

令和 2 年 4 月 27 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K19085

研究課題名(和文) 振動励起による自己集合マニピュレーション

研究課題名(英文) Manipulation of Self-Assembly by Vibrational Excitation

研究代表者

平井 健二 (Hirai, Kenji)

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：10754400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：亜鉛イオンと2-メチルイミダゾールを含む水溶液を、光共振器の中に導入した状態で、溶液を静置すると、自己集合が進みZIF-8の結晶が得られた。一方、光共振器を用いずに同様の水溶液を静置すると、ZIF-LとZIF-8の混合物が得られる。光共振器中で結晶化を行うことで、ZIF-8が選択的に生成することが明らかとなった。ZIF-LとZIF-8は同一の構成要素から組み上がる多孔性配位高分子(MOF)であるが、配位構造が異なる結晶疑似多形である。振動強結合により、MOFの選択的な結晶化が可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

同一の構成要素から複数の結晶構造が得られることを結晶多形という。例えば、抗炎症薬であるインドメタシンは結晶多形であり、3種類の結晶構造が存在するが、結晶構造の違いによって薬効が変化する。結晶多形を制御することは重要な課題である。本研究では、光共振器中で結晶化を行うことで、結晶多形のうち選択的に片方の結晶構造を得る方法を開発した。本手法は材料合成や創薬における新たな結晶化方法となることが期待される。

研究成果の概要(英文)：Vibrational strong coupling (VSC) has recently emerged as a novel method for modulating molecular and material properties. It was recently reported that VSC of solvent molecules influences the kinetics of chemical reactions. This suggests that VSC can be used to control other solution-based processes such as crystallization from solution, though they have not been explored yet. As a model system, we investigate the effect of VSC of solvent molecules in crystallization of metal-organic frameworks, namely pseudopolymorphism between ZIF-8 and ZIF-L. ZIF-8 was selectively obtained under VSC of the OH stretching vibration in water, whereas mixtures of ZIF-8 and ZIF-L were obtained without VSC. This work demonstrates that tuning the quantum electromagnetic environment of solutions can bias molecular self-assembly leading to macroscopic material outcomes.

研究分野：錯体化学

キーワード：配位高分子 自己集合 振動強結合 光共振器

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

原子・分子が互いに結合を形成しながら、自発的に規則的な集合構造を組み上げる。自己集合と呼ばれるこの現象は、高分子ミセル、多孔性配位高分子 (MOF または PCP) などの材料合成から、反応物の精製に於ける再結晶化など、あらゆる分野で用いられている。自己集合の化学平衡に関する理論は存在するが、実際に目的化合物を得るためには膨大な実験が必要となる。

自己集合によって望みの高次構造体を得るために、様々な方法が検討されてきたが、その多くは以下2つのどちらかに分類できる: (i) 構成要素 (原子、分子、粒子) を設計・選択, (ii) 反応の初期条件 (濃度、温度、pH など) を最適化。 (i) では、構成要素間の結合の様式、 (ii) では構成要素が遭遇する確率などの反応環境を調整する。溶液調整後は、自己集合によって構成要素が安定な構造体へと集積するのを待つのみであり、望みの構造体を得られることを漠然と期待することになる。これらの条件探索にも自動合成機械やコンピュータ予測が導入されており、この過程には多大な労力が必要である。そのため、自己集合を制御する方法の開発は、分子科学における大きな目標となっている。

また、光ピンセット、光渦などの光を利用した分子濃縮、配向を制御する方法も注目を集めている。これらの方法は分極と電場による配列、濃縮を利用している。光によって分子を濃縮することによって結晶化を誘起する方法も報告されているが、官能基ごとの精密な操作は依然として難しい。本提案では、光共振器を用いた分子振動と共振器モードの相互作用を利用して官能基レベルで自己集合を制御する方法の開発を目指した。

2. 研究の目的

本研究課題では、溶媒分子の振動強結合を利用した、MOF の結晶化の制御を目的とする。同一の構成要素から複数種の MOF が生成する (結晶多形) 条件で、振動強結合による結晶化の制御が可能かを検討する。これにより光化学をベースとした結晶化制御法の確立を目指す。

3. 研究の方法

光を照射していない空間でも電磁場のゆらぎがある。このような量子ゆらぎ (真空場のゆらぎ) も原子・分子と相互作用をする。2枚の反射ミラーが向かい合った光共振器の中では、真空場と分子を強く相互作用させることが可能となる。

光共振器の中では、ミラー間の距離と波の節の位置が一致する光は定在波として存在する。光共振器中の定在波の準位 (共振器モード) と分子振動の準位が一致すると、共振器モードと分子振動が強く相互作用し、振動強結合と呼ばれる状態になる。振動強結合の状態では、共振器モードと分子振動の混成状態 (振動ポラリトン) が形成され、分子の性質が変化することが報告されている。

本研究では、光共振器中で水溶液を用いた ZIF-L と ZIF-8 の結晶化を行う。溶媒分子である水分子の OH 伸縮振動を光共振器中で振動強結合させることで、水和特性を変化させる。ZIF-L と ZIF-8 は同一の構成要素から組み上がるが、配位構造が異なる結晶疑似多形である。水分子を振動強結合状態にすることで、ZIF-L と ZIF-8 の選択的結晶化を試みる。

4. 研究成果

(1) 光共振器の製作

中赤外光に透明なセレン化亜鉛板の上に、金を 10nm スパッタリングし、反射面を作製した。金の上には polydimethylsiloxane (PDMS) をスピンコートし、結晶化溶液が反射面の金に接触しないように被覆した。これを1枚の反射ミラーとして、向かい合った反射ミラーの間にスペーサーとして Kapton フィルムを挟んだ。この反射ミラー間の隙間に結晶化溶液を導入することで、反射ミラーで液体を挟む構成とした。向かい合ったミラーは金属の治具の中に挿入し、4本のネジで金属治具を締めることによって、ミラー間距離を調整し、共振波数を操作できる仕様とした。反射ミラーの間に溶液を導入した後、中赤外領域のプロープ光をミラーに垂直に入射し、2枚の反射ミラーを透過した光を分光器で観測することで、振動強結合を確認した。

(2) 振動強結合の観測

亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾール (Hmeim) を含む水溶液を、光共振器の中に導入した後、赤外吸収スペクトルの測定を行った。溶媒である水分子の OH 伸縮振動と共振器モードの準位が一致した時に、OH 伸縮振動が強結合状態となり、エネルギー準位の分裂 (ラビ分裂) が観測された。水の OH 伸縮振動は 3350 cm^{-1} 付近に吸収極大を有する。OH 伸縮振動と共振器モードが一致した時、振動強結合が起こり、上枝ポラリトンと下枝ポラリトンのラビ分裂が観測された。また、上枝・下枝ポラリトンの反交差性も確認しており、OH 伸縮振動が振動強結合状態にあることが明らかとなった。

この状態で、溶液を静置すると、自己集合が進み ZIF-8 ($[\text{Zn}(\text{meim})_2]_n$) の結晶が得られた。一方、光共振器を用いずに同様の水溶液を静置すると、ZIF-L ($[\text{Zn}(\text{meim})_2(\text{Hmeim})]_n$) と ZIF-8 の混合物が得られる。このことから、光共振器中で結晶化を行うことで、ZIF-8 が選択的に生成す

ることが示唆された。

金をスパッタリングしていないセレン化亜鉛板は反射ミラーとして機能しない。このセレン化亜鉛板を用いたセルでは、ZIF-L と ZIF-8 の混合物が得られた。このことから、閉鎖空間で結晶化を行っても選択性には影響しないことが明らかとなった。また、光共振器として機能しない 1 枚の反射ミラーの上で結晶化を行った場合においても、ZIF-L と ZIF-8 の混合物が得られた。このことから反射ミラーの表面の影響ではなく、光共振器中での OH 伸縮振動の振動強結合が選択的な結晶化に影響していることが示唆された。ZIF-L と ZIF-8 は同一の構成要素から組み上がる MOF であるが、配位構造が異なる結晶疑似多形である。振動強結合により、MOF の選択的な結晶化が可能であることが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hirai Kenji, Takeda Rie, Hutchison James A., Uji i Hiroshi	4. 巻 59
2. 論文標題 Modulation of Prins Cyclization by Vibrational Strong Coupling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 5370 ~ 5373
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ange.201915632	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Coordination Polymers Boost Nano- and Micro-Fabrication
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平井健二
2. 発表標題 共振器の化学：反応制御～自己集合
3. 学会等名 京都大学化学研究所・光ナノ量子物性科学セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村杉拓、平井健二、猪瀬朋子、雲林院宏
2. 発表標題 金属ナノワイヤーのMOF被覆によるサイズ選択的表面増強ラマン散乱
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Taku Murasugi, Kenji Hirai, Tomoko Inose, Hiroshi Uji-i
2. 発表標題 Size-selective surface-enhanced Raman scattering by MOF coating of metal nanowires
3. 学会等名 The 20th RIES-HOKUDAI International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenji Hirai
2. 発表標題 Vacuum Rabi Splitting in Molecular Chemistry: Modulation of Organic Reactions and Selective Crystallization of Metal-Organic Frameworks
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020) (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平井健二、石川紘人、James A. Hutchison、雲林院宏
2. 発表標題 共振器ポラリトンを利用した多孔性配位高分子の選択的合成
3. 学会等名 第67回応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 平井健二	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社技術情報会	5. 総ページ数 639
3. 書名 P C P / M O F および各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----