

2021年6月16日

大阪府立大学

迅速かつ安価に構造を決定する手法を実現！

**偏光赤外光×アクセサリで結晶中の分子や化学結合の向きを解明！
—有機デバイスの開発加速や夢の高集積デバイスの実現へ期待—**

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院 工学研究科の Bettina Baumgartner JSPS 招へい研究者、岡田 健司准教授、高橋 雅英教授らの研究グループは、フーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR) に 3D プリンターで自作した測定ホルダーを装着し、偏光赤外光（注 1）を照射することで、結晶性の有機-無機ハイブリッド薄膜（注 2）中の分子や化学結合の向きや量を高感度で検出する手法を確立しました。

これにより、10nm 以下の超薄膜のような極めて微量の試料においても、汎用的な装置を利用して構造モデルを迅速に特定することが可能となりました。この手法を用いることで、分子の向きや配向が性能に大きく影響する有機 EL や変形可能なフレキシブルデバイスなどの有機電子デバイスや、光触媒などの表面反応が重要な触媒材料の機能向上や製造プロセスの最適化に貢献するとともに、研究現場においても簡便に生成物の構造を解析できる新しい基盤技術として期待されます。また、夢の超高集積デバイス（注 3）の実現へ向けた大きな助力となることも期待されます。

なお、本研究成果は、日本時間 2021 年 6 月 18 日（金）17 時に英国の英国王立化学会が刊行する学術雑誌「Chemical Science」誌のオンライン速報版で公開されます。

<本研究のポイント>

- 汎用装置を用いて有機結晶や有機-無機ハイブリッド結晶の構造決定する手法を開発
- 測定感度が高いため数分子層からなる超薄膜の解析が可能
- 3D プリンターを用いて光学系を構築できるため、様々な装置や反応系との融合による「その場測定」に威力を発揮

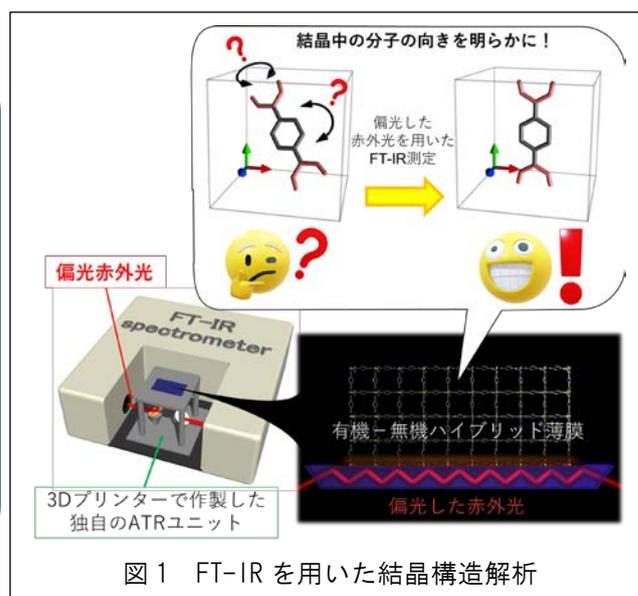


図1 FT-IR を用いた結晶構造解析

<研究背景>

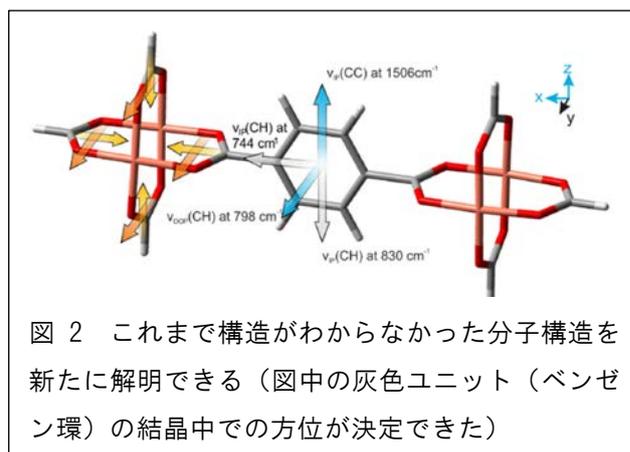
近年、高機能で軽量かつフレキシブルな有機半導体や有機-無機ハイブリッドデバイスが大きな注目を集めています。これらのデバイスは変形にも強いことから、社会的要請が高く実用化が期待されている省スペースに巻き上げて収納できるディスプレイや、人体に貼り付けて機能するシール型の低負荷健康モニターにも使用されています。また、環境浄化や化成品の製造に用いられる触媒材料では、表面での分子吸着の向きが特性に大きく影響することから、これを簡便に精度よく測定する手法が求められています。これまで、結晶性の物質の構造解析はX線回折を中心に行われており、特にこれらのデバイスに用いられる有機半導体や有機-無機ハイブリッド膜、分子配列膜などの微量の試料は厚みも薄く構造解析が困難なため、詳細な解析に基づく高機能化のためには高感度のX線や電子顕微鏡が必要でした。しかし、放射光施設へ出張して測定しなければならないため研究効率が悪いことや、測定時に試料が破壊されること、精度の高い測定にはスキルが要求されることから、汎用性に欠けていました。さらに、これらの測定器は数千万円以上することも普及を阻害する要因の一つでした。

<研究内容>

本研究グループは、ほとんどの材料系の研究室で所有している汎用的なFT-IRを用いることで、ごく微量の分子の構造情報（注4）が得られることに着目しました。FT-IRを用いる今回の手法では、構造既知の物質に対する配向方位や内部分子ユニットの構造解析に極めて有用であり、このような測定手法は「IR Crystallography」（赤外線結晶学）として近年注目が高まっています。今回、3Dプリンターを用いて設計した測定ホルダーを装着したFT-IR装置を用いて、偏光赤外光を照射することで、高感度に薄膜中の分子の方位を簡単に決定できる全反射測定法（Attenuated Total Reflection、ATR法）を新たに開発しました。

分子は赤外光の周波数領域で振動するため、光の電場成分と分子振動の方向がそろったときに共鳴吸収（注5）が観測されます。測定に使用する赤外光に偏光を用いることで、光の電場成分の振動方向を決定することができるため、特定の方向を向いている分子のみの振動を検出することができます。分子振動周波数は分子構造に固有の値を有することから、偏光の方位と波長がわかれば、試料中の特定の分子ユニットの方位が特定できます。さらに、特定の有機分子やユニットの方位が判明すれば、薄膜の構造を決定できます。

本研究グループでは、偏光を薄膜の基板に直接導入し（図1参照）、基板から染み出る光を用いることで、非常に高感度に分子ユニットの方位を決定できることを見いだしました。測定モデル物質として、有機-無機ハイブリッド結晶が配向している配向金属有機構造体薄膜（注6）を用いて構造解析を行った結果、結晶配向度についてX線構造解析と同程度の構造情報を得られました。さらに、X線回折では測定のために数百nm以上の膜厚が必要でしたが、FT-IRは高感度で分子振動を検出できるため、10nm以下の超薄膜でも分子や化学結合の方位を決定できます。実際、3分子層から形成される超薄膜の構造決定にも成



功しています。加えて、既存の手法では測定不可能であった結晶内での有機ユニット（例えばベンゼン環）の配向方位を新たに明らかにする（図2）など、X線回折法に比べた本手法の実用上の優位性も明らかになりました。

<社会的意義、今後の予定>

今まで結晶性の物質の構造解析に用いられてきたX線回折や電子顕微鏡での測定では、研究効率の悪さや装置導入にかかるコストなどの課題から汎用性に欠けていました。しかし、本研究で確立した偏光ATR法では、汎用的な分析手法であるFT-IRを使用するため、数百万円程度での装置導入が可能です。加えて、測定ホルダーは3Dプリンターで作成できるため、多くの研究機関で直ちに導入することができます。

また、この手法を用いることで、これまで観測手法が存在しなかった小さな分子ユニットがどのように配列しているかについての情報を取得することができるようになるため、有機デバイスや触媒の高効率化への貢献や、実現が期待されている分子デバイス（注7）の開発に貢献することで、夢の超高集積デバイスである分子エレクトロニクスや分子スピントロニクスの実現へ大きな助力となります。

非常に簡便に分子の向きを決定できる本手法は、構造決定手法として有用なだけでなく、様々な応用展開が想定されます。測定ホルダーを3Dプリンターで自作できることから、温度や湿度をダイナミックに制御した装置や微小な化学反応システムと融合させることなどが可能となり、様々なデバイスの実際の駆動環境における劣化機構の解明等の産業上有用な利用場面が想定されます。また、基礎科学的にも化学反応中の分子の向きや数の変化などの追跡において威力を発揮します。このように、高い汎用性を特徴とする本手法は、材料科学の多くの場面で有用かつ標準的な解析手法として広く普及することが大いに期待されます。

<発表雑誌>

本研究成果は、日本時間2021年6月18日（金）17時（<英国時間>2021年6月18日（金）9時）に、英国の英国王立化学会が刊行する学術論文誌「Chemical Science」誌のオンライン速報版で公開されます。

<雑誌名>

Chemical Science

<論文タイトル>

Infrared Crystallography for Framework and Linker Orientation in Metal-Organic Framework Films

<著者>

Bettina Baumgartner, Ken Ikigaki, Kenji Okada, Masahide Takahashi

<DOI番号>

10.1039/D1SC02370E

<SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs17（持続可能な開発目標）の達成に貢献をしています。

本研究は SDGs17 のうち、「7：エネルギーをみんなにそしてクリーンに」と「9：産業と技術革新の基盤をつくろう」に貢献しています。



<研究助成資金等>

本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）（JPMJPR19I3）、科学研究費助成事業（科研費）若手研究（19K15292）、基盤研究 A（20H00401）、日本学術振興会外国人研究者招へい事業（PE20025）、泉科学技術振興財団 研究助成、北海道大学触媒科学研究所 共同利用・共同研究事業からの支援を受けて行われました。

<用語解説>

（注1） 偏光赤外光

光には波の性質があり交流電場・磁場を生じる。太陽光や照明器具から発する光は交流電場成分の振動の向きがランダムである。電場振動の振動方向がそろった光を「偏光」と言い、赤外光の波長の偏光を偏光赤外光と称する。

（注2） 有機-無機ハイブリッド薄膜

有機分子と無機物質から構成される薄膜を有機-無機ハイブリッド薄膜という。有機分子の高い機能性と無機物質の信頼性を共有する高機能性材料として注目されている。

（注3） 超高集積デバイス

情報処理デバイスの処理能力は集積度に比例するとされており、既存デバイスの集積度を大きく凌駕するデバイスを超高集積デバイスと呼称する。未来のハイテクデバイスの心臓部として盛んに研究が進められている。

（注4） 構造情報

物質の結晶構造や配向性（どのような方位に結晶が集積しているかの情報）のことを総称して構造情報という。機能性デバイスの機能発現や向上に寄与する重要な情報である。

（注5） 共鳴吸収

電氣的にプラスとマイナスが空間的に分かれて存在している状態や磁石の N 極と S 極のように、二つの状態が一定の距離を隔てて存在している状態を双極子という。双極子内では、二つの状態がバネ（実際は化学結合や電氣的あるいは磁氣的な引力や斥力）でつながれていると考えられており、バネの共鳴周波数に対応する電磁波が照射されると、電磁波が吸収される現象を共鳴吸収という。

(注6) 配向金属有機構造体薄膜

金属有機構造体とは金属イオンと有機分子から形成される結晶性の化合物で、分子サイズの微細な孔を有する材料群の呼称である。微細な孔を利用して、化学反応を加速する触媒やCO₂等の環境有害物質を固定するための媒質としての利用が期待されているが、近年では微細な孔に機能性ナノ物質を挿入することによる電子物性や光物性が開拓されつつあり、次世代機能性材料の有力候補の一つとして注目されている。今回の成果を報告した研究グループでは、金属有機構造体の結晶成長方向を制御する技術を2017年に確立しており、配向金属有機構造体薄膜として報告し、ユニークな電子機能性や光機能性を開拓している。

(注7) 分子デバイス

一つの分子が一つのデバイスとして機能する微小なデバイスの呼称である。様々な機能性を有する分子デバイスを連結することで、分子サイズのごく微小なデバイスやロボット等を実現できるテクノロジーとして研究が進められている。デバイスサイズが分子レベルと非常に小さいことから集積度を高めることで超高集積デバイスの本命とされている。

<参考 URL 等>

大面積でナノサイズの穴が全て同じ方向を向いた多孔質 MOF 薄膜の合成に、世界で初めて成功（大阪府立大学 Web サイト）

<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20161202/>

大阪府立大学大学院 工学研究科 物質・化学系専攻 マテリアル工学分野 ナノテク基盤材料研究グループ Web サイト

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/lmnt/>

【研究内容に関するお問合せ】

大阪府立大学大学院 工学研究科

教授 高橋 雅英（たかはし まさひで）

TEL：072-254-9309

E-mail：[masa \[at\] mtr.osakafu-u.ac.jp](mailto:masa@mtr.osakafu-u.ac.jp)

[at] の部分を@と差し替えてください。

【ご取材に関するお問合せ】

大阪府立大学 広報課

担当：荒岸 奈緒子（あらぎし なおこ）

TEL：072-254-9103

E-mail：[opu-koho \[at\] ao.osakafu-u.ac.jp](mailto:opu-koho@ao.osakafu-u.ac.jp)

[at] の部分を@と差し替えてください。