



2022年8月5日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学
学校法人関西学院大学
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

お椀型多面体マイクロ単結晶の均一かつ精密な成長制御に成功

雪やビスマス結晶のように、結晶には凹多面体形状で特徴づけられる「骸晶 (がいしょう)」と呼ばれる一群が存在します。急速な結晶成長プロセスで形成される骸晶は、従来の緩やかな成長プロセスでは表出し得ない結晶面や複雑な形状を有しています。骸晶形成の精密な制御ができれば、結晶材料に潜在する新たな機能の発掘が期待できます。しかし、骸晶はその急速な結晶成長様式のために、形状や大きさ、配向性をそろえることは困難です。

本研究では、面キラリティをもつ共役系有機分子を基板表面で自己組織化させることにより、同一形状で均一サイズ、かつ一軸配向したお椀型多面体マイクロ単結晶(骸晶)の作製に成功しました。このお椀型マイクロ結晶は、基板表面にわずか10秒程度で一斉に形成します。また、溶液濃度の調整やキラリティの選択により、より複雑で精緻なお椀型多面体形状の結晶を形成することができ、得られた凹多面体マイクロ結晶は、実際に溶液を保持する微小な器として機能します。さらには、多環式芳香族炭化水素を模した結晶の敷き詰め構造の形成も可能です。

本研究成果は、分子の自己組織化により凹多面体マイクロ骸晶の形成を基板上で均一かつ精密に制御した先駆的な例であり、特に有機マイクロフォトンクス応用に向けた汎用性の高い有機マイクロ結晶形成戦略を提供します。

研究代表者

筑波大学数理物質系

山本 洋平 教授

山岸 洋 助教

関西学院大学生命環境学部

森崎 泰弘 教授



研究の背景

結晶工学は半導体産業や機能材料開発における基盤であり、幅広い分野にわたって精密な結晶成長の制御に関する研究が行われています。一般に、結晶材料は緩やかな成長プロセスを経て制御され、多くの場合、凸多面体形状の外形が形成します。一方で、急速な成長プロセスを経た場合、結晶は時に凹んだ面で囲まれた凹多面体形状（お椀型）の「骸晶（がいしょう）」を形成します。骸晶は、結晶の対称性を反映しつつ稜や頂点が発達した凹多面体の外形で特徴付けられ、ビスマスのように壁面が発達したものはホッパー結晶、雪のように頂点が発達したものはデンドライト結晶に分類されます。骸晶は、従来の緩やかな成長プロセスでは表出し得ない結晶面や複雑な形状をもつため、骸晶形成の精密な制御ができれば、結晶材料に潜在する新たな機能の発掘が期待できます。しかしながら、骸晶はその急速な成長プロセスにより、得られる形状やサイズ、配向の均一な制御が困難であり、結晶工学における大きな課題となっています。

研究内容と成果

本研究グループは、今回、面キラリティ^{注1)}をもつ4置換[2.2]パラシクロファン^{注2)}を骨格とする π 共役分子^{注3)} ((S)-CP₄、図1A)の基板表面での結晶成長について詳細に検討しました。その結果、(S)-CP₄の過飽和溶液^{注4)}を石英基板上に滴下し、急速に溶媒を揮発させることで、形状、サイズ、配向が均一にそろったマイクロ結晶が形成することを見いだしました。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) でこの結晶を観察すると、基板表面には逆六角錐かつ中心に凹面を形成したお椀型のマイクロ構造体が無数に形成しており、それらは基板に対して垂直な方向へ一律に直立（一軸配向）していました（図1B）。このお椀型マイクロ構造体1粒子の単結晶X線構造解析を行ったところ、明瞭な6回対称の回折スポットが観察され、このお椀型マイクロ構造体は空間群^{注5)}P6₅に帰属される(S)-CP₄の単結晶^{注6)}の骸晶であることが明らかになりました（図1C, D）。また、マイクロ結晶が形成した基板の粉末X線回折パターン (Powder X-ray Diffraction Pattern, PXRD) において、 $2\theta = 27.5^\circ$ (面間距離 $d = 3.2 \text{ \AA}$) にのみ強い回折ピークが観測されました（図1E）。このピークは単結晶構造の面指数(0012)からの回折に対応し、基板上に形成したほぼ全てのお椀型マイクロ結晶が結晶格子 c 軸を基板に対し垂直に配向していることを意味しています。

得られたお椀型マイクロ結晶は骸晶であるにも関わらず、基板上的広い範囲においてサイズの均一性が極めて高いことが確認されました（図1F）。このような結晶成長プロセスの詳細を把握するため、蛍光顕微鏡下で(S)-CP₄の結晶成長を追跡しました。その結果、過飽和溶液の滴下から核生成、成長、停止の一連の過程が、サイズの均一性を保ちながら、わずか10秒程度で進行している様子が観察されました（図2A, B）。また、成長途中における構造体のSEM観察と溶液の蛍光強度の経時変化を解析し、お椀型マイクロ結晶は、六角プレートの成長、頂点の優位的成長、そして側面の充填成長という基板上的溶液過飽和度の変化に依存した階層的な成長様式の変遷を経て構築されていることを明らかにしました（図3A, B）。この形成メカニズムに基づき、溶液の過飽和度の依存性を利用した形状制御や面キラリティの依存性を利用した連続的なお椀結晶成長など、より精緻な骸晶の形状制御にも成功しました（図3C, D）。

加えて、(S)-CP₄の類似分子を含む他の共役分子を用いて系統的な対照実験を行い、①急速な過飽和濃度の上昇に伴い分子が急速に消費された結果起きるごく短時間の核形成、ならびに、②基板上に特定の結晶面が接地することで一律な過飽和度と配向性が担保された均一な結晶成長プロセス、という2つの重要な要素を抽出し、骸晶の結晶形状制御における普遍的な知見を確立しました（図4A, B）。

さらに、お椀型の形状を利用し、微小体積の液体を保つ器としての機能についても検討しました。モデル実験として、お椀型結晶内部において、紫外線照射により固体 (*trans*) と液体 (*cis*) の相転移を示す

アゾベンゼン誘導体の光異性化反応^{注7)}を行った結果、液化した誘導体がお椀内であふれることなく反応が進行することを確認しました (図 5A)。この他にも、加熱による共役ポリマーマイクロ球体の融解や、水蒸気曝露による水溶性ポリマーの溶解に対しても、それらを保持する器として利用可能であることを実証しました (図 5B, C)。また、この単分散性の高い幾何形状により、基板上で多環芳香族炭化水素^{注8)}を模した結晶集積体が形成することを見いだしました (図 6)。

今後の展開

本研究は、分子の自己組織化により凹多面体マイクロ結晶の形成を基板表面で均一かつ精密に制御した点で先駆的であり、この6回対称の幾何形状 (トポロジー) を利用した光機能発現の可能性がります。今後、核生成を制御した結晶の二次元配列制御、結晶空間群に着目した結晶の三次元構造制御、キラリティに由来する光学特性の発現など、フォトンクス、エレクトロニクス、触媒などへの波及が期待されます。

参考図

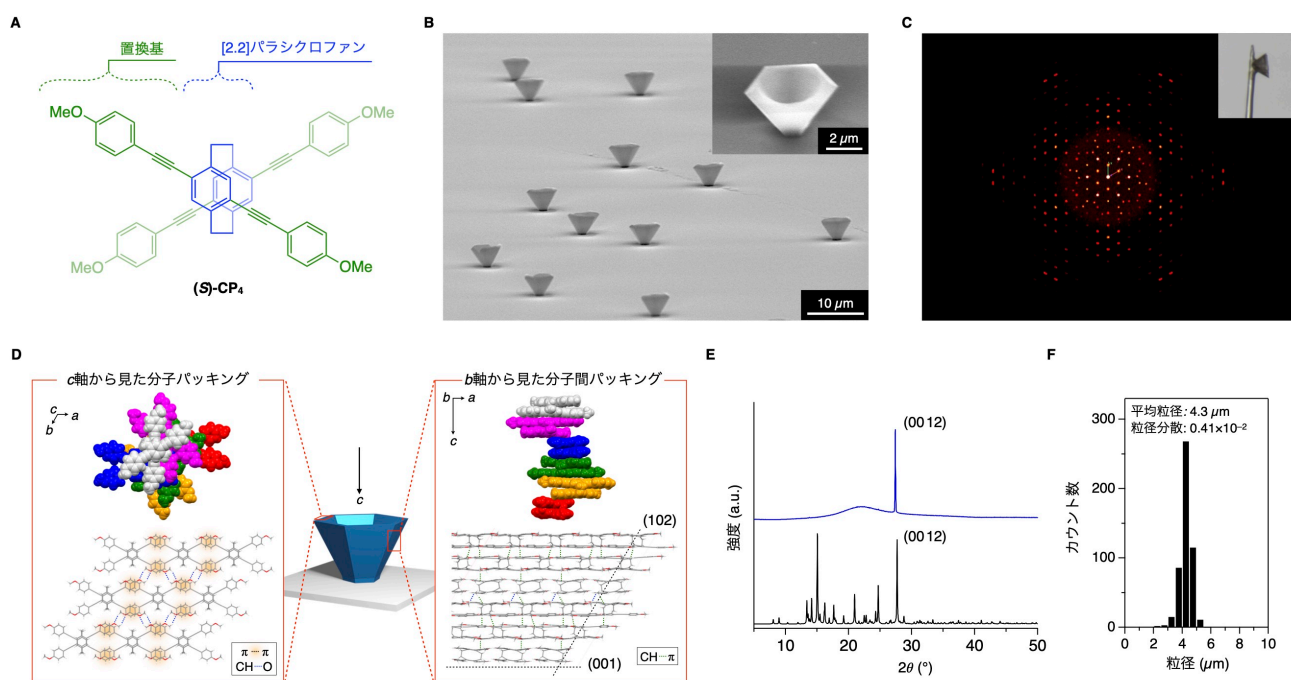


図1 (A) 本研究で用いた面キラル π 共役分子の(S)-CP₄の分子構造。(B) 基板上に形成した(S)-CP₄のお椀型マイクロ結晶のSEM写真。(C) お椀型マイクロ結晶1粒子からのX線回折逆格子スポット。(D) お椀型マイクロ結晶内部の分子パッキングの模式図。(E) 基板上に形成したお椀型マイクロ結晶のPXRDパターン(上)と単結晶構造から予測される粉末パターン(下)。(F) 基板上に形成したお椀型マイクロ結晶の粒径の分布。

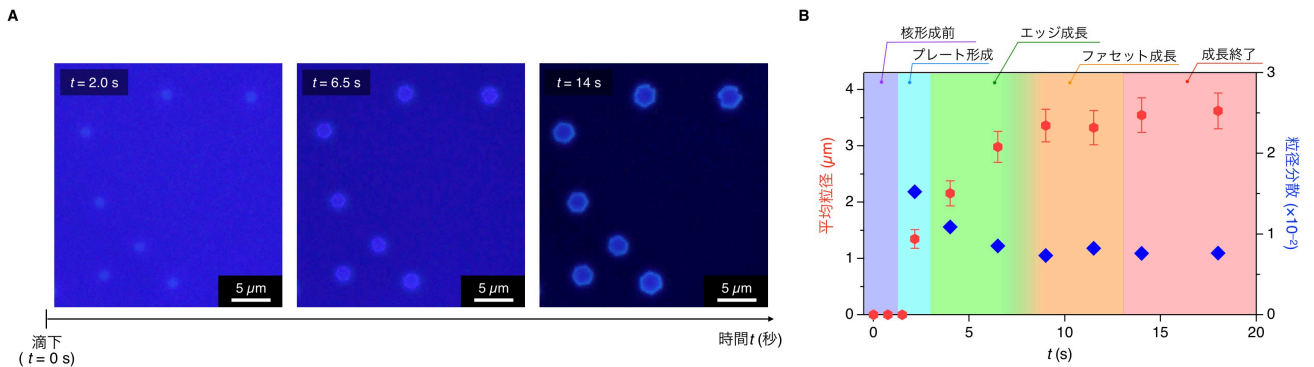


図2 (A) 結晶成長プロセス観察の蛍光顕微鏡像。(B) 結晶成長プロセスにおける平均粒径(赤プロット)と粒径分散度(青プロット)の時間変化。

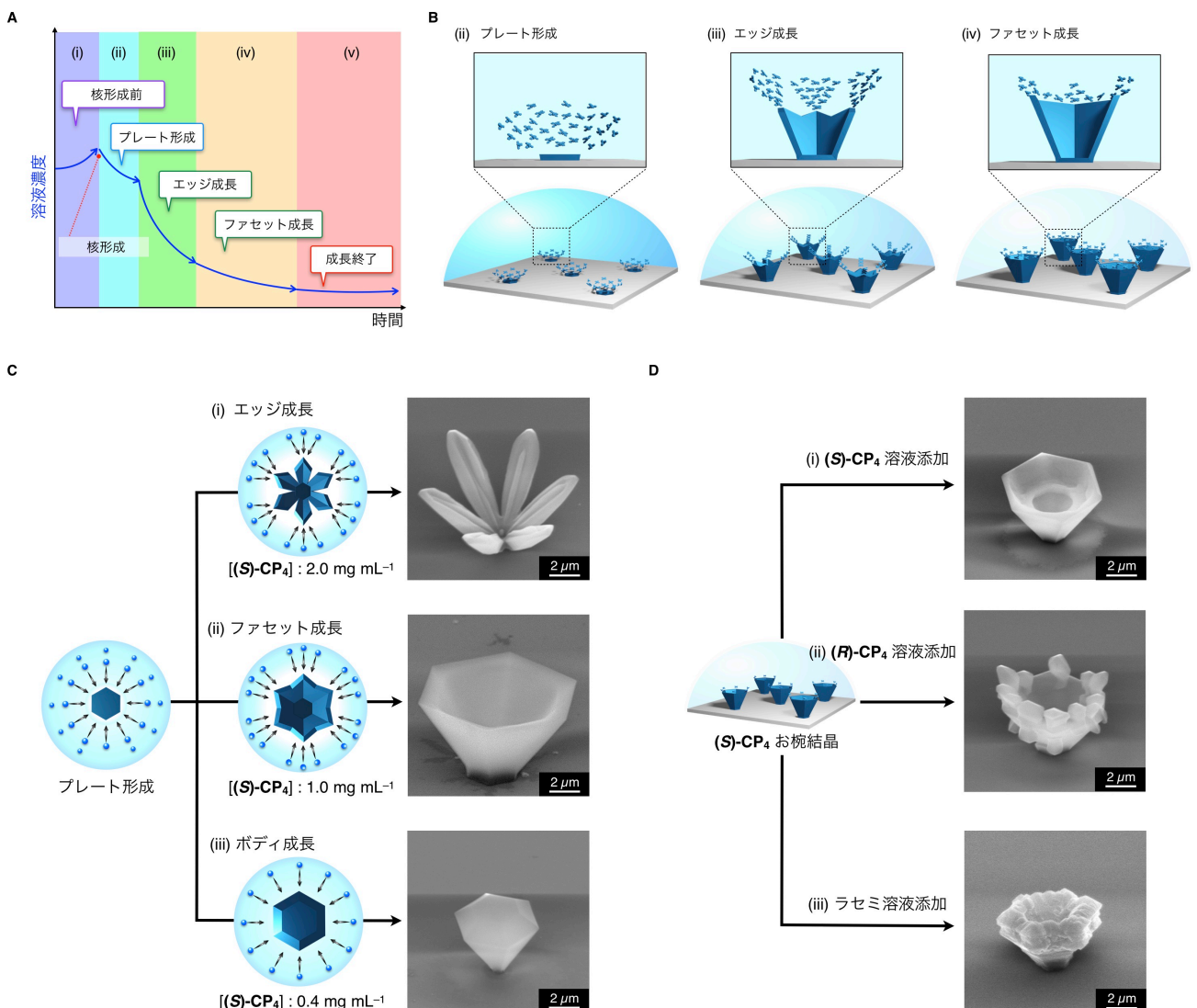


図3 (A) お椀型マイクロ結晶成長における成長様式の時間変化の模式図。(B) 図A(ii)における六角プレート形成、(iii)におけるエッジ(頂点)成長、(iv)におけるファセット(面)成長に対応する模式図。(C) 異なる初期濃度の調整によるマイクロ結晶の形状制御とそのSEM写真。(D) キラル選択的な階層的結晶成長のSEM写真。

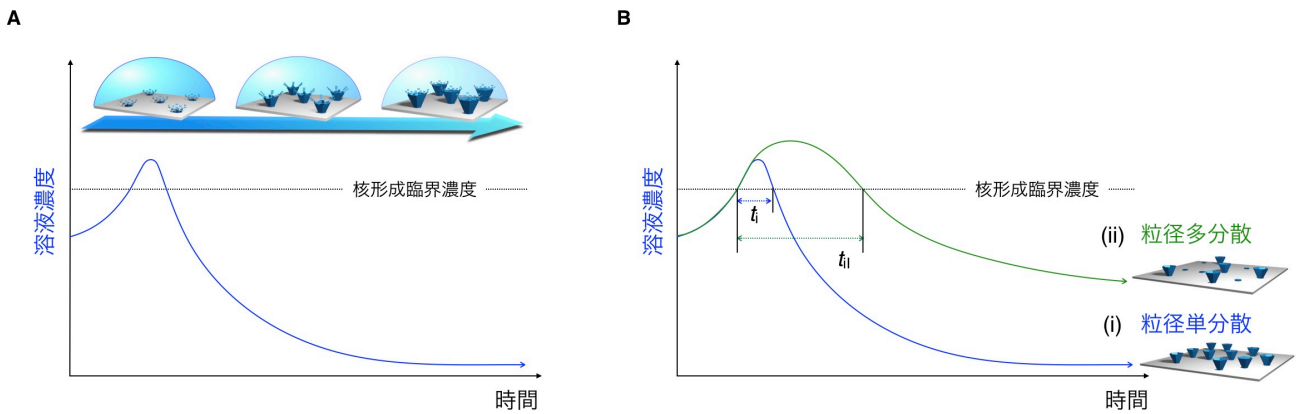


図4 共役分子からなる均一な骸晶形成に重要な、(A) 基板上で進行する一連の結晶成長プロセス、ならびに、(B) 急速な分子の消費にともなう核形成時間の抑制に関する模式図。

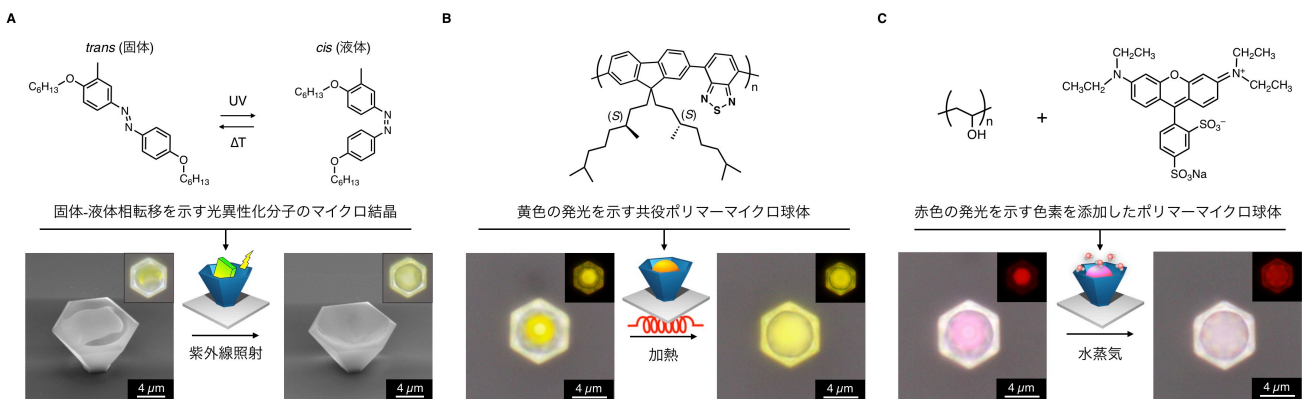


図5 お椀型マイクロ結晶の空孔部における、(A) 固体-液体相転移を示す光異性化反応分子結晶の紫外線照射前後の SEM および光学顕微鏡写真、(B) 共役ポリマーマイクロ球体の加熱による熱融解前後の光学および蛍光顕微鏡写真、(C) 水溶性ポリマーマイクロ球体の水蒸気の曝露による融解の光学および蛍光顕微鏡写真。

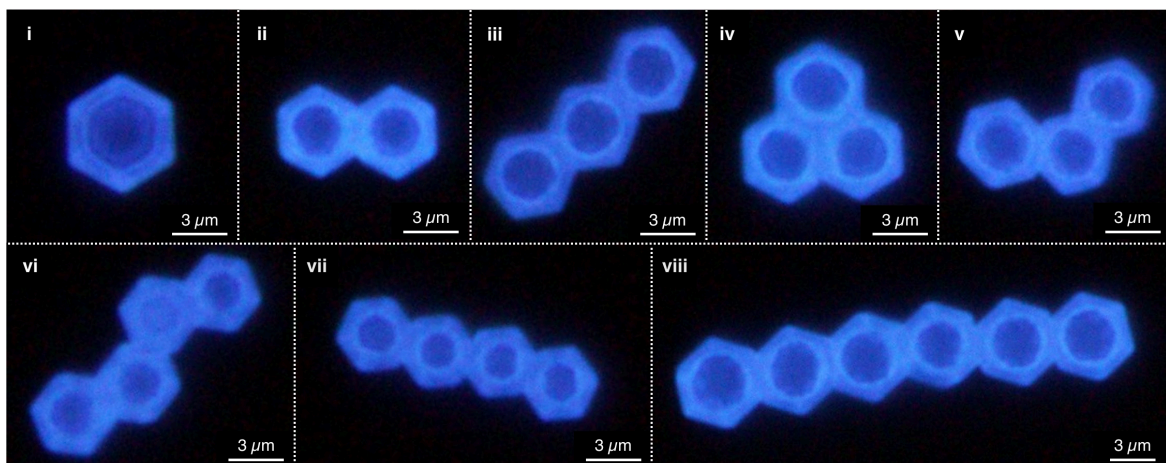


図6 多環芳香族炭化水素を模したお椀型マイクロ結晶集積体の蛍光顕微鏡画像。それぞれ(i)ベンゼン、(ii)ナフタレン、(iii)アントラセン、(iv)フェナレン、(v)フェナントレン、(vi)クリセン、(vii)テトラセン、(viii)ヘキサセンに対応する。

用語解説

注1) 面キラリティ

鏡に映った像と元の像を重ね合わせることができないキラルな性質のうち、特に分子の表面と裏面の化学構造の違い（表面と裏面が区別できること）によって生じるキラリティ。

注2) 4置換[2.2]パラシクロファン

ベンゼン環2枚が単結合を介して架橋された[2.2]パラシクロファンを中心骨格とし、4、7、12、15位の4箇所に置換基をもつ分子構造。面キラリティを持つ。

注3) π 共役分子

π 電子系を有する有機分子。発光特性や電荷輸送特性を発現する。

注4) 過飽和溶液

溶質が溶媒に溶解する飽和濃度よりも高い濃度で溶解した溶液。

注5) 空間群

結晶において原子または分子の配列の対称性を記述するのに用いられる群。

注6) 単結晶

結晶1粒子のどの位置をとっても結晶軸の方向が変わらない結晶。

注7) 光異性化反応

光の吸収によって分子内部の化学構造が変化する反応。2個のベンゼン環が窒素間二重結合を介して結合したアゾベンゼン骨格は代表的な光異性化分子であり、光の吸収によりシス-トランス異性化反応が可逆的に進行する。

注8) 多環芳香族炭化水素

2つ以上のベンゼン環が縮合した化合物の総称。

研究資金

本研究は、科学技術振興機構 CREST「自己組織化トポロジカル有機マイクロ共振器の開発」（研究代表者：山本洋平(JPMJCR20T4)）、ACT-X「細胞トラッキングのための生体適合性レーザー発振子の開発」（研究者：山岸洋(JPMJAX201J)）、日本学術振興会 科研費補助金 基盤研究 A「光機能性ポリマー球体の高次連結による光学メタマテリアルの開発」（研究代表者：山本洋平(JP16H02081)）、新学術領域研究 π 造形科学「様々な励起プロセスを介した π 電子球体への発光閉じ込めと共鳴発光の変調」（研究代表者：山本洋平(JP17H05142)）、特別研究員奨励費「自己集合化 π 共役ポリマー球体を利用した電界発光 WGM 光共振器の開発」（研究代表者：大木理(JP19J20398)）などによる支援を受けて行われました。

掲載論文

【題名】 Synchronous assembly of chiral skeletal single-crystalline microvessels
(お椀型キララルマイクロ骸晶の一斉形成)

【著者名】 Osamu Oki,¹ Hiroshi Yamagishi,^{1*} Yasuhiro Morisaki,² Ryo Inoue,² Kana Ogawa,² Nanami Miki,² Yasuo Norikane,³ Hiroyasu Sato,⁴ and Yohei Yamamoto^{*1}

1. Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Science, University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573, Japan
2. Department of Applied Chemistry for Environment, School of Biological and Environmental Sciences, Kwansai Gakuin University, 2-1 Gakuen, Sanda, Hyogo 669-1337, Japan

3. Research Institute for Advanced Electronics and Photonics, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

4. Rigaku Corporation, 12-9-3 Matsubara, Akishima, Tokyo 196-8666, Japan

【掲載誌】 Science

【掲載日】 2022年8月5日

【DOI】 10.1126/science.abm9596

問合わせ先

【研究に関すること】

山本 洋平 (やまもと ようへい)

筑波大学 数理物質系 教授

URL: https://www.ims.tsukuba.ac.jp/~yamamoto_lab/

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp

関西学院 広報室

TEL: 0798-54-6017

E-mail: kg-koho@kwansei.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL : 03-5214-8404 FAX : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp

【JST事業に関すること】

嶋林 ゆう子 (しまばやし ゆうこ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

TEL: 03-3512-3531 FAX: 03-3222-2066

E-mail: crest@jst.go.jp