんとうに驚いたが、同時に涙がでそうなくらいうれしかった。

たまに、何歳くらいまで現役で研究を続けられるかな、と思う時があるが、そんなときはいつも、プレハブ小屋でみた山岸先生の姿を思い出すようにしている。山岸先生のように次々とアイデアを生み出したり、すっきり考えをまとめたり、さっと論文を書いてしまう、というようにはいかないが、遊び心を忘れずに、学生と一緒にになっていつまでも実験室に立ち続けたいと思う。

参考文献

- 1) J. Kameda, A. Yamagishi, T. Kogure, *Am. Mineral.*, **90**, 1462 (2015).
- 2) 亀田純, 清水麻由子, 粘土科学, **54**, 1 (2016).



著者紹介

亀田 純 (かめだ じゅん)

北海道大学大学院理学研究院地球惑星科学部門・准教授

略歴：2004年、東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻博士課程修了（博士（理））。2013-2014年、北海道大学大学院理学研究院地球惑星科学部門・講師。2015年、現職。

現在の研究分野/テーマ： 構造地質学、地震、地すべり

博士の愛した粘土科学

日本公認会計士協会 小松正孝

つい先日、アインシュタインが東京滞在中に帝国ホテルのベルボーイにチップの代わりとして渡したメモが、156万ドル(約1億7,700万円)で落札されたそうだ。手書きのメモには、アインシュタインのsecret to happiness (幸せの秘訣) が書かれていた。

“A calm and humble life brings more happiness than the pursuit of success combined with constant restlessness”

穏やかで謙虚な生活…自分が山岸先生から教わったこともこれに尽きるのではないだろうか。いや、山岸先生の場合にはこの一文にuniqueも加わるのだろうか。著名な科学者のニュースを聞きながら、自分の人生に多大な影響を与えた一人の偉大なる科学者との出会いをふり返りたいと思う。

私が山岸先生に初めてあったときに印象的だったのは、学生の研究発表を熱心にウンウンと首を縦に振りながら聞いている姿であった。まだまだ半人前の学生に対して「一人の人間」「いっぱしの研究者」と認めているかのように丁寧に質問をされており、こんな教授もいるのかと驚いたものだ。たまに目をつぶって大げさに首を縦に振る姿には、ひょっとして寝ているのかなと疑ったりもしたが、発表が終わると鋭い質問をされていたので、言葉に集中するため視界を遮っていたのだと気づかされ、自分を恥じたりもした。

ひるがえって今の自分である。すっかり会議中に同じ仕草をしている。部下の話を書くときも、決しておごらず相手を一人前の人間とみなして真剣にうなずく。だいたい大げさにうなずくときもある。たまに、うなずきながら別のことを考えたり、うなずきながら目をつぶって寝たりすることもある。ここ最近の私事は、とても順風で大変ありがたいと思っているが、どうやら“うなずき”にヒントが隠されているようなのだ。

たあいもない話をしているときに、相手がうなずくと、同意してくれているとうサインであり、話に通じている気がしてなんだか嬉しくなる。人は、相手のうなずきという動作を手掛かりに相手を好ましいか、近づきやすいか判断しているという研究結果があるそうだ。コンピュータ・グラフィックスで作った数十パターンの顔をモニター画面に映し、被験者の男女に見せて印象を評価してもらったところ、うなずきの動作を見た場合、ただ正面を向いている顔の時に比べて「好ましき」の値は18%、「近づきやすさ」の値は32%増えたとのことである。相手は、何もしない場合より2~3割増しで好印象をもってくれるというのだ。ただ‘うなずく’だけで。些細なクセが回りまわって、人生に好影響を与えるという良い例であり、そのクセがうつってしまった私も幸せものである。

さて、山岸先生に驚かされたのは、学生時代ばかりでない。卒業して金融・会計といった全く違う世界で働くことになった後も自分の人生に影響を与え続けている。2011年の東北大震災後、私が福島県相馬市の出身だからとお声掛けがあり、粘土鉱物を用いたセシウム除染のお手伝いをするようになったのだ。研究の世界を離れて10年以上経つ自分を起用するという、その自由な発想の素晴らしさよ。

2015年には、愛媛大学において、“土壌中のセシウムイオンの挙動解明と除染にむけての討論”という公開シンポジウムがおこなわれ、そのお手伝いもおこなった。現在まだ、汚染土壌中でセシウムイオンは粘土鉱物に強固に固定化していてその吸着形態は十分に理解されているとは言えない状況である。本シンポジウムでは粘土鉱物を扱っている研究者による最新のセシウムイオンの吸着メカニズムやその除染技術に関して議論、討論がおこなわれた。低次元系光機能材料研究会からは、金子芳郎准教授による司会のもと、高木慎介教授の御発表、笹井亮准教授による活発な御討論や問題提起がおこなわれ、最後に山岸先生からの総括があった。

図1には、土壌採取における山岸先生の写真を掲載した。一緒に原発近くの土壌を取りにいったのは、良い思い出である。図2には、その後、2016年に福島でのミニフィールド装置立ち上げのお手伝いをしたときの粘土カラム部分の写真を示した。

今も山岸先生とのご縁は続いている。現在は、山岸先生が設立した特定非営利活動法人粘土キラルカラム剤研究センターの理事を拝命しているが、さほど貢献できていないことを心残りにしながらも、次にどんな驚きを見せてくれるのか、これから楽しみである。



汚染土壌採取

図1 山岸先生と汚染土壌の採取



福島で立ち上げたミニプラント装置の一部

図2 福島現地で立ち上げたミニフィールド装置の一部
粘土カラムによる汚染水の浄化部分

人生とはふしぎだ。人生では外見、偶然にみえるものにも、実は一つの意味があるのかもしれぬ。
人生には幾十回、出会っても自分の心に何の痕跡も残さぬ人がある。しかし、たった一度の触れ合いでも生涯、
その人のことが忘れられぬような相手もある。～遠藤周作～

著者紹介

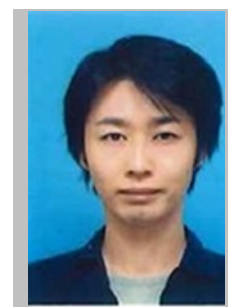
名前 小松正孝

現職：日本公認会計士協会

経歴：2003年 早稲田大学教育学部理学科 卒業

2006年 東京大学大学院理学系研究科修士課程 修了

現在の研究分野/テーマ： 善く生きる



粘土面における分子認識のその後の展開

愛媛大学大学院理工学研究科、佐藤久子

1. はじめに

愛媛大学に赴任してはや10年目に入ろうとしている。その間いろいろなテーマにかかわってきて、ある意味行き当たりばったりとも言える研究活動を続けて来た。これも山岸先生の“薫陶”のおかげかもしれない。

とは言え、その中でも自分にとってかなり中心的なテーマは「固体表面におけるキラリティの認識機構」である。分子の形の中には右手、左手の鏡像関係を表すキラリティを有するものが、生体界をはじめ多くあり、それに関する研究が化学における大きな部分を占めている。最近では、分子キラリティは超分子構造の構築や機能発現のための不可欠な要素となっている。

山岸先生は、粘土鉱物が2次元的に制限された粘土層間を有するために理想的な分子認識の場を提供すると考え、以下のことを1980年代に報告した。¹⁾ 金属錯体としてD₃対称性を有するトリスキレート型錯体([Ru(phen)₃]²⁺ (phen = 1, 10-フェenantトロリン) 及び[Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2, 2'-ビピリジル)) をとりあげ、それら金属錯体のモンモリロナイトへの吸着を調べた。その結果、一方の光学異性体のみからなる(エナンチオマー)の場合とラセミ混合物の場合とでは飽和吸着量に顕著な違いがあることを見出した。これ以降、光学活性な金属錯体と粘土とのイオン交換体を液体クロマトグラフィーの充填剤として用いると、広範囲のラセミ混合物の光学分割が可能となることを示した。²⁾ 粘土をベースにし、安定性、保持容量などの点で他に類を見ない光学分割カラム(粘土キラルカラム)として実用化されている。

2. モンテカルロ法による粘土面における分子認識機構の解明

筆者は、1988年に東京大学で開催された国際シンポジウム(The international Symposium on Dynamics of Macromolecules by Electric and Optical Methods(ELECTROPT088))で山岸先生にお会いする機会を得た。その後に、粘土面上での分子認識の理論的解明というテーマをいただき、翌年(つまり平成元年)から研究を開始した。方法としては、第1段階で粘土面をシリケート四面体のクラスターと仮定して各原子の有効電荷の決定、第2段階で金属錯体に対して配位子のみの計算から電子密度を計算し有効電荷としたモデルを作成、第3段階ではメトロポリス・モンテカルロ法のプログラムを自作して、周期境界条件のもとに粘土面上での錯体の吸着のシミュレーションを行った(故加藤重樹先生のご指導を受けた)。相互作用エネルギーとしては、錯体と粘土面の静電相互作用、錯体間のエネルギー(静電エネルギーとファンデアワールス相互作用)を取り入れた。多数のランダム配置におけるエネルギー計算から、統計処理により熱平衡状態における錯体の自由エネルギーを求めた。当時としてはかなり大規模系の計算(分子研計算機センターのスーパーコンピュータを使用)であった。その結果、イオン交換容量100%の吸着状態において、ラセミ混合物ではコンパクトなラセミ対が形成されるのに対して、一方のエナンチオマー対ではゆるい会合体を形成していることを導くことができた。特にラセミ対では、実験的に得られた金属錯体の吸着状態(D₃軸を垂直にして吸着)を再現し、配位子の向きを敏感に反映した立体選択性を予測することができた。³⁾ この方法は、その後にBreuらによってより精度の高い計算が進められ、Malloukによる総説などで紹介されるに至っている。^{4,5)}

3. 固体振動円二色性分光法による粘土面における分子認識機構の解明

粘土鉱物は絶縁性の微結晶であることから、STMなどのプローブ顕微鏡や3次元X線構造解析などの方法の適用が難しい。その結果、粘土面での分子識別機構のマイクロレベルの解明には大きな困難が伴う。そこでこれを超えるための新しい手段として、独自に開発してきた振動円二色性分光 (VCD) 法の適用を検討した経緯を以下に紹介する。

キラル分光法の一つであるVCD法は赤外領域の円二色性を検出する手段である。振動領域の左および右円偏光に対する吸収の差を利用しており、紫外可視部に吸収のないようなキラル物質にも適用可能である。⁶⁻⁷⁾ 多数の基準振動についての情報から、分子のコンフォーメーションを詳細に決めることができる。解析には市販のプログラムが用意されており、基底状態のみを含む理論ということで紫外可視円二色性 (ECD) 理論と比較して統一的であり、十分に信頼性が高い。実験と理論との併用により、一個のキラル分子から、今は超分子とよばれる分子の集合体に対しても、そのキラル構造の解析や予測も可能である。問題点としては、VCDシグナルの強度が非常に小さいという点がある。吸収強度との比較からすると、通常のECDのシグナルの100分の1以下の大きさである。我々は、2006年から赤外領域のコンカレント高感度反射対応振動円二色性分光装置 (VCD-RAS) を製作し、その応用技術の開発を行ってきた。その中で重要な発見として、ある種の金属錯体や分子集合体に適用すると顕著な増幅効果があることを見出した。その結果、金属錯体溶液、ゲル、液晶、有機結晶などに適用範囲を広げてきた。⁶⁻⁸⁾

2016年になって、ベースラインの安定化により微弱シグナル測定可能なVCD-LD装置へとバージョンアップをおこなった (図1)。その結果、今までIRシグナルが微弱であるために測定困難であった $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ について溶液中でのVCD測定に初めて成功した。この錯体の測定が可能になったことから、固体表面での不斉識別機構の解明を目指したVCD法の適用を着想した、すなわち、粘土鉱物 (モンモリロナイト) 表面にキラルな金属錯体 (Δ -、 Λ - $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) を吸着させキラル認識場とする。得られたVCDスペクトルの例を図2に示す。インターカレートした錯体の Δ 体、 Λ 体に対応して反転したシグナルを得ることができた。VCD法を初めて層状無機化合物に適用した例である。さらに、この試料中に第3のキラル物質として有機分子である*R*,-あるいは*S*-BINOL (1,1'-bi-2-naphthol) を吸着させ、粘土面上におけるキラル分子間の相互作用を検討した。前述した粘土キラルカラムによる液体クロマトグラフィーからは、 Λ 体の $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ が吸着した粘土鉱物では*S*体のBINOLのほうが*R*体よりも強く吸着することがわかっている。この粘土を含めた3成分系にVCD法を適用した結果、金属錯体と有機分子間に働く立体選択的な相互作用に関してマイクロレベルでの証拠を得ることができた。すなわち、柔らかな分子であるBINOLが堅い $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ のキラリティの影響を受けて、コンフォーメーション変化 (OHの向き) を起すことをVCDのシグナル変化として観測することができた。興味あることに、BINOLのVCDシグナルの強度が、相互作用する相手である $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ のキラリティによって顕著に変わることも見出した。⁹⁾ まだ解明は十分ではないが、この現象を「VCDシグナルの立体選択的増強」として確立したいと思っている。

4. おわりに

川俣教授を中心とされた“低次元系”の創始から10年を迎えたことを機に、30年間関わってきた粘土面におけるキラル分子認識機構の研究を紹介させていただいた。博士号取得を目指した研究から30年を経て、“還暦”という年齢で再び“初心”に戻り、新たに固体VCD法の層状化合物への応用を目指している。¹⁰⁾ これも山岸先生との議論の中で沸いたアイディアである。未解決の問題はまだ限りなく眼前に横たわっている。幸い最初の

試みが独創的と認められたことを励みとして、この研究をさらに発展させ、今現在も新しいことに挑戦し続けておられる山岸先生の域に少しでも近づくことができたらと思っている。

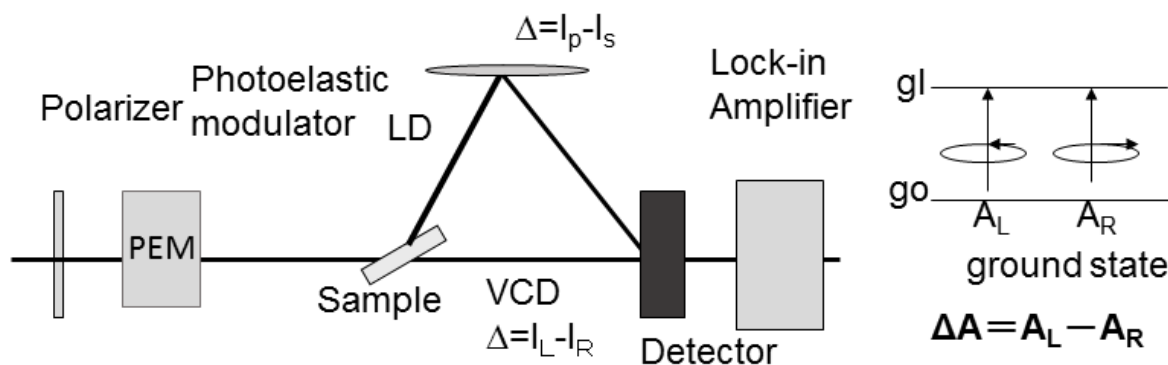


図1 VCD装置の概要 (PRESTO-S-2016) (日本分光株式会社との共同開発)

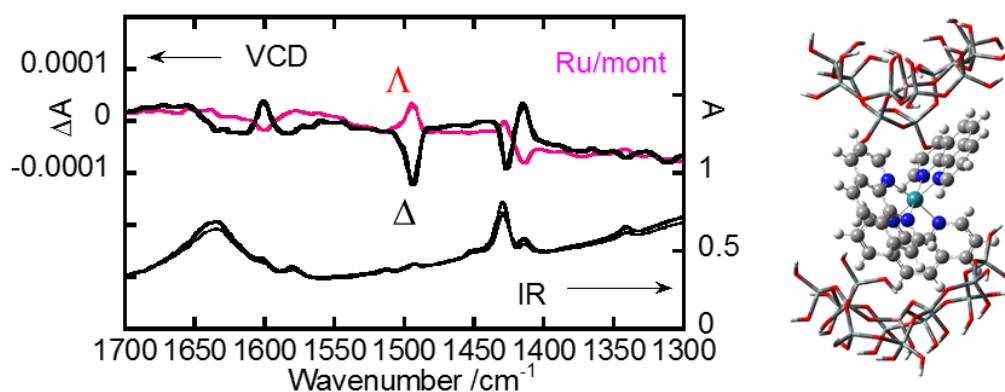


図2 (左) モンモリロナイトにインターカレートした[Ru(phen)₃]²⁺のVCDシグナル (上)
IRスペクトル (下)
(右) 粘土面にインターカレートした錯体のモデル

5. 参考文献

- 1) A. Yamagishi, M. Soma, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, (1981), 4640-4642.
- 2) A. Yamagishi, H. Sato, *Clays and Clay Minerals*, 60, (2012), 411-419.
- 3) H. Sato, A. Yamagishi, S. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, (1992), 10933-10940.
- 4) J. Breu, R. N. Niles, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999), 835-845.
- 5) T. E. Mallouk, J. A. Gavin, *Acc. Chem. Res.*, 31, (1998), 209-217.
- 6) H. Sato, A. Yamagishi, *Int. J. Mol. Sci.*, 14, (2013), 964-978.
- 7) H. Sato, T. Yajima, A. Yamagishi, *Chirality*, 27, (2015), 659-666.
- 8) H. Sato, I. Kawamura, A. Yamagishi, F. Sato, *Chem. Lett.*, 46, (2017), 449-452.
- 9) H. Sato, K. Tamura, K. Takimoto, A. Yamagishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, (2018) 3141-3147.
- 10) 佐藤久子、低次元系光機能材料研究会ニュースレター第12号、巻頭言

佐藤久子（さとうひさこ）

愛媛大学大学院理工学研究科・教授

略歴：1981年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1983年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、同年日立製作所勤務、1992年 博士（理学）（北海道大学）、1999年 博士（工学）（東京大学）、2002年東京大学大学院理学系研究科学術研究支援員、2003年独立行政法人科学技術振興機構CREST研究員、2006年同さきがけ研究者、2009年愛媛大学大学院理工学研究科准教授、2010年より現職

現在の研究分野/テーマ：無機－有機ハイブリッド、キラルテクトニクス、超分子キラリティ、振動円二色性分光法の応用



針の穴から錯体を見る

金沢工業大学 応用化学科 谷口昌宏

1. はじめに

私は現在アトムプローブ (Atom Probe; AP) を一般の化学の分析に使うための装置製作や測定手法の開発を行なっている。APは元々は金属あるいは半導体など導電性のあるバルク材料を質量分析する手法で、分子から出発する化学分野ではあまり馴染みのない手法である。本稿ではAPの“反応”の側面を紹介し、併せて私の研究テーマについて触れさせていただこう。

APでは試料の先端半径を100nm以下のところまで細く、かつ自立できる針状にする必要がある。試料のサイズとして100nmというのはナノ粒子よりは幾分か大きいとはいえ、それがミリメートル以上の長い竿の先についているようなものなので、低次元というよりも“点”次元あるいは無次元といった方がピンと来るかもしれない。この試料の形態故に、これまでAPは化学にはやや縁遠い手法であった。しかし、その前身である電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscope; FIM) であれば教科書などでもその特徴的な画像 (図1右) がしばしば紹介されていたのを覚えておられる方もあるかもしれない。FIMの像を見ると球面の表面に面指数に応じた特徴的な模様が表われており、針状試料の先端が固体表面の縮図といえるものであることが分る。[1]

私が物質の次元性ということに初めて意識を向けるようになったのは、大学院の修士課程で大内昭教授から研究テーマを頂いた時である。そのテーマで大内先生が意図しておられたのは架橋配位子によって3次元あるいは2次元に連結した金属錯体の合成と結晶構造解析であった。しかし、物質合成のセンスが無い私はようやく1次元に連結した錯体を合成するのが精一杯であった。博士課程で山岸皓彦先生に指導して頂くにあたり、“ホスト-ゲスト相互作用”における分子の不斉識別機構を探るというテーマを頂戴した。“よく規定された物質”の合成においては、内部構造の次元性はともかく、最終的に集積された固体試料の状態で完成する物質は基本的に3次元体である。それに対して層間、界面などの場では次元性の制約がある一方、その制約の部分がそのまま異物=ゲストがホストにアクセスする自由度に置き換わる。分子を組み合わせることで低次元の物質系を作ること、それが機能あるいは物質の性質を調べるための「出入口」になるということは大変新鮮に感じられた。ゲストの物質にとって、あるいはキャラクタリゼーションのための実験手法にとっても、APで扱う固体表面は層間、界面よりもさらにアクセスの自由度が高い場である。

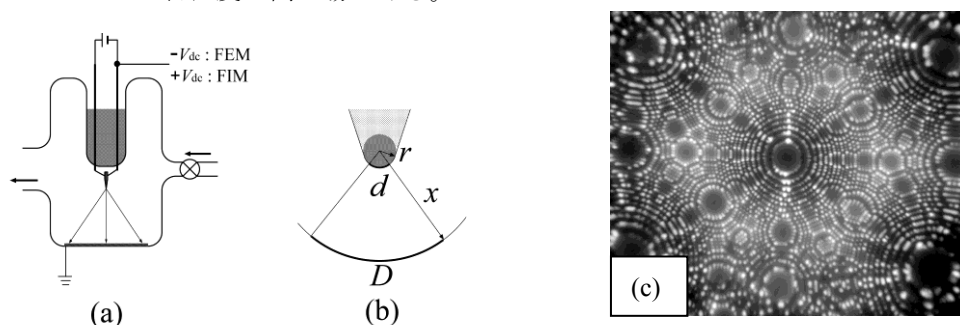


図1. (a) 電界電子放出顕微鏡(FEM)、電界イオン顕微鏡(FIM)の模式図、(b) 試料先端とスクリーンの同心球殻電極との対応、(c) タングステンのFIM像。(a) FEM, FIMが開発された当時はガラス製真空装置が主流であった。冷却された試料先端から放出される電子 (FEM) あるいは撮像ガスのイオン (He^+) が容器底部のスクリーン (接地電位) に衝突し蛍光体を直接光らせる。(b) 試料先端に生じる電界 E は x が十分大きいとほぼ先端の曲率半径 r のみに依存し、先端の領域 d はスクリーン面上で D に投射される。(c) イ

メーキングプレートを用いて撮影されたタングステンのFIM像（西川治教授による）。

2. アトムプローブ (AP) とは

APで得られる情報のうち、化学に直接結びつくのは質量分析スペクトルである。図1 (a), (b)のように針状試料を真空中で正電位に置くと、試料の最先端の突き出した部位から正イオンが直接生成するので、それをそのまま飛行時間法によってイオンの質量を決定する。電界蒸発と呼ばれる、金属試料におけるこのイオン化の過程は次のように説明される：試料に正電位を与えると試料表面から離れるとポテンシャルが下がる向きに電界が生じる。ただし、表面に再配列する電荷が作るポテンシャルによって金属導体内部は外部の電界の影響を受けない。表面に再配列する電荷というのは、そのまま表面原子が正イオンになった状態とみなすことができる。通常の状態では内部あるいは表面原子が感じるポテンシャル曲線は電界の影響を受けないが、表面に露出した原子が仮に正イオンになった状態のポテンシャル曲線は電界によるポテンシャルの影響を直接受け、電界が強まると二つの状態のポテンシャル曲線は接近あるいは交差ようになる。二つの状態間でのエネルギー障壁が小さくなり、振動の励起などによって表面原子が正イオンになると、そのまま表面から遠ざかりながら運動エネルギーを獲得し試料表面から放出される。[2] 真空中で起きるイオン化と脱離に対する電界蒸発という名称は真空中での熱蒸発との対比でついたようであり、電解質溶液中での電極反応（アノード溶解）との関連は考慮されていない。電界蒸発において試料に印加する電圧は数kVから十数kVの範囲であり、試料表面に生じている電界はおおよそ数十V/nm のオーダーである。電磁気学的には針状試料の場合、この電界は印加電圧を試料の先端半径で割ったものに比例して生じるので、実験室において精密にコントロール可能な数十kVオーダーまでの電圧でも上記の電界が達成できることになる。試料に直接印加する電圧として“キロボルト”というのは化学ではやや非常識とは云え、それを電界に直した値は意外に常識的ではなかろうか。電気化学的な系で想定される二重層の厚み、あるいは最近接のイオンと電極表面との距離が1nm以下のオーダーであることを考えると、電解（特にアノード溶解）において両極の間に印加する1V前後の電圧は電界蒸発における電界とそれなりに対応関係がある。

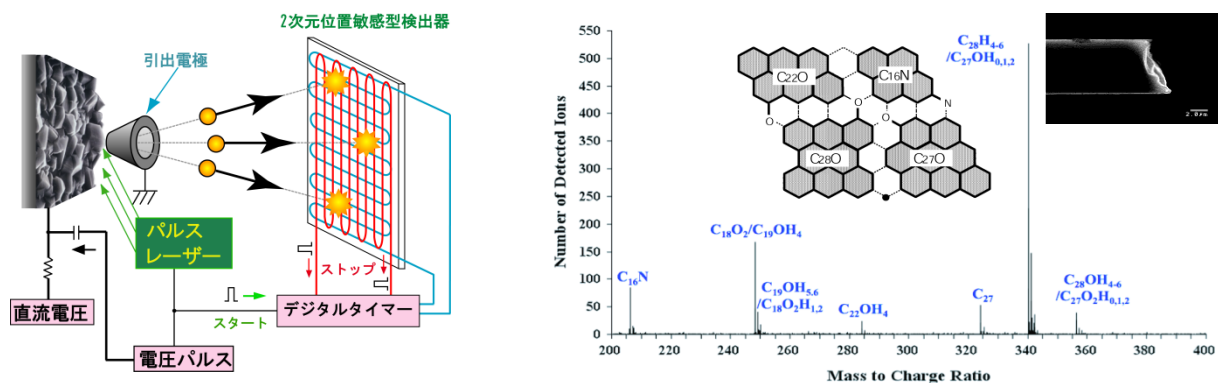


図2. 3次元アトムプローブの模式図（左）と市販カーボンファイバーの分析で得られたマスペクトルの例（右）。左のようにMCPで検出増幅された信号（パルス）がワイヤーアノードの上を伝播する時間をデジタルタイマーによって測定し、相対位置と飛行時間を同時に得られるようになった。電界蒸発のトリガーにパルスレーザーを使う方法が主流になりつつある。カーボンファイバーの破断面（先端）のAP分析を行うと、右のように C^+ 、 C^{2+} などのイオン種の他に大きなフラグメントも検出される。

3. 電界蒸発とアノード溶解

APにおける電界蒸発は試料が金属の場合、ほぼ熱力学的に算定可能なエネルギーと電界から次のように見積ることができる。[2] 電氣的に中性の原子として昇華するエネルギー Λ と n 価のイオン M^{n+} までのイオン化エネルギーの和 ΣIn から仕事関数 ϕ の n 倍を引いたエネルギー $Q_{0(n)} = \Lambda + \Sigma In - n\phi$ が基準となる。

この $Q_{0(n)}$ が試料に印加された正電圧で生じた電界 F によって距離 x の位置では $-neFx$ だけ低下すると、中性の結合状態でのポテンシャルカーブと n 価のイオンでのポテンシャルカーブが交差するようになる。中性原子のポテンシャルカーブから n 価のイオンのポテンシャルカーブを経てイオンが放出される際のポテンシャル障壁の高さ Q_n は $Q_n = Q_{0(n)} - (n^3 e^3 F / 4\pi \epsilon_0)^{1/2}$ のように表されるので、これをアレニウスの式に代入し、速度因子は原子の振動数とみなすことができる。カッコの中の第二項をゼロ、すなわち温度 $T = 0$ に外挿することで、金属 M が n 価のイオンの状態で電界蒸発する際に必要な電界（蒸発電界） F_n^0 が求まる。この電界のうち、 F_n^0 が最も小さい価数で蒸発が起きることになる。下表にいくつかの元素について電極反応と蒸発電界の値を示す。電界蒸発における実測値と蒸発電界の計算値は定性的なレベルではほぼ対応している。

元素	反応	水中での電極反応		イオン M^{n+} の真空中での蒸発電界 $F_n/V \cdot nm^{-1}$			
		$\Delta G / kJ \cdot mol^{-1}$	電位/V	実測値と価数	$n=1$	$n=2$	$n=3$
Ag	$Ag = Ag^+ + e^-$	+77.1	+0.80	—	24	45	72
Cu	$Cu = Cu^+ + e^-$	+50.0	+0.52	30, +1	30	43	77
	$Cu = Cu^{2+} + 2e^-$	+65.5	+0.34				
Fe	$Fe = Fe^{2+} + 2e^-$	-78.9	-0.44	35, +2	42	33	54
	$Fe = Fe^{3+} + 3e^-$	-4.7	-0.04				
C				+1, +2	142	103	155
Si				+2	45	33	60

生成したイオンは溶媒和される

電位は標準水素電極に対する値

 F_n (計算値)のうち最も小さいものを太字で示す

電極反応（左）と電界蒸発（右）で生成するイオンの価数の対応をみると、同等の元素と食い違いのある元素が見られる。その主な原因は電界蒸発においては生成したイオンが裸の状態であるのに対し、電極反応では生成したイオンが直ちに溶媒和され、実際には錯イオンの生成反応であることに対応すると思われる。APはその前身の電界イオン顕微鏡が液体ヘリウム温度を前提していたこと、また、前述のように非常に鋭い針状試料先端の半球面の上では平坦なテラスとステップ端など原子レベルでサイトごとの電界が有意に違っているために、実際の電界蒸発はステップ端などの不安定なサイトから優先的に進行し、原子一個ごとの脱離を扱うことができる。図1(c)のように先端半径が100nm以下の曲面は滑らかな曲面というよりも低指数面をつないだ多面体というべきであり、その稜に相当するステップ端などはテラス面よりも突出していることになる。APの試料の場合“不安定”というのは配位数が小さいステップ端の電界が周辺よりも強くなることとも対応する。電界蒸発は実測可能な熱力学的データのみで蒸発電界を見積もることができるなど、機構が明解に説明できる反面、実際の試料の形状に由来する表面自由エネルギーの項はあらわには考慮されていない。

APでの電界蒸発と電極反応でのアノード溶解との対比からは、過電圧と電流についてのButler-Volmerの式が連想される。電極反応では(電極表面の金属の)酸化反応と還元反応が並行して扱われ、平衡電位(過電圧がゼロ)では両者が平衡にあり、過電圧が印加された時には一方の反応が優越して電極電流はTafel式の形に従うように

なる。電極反応のエネルギーダイアグラムでは電極に印加された電圧はそのままポテンシャルのシフトとして現れる一方、ダイアグラムの横軸は反応座標という半ば仮想的なものである。他方、APにおいては蒸発脱離(=酸化反応)だけが成立し、逆の過程は表われない。また、APの電荷移動を説明するエネルギーダイアグラムの横軸は距離そのものである。また、ここで用いたAPの電界蒸発機構の説明はバルク素材を対象としたものであり、高電界中での分子系の試料に対しては希ガス原子からの電子移動を説明する電界イオン化の機構から出発する方が良いと考えられる。

4. APで金属錯体を見る

上に挙げた表の中で、炭素、ケイ素については電解における電極として広く用いられる一方で、それら自身を単に電解した際の反応や生成する化学種は確定していないようである。APの場合、上表を見ていただくと蒸発電界の計算値は特に炭素についてとりわけ大きな値が得られているが、実際に炭素材料をAPで電界蒸発によって分析するとどのような結果が出るであろうか。カーボンナノチューブ (CNT) やカーボンファイバー (CF) を分析すると C^+ 、 C^{2+} を主体にイオンが生成し検出される。[3] ただし、試料に印加する電圧は通常の金属試料とほぼ同等かあるいは低いぐらいでAP分析が可能である。CNTは一般的な金属試料よりもさらに細く、アスペクト比が大きいので同じ印加電圧でも大きな電界が生じることは当然としても、直径が $1\mu m$ 程度のCFを折り取った破断面をそのまま先鋭化の処理なしでAP分析すると、意外なことにやはりkVオーダーの印加電圧で分析が可能である。CFはその外観が“棒状”とは云っても実際にはグラファイトシートが主体の素材なので、1本の太さが $1\mu m$ であっても破断面の先端で突出している部分はごく少ない層数のグラファイトシートであり、そこに局所的に強い電界が生じて電界蒸発が起きているのだと考えている。

グラファイトといえば低次元物質系の典型でもあり、ホストゲスト化学も盛んに行われてきた。これまで我々はAPで分子を分析するために金属試料あるいはカーボンナノチューブなどを担体として用いてきたが、付着性の低さやハンドリングの困難さなど、利便性は今一つであった。今後、CF前処理の方法などを確立すると共にCFをAP分析の担体として金属錯体の分析を行いたいと考えている。

参考文献

- [1] 西川治編著「走査型プローブ顕微鏡 STMからSPMへ」1章、6章、(丸善、1998)。
- [2] M. K. Miller *et al.*, “Atom Probe Field Ion Microscopy”p. 73, p492, (Oxford Science Publications, 1996).
- [3] O. Nishikawa and M. Taniguchi, *Surf. Interface Anal.*, **2014**, 46, 1231-1235. DOI 10.1002/sia.5695.

著者紹介

谷口昌宏 (たにぐちまさひろ)

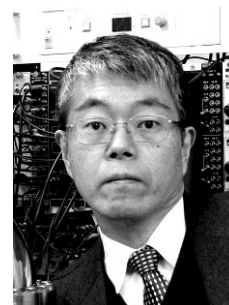
金沢工業大学 応用化学科 (教授)

略歴：1985年 東京大学 理学部化学科

1989年 同大学院理学研究科博士課程終了 (理学博士)

東京大学物性研究所技官、北海道大学理学部助手を経て2001年金沢工業大学に着任

現在の研究分野/テーマ：表面化学/アトムプローブの化学分析への応用



■関連学会レポート■

日本化学会第98春季年会 特別企画 「反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」

2018年3月23日(金)

由井樹人、江口美陽、高木慎介

日本化学会第98春季年会（日大船橋、2018年3月20日(火)～23日(金)）において、特別企画「反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」を主催した。最終日の午後であったにもかかわらず会場はほぼ観衆で満たされ盛況のうちに終わった。趣旨としては、反応場の次元性に焦点をあて、特に次元性の効果を受けやすい化学現象としての光化学の視点から、それぞれの次元性材料の特徴について議論することを目指した。それぞれ次元性のある材料（DNA、固体表面、層状化合物、MOF、蛋白質など）を精力的に研究しているエキスパートを本特別企画で糾合し、次元性材料について包括的に議論する場を提供することを目的とした。川俣会長の趣旨説明に始まり、おおよそ次元性の上がる順番でプログラムを組み、講演を進めた。グループ内からは、伊田、高木が主に二次元性材料について講演した。今回は化学以外の分野から新倉氏、永井氏を招聘し、学際色も強い特別企画となった。本特別企画により、低次元性材料のポテンシャルを年会参加者にアピールできたならば幸いである。化学会年会の最終日にもかかわらず足を運んで頂いた多くの方にお礼を申し上げる。

プログラム

4S4-09 特別企画講演

はじめに（山口大院創成科学）○川俣 純

座長 由井 樹人（13:35～14:55）

4S4-10 特別企画講演

アト秒位相分解・波動関数イメージング（早大先進理工）○新倉 弘倫

4S4-11 特別企画講演

蛍光のblinking観測による核酸構造の1分子分析（阪大産研）○川井 清彦

4S4-12 特別企画講演

半導体ナノシートを用いた水分解光触媒の反応サイトの観察（熊本大工）○伊田 進太郎

座長 江口 美陽（15:05～16:25）

4S4-13 特別企画講演

二次元性材料が提供する興味深い光化学反応場（首都大院都市環境）○高木 慎介

4S4-14 特別企画講演

フォトン・アップコンバージョンにおける次元性（九大院工）○楊井 伸浩

4S4-15 特別企画講演

蛍光タンパク質内の3次元環境と発色団特性（阪大産研）○永井 健治

4S4-16 特別企画講演

Closing remarks（新潟大工）○由井 樹人

■会告■

【主催行事】

□日本化学会低次元系光機能材料研究会 第7回研究講演会

～二次元構造を有する π 電子系の光・電子機能～

主催：日本化学会低次元系光機能材料研究会

共催：文部科学省科学研究費補助金「新学術領域研究」 π 造形科学

日時：平成30年6月22日（金）

10:00～17:30(講演会)、18:00～20:00(情報交換会)

場所：化学会館(講演会)、カフェパンセ(情報交換会；明治大学1F)

プログラム

座長：鈴木

10:00 はじめに(川俣)

10:10 宮坂等(東北大 金研)

Guest-Sensitive Dynamical Magnets

10:55 武田貴志(東北大 多元研)

有機化合物の分子運動に立脚した新奇機能性材料開発

11:25 上田顕(東大 物性研)

水素結合を活用した新しい π 電子系機能物質の開発

休憩(11:55～14:00)

座長：川俣

14:00 西原寛(東大 院理)

配位ナノシートの合成と機能

14:45 羽曾部卓(慶応大 理工)

二次元 π 共役分子および集合体の励起ダイナミクス制御

15:15 松尾吉晃(兵庫県立大 院工)

「積層したグラフェン」の合成と機能

休憩(15:45～16:00)

座長：芥川

16:00 川俣純(山口大 院創成科学)

多光子励起イメージングのための蛍光化合物の開発

16:45 高木慎介(首都大 院都市環境)

ナノシート上における π 電子系化合物の振る舞い

17:30 おわりに(芥川)

情報交換会(18:00～20:00)

参加費：無料

懇親会：[情報交換会（事前登録要）] 講演会終了後、カフェパンセ(情報交換会；明治大学1F)にて。 会費：5000円（学生3000円）

参加申込方法：

申込先：氏名・所属・連絡先・情報交換会の参加の有無を明記の上、E-mailで下記までご連絡下さい。その際、件名を「低次元系光機能材料研究会第7回研究講演会参加申込」として下さい。

郵便番号：〒690-8504

住所：島根県松江市西川津町1060

団体名・氏名：島根大学大学院自然科学研究科環境システム科学専攻物質化学コース・笹井亮

E-mail：rsasai@riko.shimane-u.ac.jp

■会告■

【主催行事】

□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

主催：日本化学会「低次元系光機能材料研究会」

協賛：日本化学会

会期：2018年9月21日（金）13：30 ～ 9月22日（土）12：00

会場：物質・材料研究機構、筑波山京成ホテル

問合せ先：井出裕介（物質・材料研究機構国際ナノアーキテクニクス研究拠点）

e-mail: IDE.Yusuke@nims.go.jp

tel: 029-860-4826

低次元系光機能材料研究会ニュースレター第17号を発行することができました。今回は“低次元系”の領域立ち上げから10年という記念として、最初のキックオフからの立ち上げに寄与された山岸皓彦先生の特集号を組みました。今回2回に分割して、第17号、第18号として発信いたします。2号あわせてひとつのニュースレターと思って眺めていただいて、多様性を感じていただけたらと思います。

山岸先生は、北海道大学、東京大学、北海道大学、東京大学と異動され、退職後はお茶の水女子大学、東邦大学で研究をされてきました。現在、物質材料研究機構で、新しい研究にチャレンジされております。それぞれの年代でのゆかりある方々に記事の記載をお願いいたしました。年末年始のお忙しい中、原稿を寄せて下さった先生方に大変感謝いたします。ニュースレターとして、あえて、統一性を求めず、執筆者の方々の個性を優先させていただきました。山岸先生の研究スタイルを反映したごとく、専門分野も、化学のみならず、生物学、医学、地球科学、そして会社に勤務されて活躍されている皆様からと多方面にわたる臨場感とそのバックボーンといった盛りだくさんの内容となっております。

”低次元“という新しい言葉が普通に使用されるようになってきたこの10年のあゆみは感慨深いものがあります。川俣会長の巻頭言、山岸先生の論説からそのあたりを感じていただければと思います。

そして、何よりも、山岸先生が述べられている“縦糸”としての“研究者の系譜”、引き継がれていく“研究のコア”をそして、川俣先生の述べられております“横糸”としての研究会のネットワークを読み取っていただけたら幸いです。

最後に、お忙しい中、編集に携わって下さった北海道大学の高橋正行先生、北里大学の吉田純先生に深く感謝いたします。

2018年 5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 17号, 2018 編集委員

佐藤 久子

愛媛大学 大学院理工学研究科