

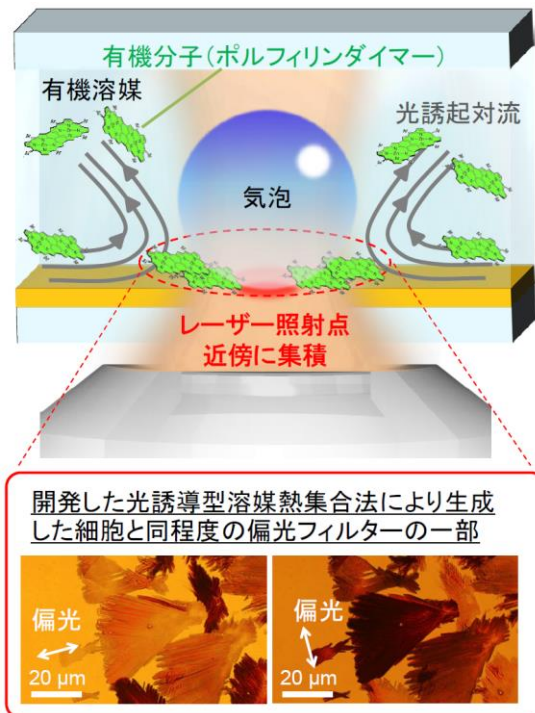
報道発表資料 (1 / 5 ページ)

レーザーで有機溶媒中の分子を多結晶化する新手法を開発 ～細胞程度の大きさの偏光フィルターを光で創る～

大阪府立大学(学長:辻 洋)理学系研究科/LAC-SYS 研究所のチーム(山本靖之 大学院生、飯田琢也 所長、床波志保 副所長ら)は、京都大学(総長:山極 壽一)理学研究科化学専攻のチーム(依光英樹 教授ら)との共同研究により、有機溶媒中での局所的なレーザー加熱を利用した有機分子の多結晶化法(光誘導型溶媒熱集合法)を世界に先駆けて開拓し、顕著な偏光異方性を持つ数十ミクロン程度のマクロなサイズ(細胞と同程度の大きさ)の花びら状の有機多結晶の大量生成に成功しました。様々な有機分子の集合構造および多結晶の生産につながる成果であり、ナノエレクトロニクス、ナノフォトニクス、生体模倣型光技術など光・量子技術の多種多様な分野での次世代の材料開発の革新的手段を提供し得る成果と言えます。[本研究は主に JST 先導的物質変換領域(ACT-C)などの支援を受けて行われました。]

■本研究のポイント■

- ・有機溶媒を光発熱効果で沸騰させて有機分子の集合化を促進する「光誘導型溶媒熱集合法」を開発し、数秒～数分のレーザー照射でポルフィリン系分子を放射状に集積化して顕著な偏光依存性を示すマクロな多結晶生成に成功しました。
- ・金ナノ薄膜へのレーザー照射による有機溶媒の急速沸騰で発生した気泡を光誘起対流のストッパーとし、1nm(nmは100万分の1mm)程度のサイズの分子を光誘起対流で輸送・集積して細胞と同程度の数十μm(μmは1000分の1mm)に迫る大きさの多結晶を多数生成できることが分かりました。
- ・開発した手法は、様々な有機分子の大規模配列や多結晶化に利用でき、次世代の光学素子や電子素子の材料となる異方性を有する多様な材料開発に貢献するものです。



光誘導型溶媒熱集合法による有機分子の多結晶化のイメージとレーザー照射により生成した多結晶の光学透過像の偏光依存性

研究論文名: Macroscopically Anisotropic Structures Produced by Light-induced Solvothermal Assembly of Porphyrin Dimers (ポルフィリンダイマーの光誘導型溶媒熱集合法により生成されたマクロに異方的な構造体)

著者: 山本靖之^{1,2,3}、西村勇姿^{1,2,3}、床波志保^{2,3}、福井識人⁴、田中隆行⁴、大須賀篤弘⁴、依光英樹⁴、飯田琢也^{1,2} (1 大阪府立大学大学院理学系研究科、2 大阪府立大学 LAC-SYS 研究所、3 大阪府立大学大学院工学研究科、4 京都大学大学院理学研究科)

公表雑誌: Scientific Reports (英国 Nature Research の科学論文雑誌)

公表日時: 2018年7月23日(月)18時 ※日本時間(英国時間2018年7月23日(月)10時)

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人大阪府立大学 理学系研究科物理科学専攻 准教授、研究推進機構 LAC-SYS 研究所 所長 飯田琢也 TEL:072-254-8132 Mail:t-iida[at]p.s.osakafu-u.ac.jp 国立大学法人京都大学 理学研究科化学専攻 教授 依光英樹 Mail:yori[at]kuchem.kyoto-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

報道発表資料 (2 / 5 ページ)

1. 研究の背景

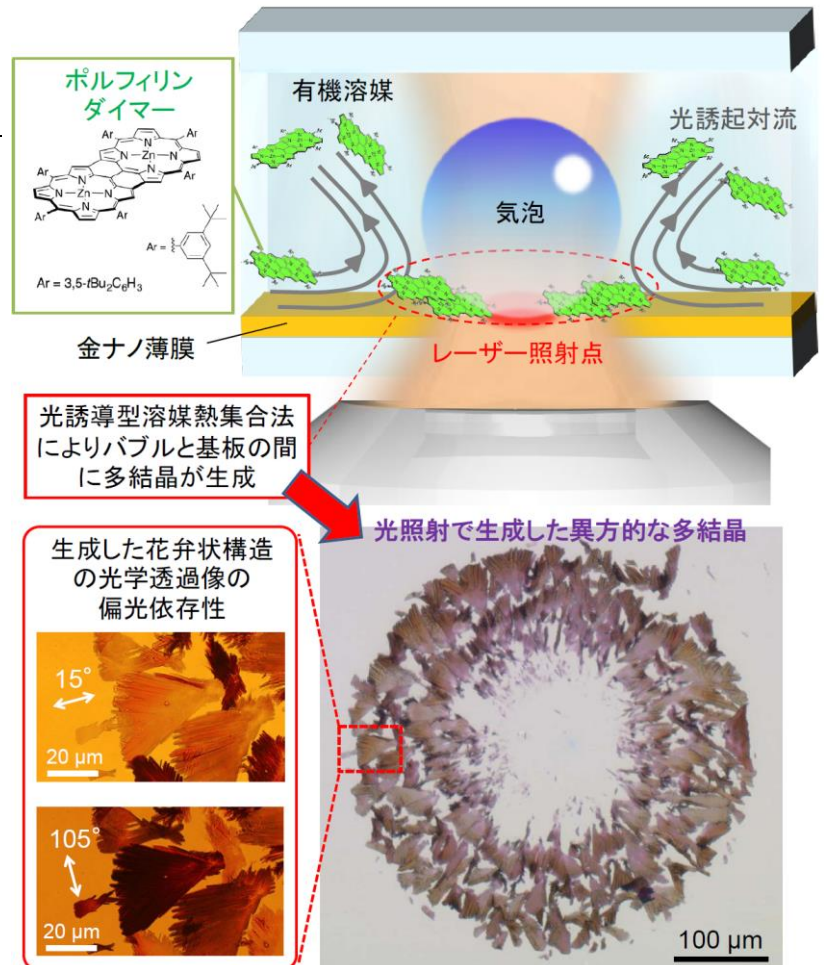
ポルフィリンは、植物の光合成アンテナや血液中のヘモグロビンなどにも含まれ、生体機能維持で必要不可欠な分子です。近年の有機化学の進歩により、ポルフィリン二量体や、長さを制御可能なポルフィリンポリマーやテープなど様々な構造体の合成が可能となり、分子エレクトロニクスの構成要素や光学材料としても優れた物性を示し、実用レベルに到達しているものもあります。

ポルフィリン系分子集合体の形態を制御して、ナノ粒子、ナノシート、ナノロッドなどのナノスケール構造の作製も試みられていますが、高度な機能デザインは未だに挑戦的な課題です。一方で、ポルフィリン系分子の集合体の成長を「光」などの外場で制御できれば、これまでに無い新しい分子集積構造体の創造につながり、応用範囲の拡大につながると期待されます。このような背景から、光照射に基づく新しい溶媒熱合成法（**解説1**）の開拓を目指しました。

2. 研究内容と成果

本研究では、金ナノ薄膜（**解説2**）にレーザー照射して発生する**光発熱効果**（**解説3**）を利用して揮発性有機溶媒を沸騰させ、分散質の集合化を狙った場所で促進する「**光誘導型溶媒熱集合法**」を開拓し、マクロな異方性を持ったポルフィリン系分子集合体の生成に成功しました（**図1**）。レーザー照射点近傍に発生した気泡と基板間のリング状の領域に、局所加熱により生じた光誘起対流で分子を輸送・集積することで集合体が形成されたと考えられます。生成した集合体を光学顕微鏡で観察すると、数十 μm オーダーの花びら状の構造を示していることが分かりました。汎用的な偏光板を回転させて観測用光源としての白色光の偏光を変えながら、この構造を観察すると、**図2右側**のように光学透過像の明暗も偏光方向にに依じて変化することが分かりました。ここでは**図2左上**のような局所吸収分光（散乱と吸収の和である消費スペクトル測定）および分子振動の情報

図1: 有機溶媒中での光誘導型溶媒熱集合法により生成した有機多結晶



報道発表資料 (3 / 5 ページ)

フィリンダイマーの大部分が基板に対して垂直に配向して形成された多結晶であり、光学異方性を示すことが分かりました(偏光角105° の場合の消衰が 15° の場合に比べて可視域で約6倍)。一方、比較例として自然乾燥(レーザー照射無し)で生成した構造体では、**図2左下の消衰スペクトルの観測結果にも有意な異方性は見られませんでした。**

図3は、このような光誘導型溶媒熱集合法におけるレーザー照射による多結晶の形成プロセスの各時刻における光学透過像のスナップショットです。わずか1秒程度のレーザー照射で気泡の周囲に花びら状の構造体が生成し始め、15秒後にはほぼ成長し切った100μm以上の広範囲に多数の花びら状の構造体が多数生成する様子が観察できました。

さらに、生成した構造体の微細構造を高分解能の電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて可視化したところ放射状の細長い構造が多数生成しており、レーザー照射点に向かう光誘起対流が成長に影響を及ぼした可能性が示唆されました(**図4**)。一方、比較例である自然乾燥で生成した構造体は球対称に近いラグビーボール状をしており、内部でランダムにポルフィリンダイマーが配向しているために上述の**図2左下のスペクトル**のように偏光依存性がほとんどなかったと考えられます。

これらの結果は、レーザー照射無しの場合には形成できなかった全く新しい光応答特性を持つ材料開発に「光誘導型溶媒熱集合法」を適用できる可能性を示しており、ナノスケールな分子を構成物質とする多様な新材料開発におけるマテリアルデザインのための新たな選択肢を与える重要な成果です。

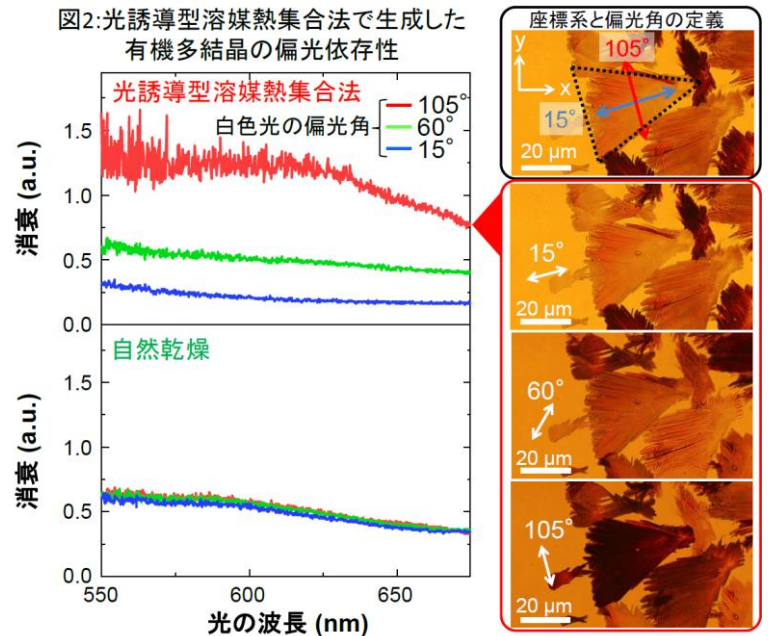


図2:光誘導型溶媒熱集合法で生成した有機多結晶の偏光依存性

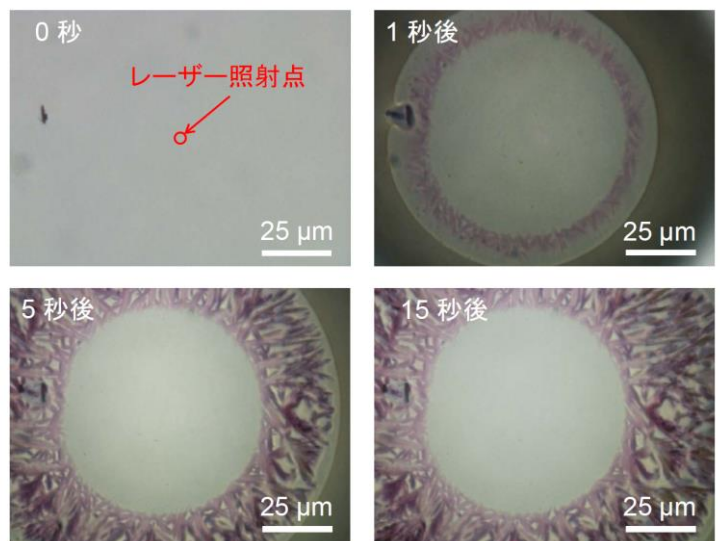
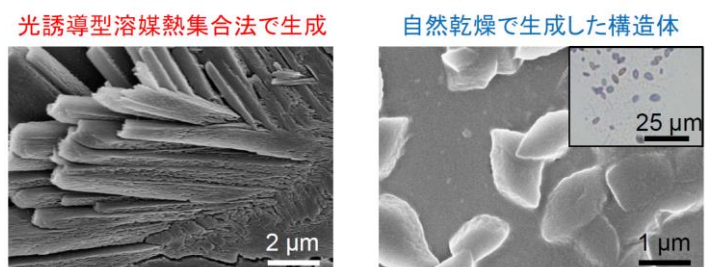


図4:光照射「有り」と「無し」の場合の構造体の電子顕微鏡写真



報道発表資料 (4 / 5 ページ)

なお、本研究は、大阪府立大学 LAC-SYS 研究所の所長である飯田琢也准教授と副所長である床波志保准教授のチームと、京都大学理学研究科で有機化学を専門とする依光英樹教授らのチームとが協力して研究計画のデザインを行い遂行されました。

特に、大阪府立大学のチームでは、飯田、床波らの指導下で、山本靖之 特別研究員（大阪府立大学飯田研 D3）が光誘導型溶媒熱集合の実験の大部分を担当し、西村勇姿 博士[現、大阪市立大学 特任助教]が光学系の立ち上げに貢献しました。また、JST-ACT-C における「 π 電子系分子探索ワークショップ」の枠組みでの飯田、依光らの異分野横断的な共同研究を通じて、京都大学のチーム（福井識人 博士[現、名古屋大学 助教]、田中隆行助教、大須賀篤弘教授、依光英樹教授）がポルフィリンダイマーの調製・提供を行いました。

■参考 URL <https://www.nature.com/articles/s41598-018-28311-2>
(DOI:10.1038/s41598-018-28311-2)

3. 今後への期待

ここでは開発した「光誘導型溶媒熱集合法」による適用例として、ポルフィリンダイマーを対象とした成果を紹介しましたが、開拓した手法は様々な有機分子の集合構造および多結晶の製造に応用でき、分子配列技術に一石を投じるものです。

研究の背景で述べたようにポルフィリン系分子自体も動植物の生体機能維持で必要不可欠な分子であり、生成した多結晶の物性や機能評価が進めば多様な生体模倣技術への応用も期待できます。さらに将来的には、他の有機分子を対象とした本手法の適用例が広がることで、ナノエレクトロニクス、ナノフォトニクスなど光・量子技術の広範な分野分野における新材料開発の手段提供や、医薬品の材料となる化学物質の反応促進などの革新的手法提供にもつながり、21世紀の超スマート社会を支えるマテリアルズ・インフォマティクス等の要素技術開発にも貢献できる重要な成果です。

4. 研究助成資金等

本研究は、科学技術振興機構(JST) 先導的物質変換領域(ACT-C) (No. JPMJCR12ZE)、日本学術振興会 科研費基盤研究(A) (17H00856)、科研費基盤研究(B) (No. 15H03010)、大阪府立大学キーププロジェクト、キャノン財団、特別研究員奨励費(No. 18J13307)、新学術領域(提案型)「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」(No. 16H06507)、新学術領域「原子層科学」(No. 25107002)、その他の支援を受けて完成しました。

【研究に関するお問い合わせ】 公立大学法人大阪府立大学 理学系研究科物理科学専攻 准教授、研究推進機構 LAC-SYS 研究所 所長 飯田琢也 TEL:072-254-8132 Mail:t-iida[at]p.s.osakafu-u.ac.jp
国立大学法人京都大学 理学研究科化学専攻 教授 依光英樹 Mail:yori[at]kuchem.kyoto-u.ac.jp [at] の部分を@と差し替えてください。

報道発表資料 (5 / 5 ページ)

5. 用語解説

解説1：溶媒熱合成法：溶液をオートクレーブなどで、高温・高圧下で反応させることで溶質分子の結晶化や化学反応を制御する方法のことです。例えば、水を溶媒とした場合には水熱合成法が知られています。

解説2：金属ナノ薄膜：典型的には金属から成る100ナノメートル（nm：ナノメートルは100万分の1ミリメートル）以下の厚さの薄膜を指します。金属はその内部を電子が自由に走り回ることができるため高い導電性を示すことは良く知られています。一方で、このような自由電子がナノサイズ物質の表面に強く束縛されます。このような表面に束縛された自由電子の状態を「表面プラズモン」と呼びます。この表面プラズモンが光を吸収することで光照射領域とその近傍に熱を発生できます。

解説3：光発熱効果：物質が光を吸収した際に局所的に発生する熱の効果を指します。癌細胞などをこの光発熱効果により死滅させる光温熱治療や、局所的な物質状態変化による光加工なども利用されています。また、集光レーザー照射下での局所的な光発熱効果により発生した対流やバブルなどの流体现象を利用して対象とするナノ物質やマイクロ物質を遠隔的に集合させることもでき、「光発熱集合法」として近年盛んに研究が行われています。このような光発熱効果による流体现象を利用した新分野のことを「フォトサーマル・フルイディクス」とも呼びます。