

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月8日現在

機関番号：82118

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2014～2018

課題番号：26102014

研究課題名(和文)放射光X線を用いた造形システムの構造物性

研究課題名(英文)X-ray Structural Analysis of pai-Figuration Sysystems by Synchrotron Radiation

研究代表者

足立 伸一(Adachi, Shin-ichi)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授

研究者番号：60260220

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,500,000円

研究成果の概要(和文)：我々の研究グループは、電子系からなる分子集合体の精密構造解析、外場下構造解析、時分割回折実験を通じて、その物性の発現機構を構造的見地から明らかにすることを目的とした。本新学術領域内外の研究グループと広く連携し、対象となる物質群の原子スケールの構造を放射光X線を用いて計測することにより、その静的・動的な特性の評価を行なった。その結果、トリフェニレン誘導体の自己集合体、自発的に折り畳まれるポリマー材料といった新規有機材料について、構造的見地からその物性の発現機構を解釈することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

多様な機能を発現する系分子は、基礎化学はもとより、物質科学から生命科学に至る広い分野において、極めて重要な役割を果たしてきた。白川らによる導電性高分子の発見や、それに続く有機電子デバイスへの応用は、その最たる例である。このような系分子が、単独もしくは集合体としてユニークな機能を発現する仕組みを理解するためには、原子レベルでの構造およびその動的な性質を知ることが不可欠となるのは言うまでもない。本研究課題では、放射光X線を用いて新規有機材料の原子レベルの構造を解析し、構造的見地からその機能発現機構の理解を進め、新たな機能を有する系有機材料開発への指針を示したことに意義がある。

研究成果の概要(英文)：Our research group aimed to clarify the origin of functional properties of π -Electronic molecules based on various X-ray analysis methods such as high-resolution X-ray structural determination, X-ray measurements under external stimuli, and time-resolved dynamics study. Collaborating with external groups, we have evaluated lots of organic materials with X-rays. As a result, studies of chiral crystal-like droplets displaying unidirectional rotational sliding and self-folding of supramolecular polymers into bioinspired topology, etc. were successfully reported as peer-reviewed articles.

研究分野：物理化学

キーワード：放射光X線 精密構造解析 外場下構造解析 時間分解構造解析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子・光物性、磁性などの根源となる 電子をもつ分子は、基礎化学はもとより、物質科学から生命科学に至る広い分野において、極めて重要な役割を果たしてきた。最近では、電子系物質に関する研究から、有機エレクトロニクスというイノベーションが起こった。その源流は1950年代の赤松・井口・松永らによる有機半導体の発見にあり、その後、白川らによる導電性高分子の発見など、数々の革新的研究を経て、1980年代に有機デバイスが初めて誕生した。それから約30年経った今、電子系科学は次なるステージに立つべき時を迎えている。

2. 研究の目的

本研究グループは、造形システムにおける分子集合体の精密構造解析、外場下構造解析、時分割回折実験を通じて、その物性の発現機構を構造的見地から明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究グループは、これまでに、放射光 X 線を用いて外場下の構造解析・構造変調の観測や、時間分解測定による構造の時間発展の観測を行ってきた実績があり、これらの手法を駆使し、本領域で新たに作り出される造形システムの構造解析を進めた。

4. 研究成果

放射光 X 線を用いた計測手法を駆使して、本領域内の A01、A02 班、および領域外の共同研究等で開発された造形システムの物質群を計測し、その動的な特性評価を行なった。主な研究成果は、以下の通りである。

- (1) X 線回折法により、トリフェニレン誘導体の自己集合体における特異な三次元周期構造を明らかにした。(福島グループとの共同研究)
Nature Materials (2019) DOI:10.1038/s41563-018-0270-7
- (2) X 線小角散乱法により、自発的に折り畳まれるポリマー材料の構造変化の過程を明らかにした。(矢貝グループとの共同研究)
Science Advances (2018) DOI:10.1126/sciadv.aat8466
- (3) 時間分解 X 線溶液散乱法により、分子間の化学結合がフェムト秒オーダーで生成する過程を世界で初めて観測した。
Nature (2015) DOI:10.1038/nature14163

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 18 件)

T. Kajitani, K. Motokawa, A. Kosaka, Y. Shoji, R. Haruki, D. Hashizume, T. Hikima, M. Takata, K. Yazawa, K. Morishima, M. Shibayama, and T. Fukushima, "Chiral crystal-like droplets displaying unidirectional rotational sliding", Nature Mat., 18, 266 (2019) 10.1038/s41563-018-0270-7.

D. D. Prabhu, K. Aratsu, Y. Kitamoto, H. Ouchi, T. Ohba, M. J. Hollamby, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi, and S. Yagai, "Self-folding of supramolecular polymers into bioinspired topology", Sci. Adv. 4, eaat8466 (2018) 10.1126/sciadv.aat8466.

A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, and A. Kudo, "Preparation of Mo- and W-doped BiVO₄ fine particles prepared by an aqueous route for photocatalytic and photoelectrochemical O₂ evolution", J. Photochemistry and Photobiology. A, 353, 284 (2018). 10.1016/j.jphotochem.2017.11.025.

A. Takai, D. J. Freas, T. Suzuki, M. Sugimoto, J. Labuta, R. Haruki, R. Kumai, S. Adachi, H. Sakai, T. Hasobe, Y. Matsushita and M. Takeuchi, "The effect of a highly twisted C=C double bond on the electronic structures of 9,9'-bifluorenylidene derivatives in the ground and excited states", Org. Chem. Front., 4, 650-657 (2017). doi:10.1039/c7qo00125h.

B. Adhikari, Y. Yamada, M. Yamauchi, K. Wakita, X. Lin, K. Aratsu, T. Ohba, T. Karatsu, M. Hollamby, N. Shimizu, H. Takagi, R. Haruki, S. Adachi and S. Yagai "Light-induced unfolding and refolding of supramolecular polymer nanofibres", Nature Comm., 8, 15254 (2017). doi:10.1038/ncomms15254.

Yamauchi, M., Adhikari, B., Prabhu, D.D., Lin, X., Karatsu, T., Ohba, T., Shimizu, N., Takagi, H., Haruki, R., Adachi, S., Kajitani, T., Fukushima, T., Yagai, S.

"Supramolecular Polymerization of Supermacrocycles: Effect of Molecular Conformations on Kinetics and Morphology", *Chemistry - A European Journal*, 23, 5270-5280 (2017). doi:10.1002/chem.201605873.

Y. Uemura, D. Kido, A. Koide, Y. Wakisaka, Y. Niwa, S. Nozawa, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, M. Yabashi, K. Hatada, A. Iwase, A. Kudo, S. Takakusagi, T. Yokoyama, and K. Asakura "Capturing local structure modulations of photoexcited BiVO₄ by ultrafast transient XAFS", *Chem. Commun.*, 53, 7314-7317 (2017). doi:10.1039/C7CC02201H.

A. Nakada, S. Nishioka, J. J. M. Vequizo, K. Muraoka, T. Kanazawa, A. Yamakata, S. Nozawa, H. Kumagai, S. Adachi, O. Ishitani, and K. Maeda, "Solar-driven Z-scheme water splitting using tantalum/nitrogen co-doped rutile titania nanorod as an oxygen evolution photocatalyst", *J. Mater. Chem. A*, 5, 11710-11719 (2017). doi:10.1039/c6ta10541f.

S. Higashibayashi, P. Pandit, R. Haruki, S. Adachi, R. Kumai, "Redox-Dependent Transformation of a Hydrazinobuckybowl between Curved and Planar Geometries", *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 55, 10830-10834 (2016). doi:10.1002/anie.201605340.

K. Iwashina, A. Iwase, S. Nozawa, S. Adachi, A. Kudo, "Visible-Light-Responsive CuLi₁/3Ti₂/3O₂ Powders Prepared by a Molten CuCl Treatment of Li₂TiO₃ for Photocatalytic H₂ Evolution and Z Schematic Water Splitting", *Chem. Mater.*, 28, 4677 (2016) doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01557.

K. H. Kim, J. G. Kim, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, J. Kim, T. Sato, S. Nozawa, S. Adachi, H. Ihee, "Femtosecond X-ray solution scattering reveals that bond formation mechanism of a gold trimer complex is independent of excitation wavelength", *Struct. Dyn.* 3, 043209 (2016) doi: 10.1063/1.4948516.

Y. Uemura, D. Kido, Y. Wakisaka, H. Uehara, T. Ohba, Y. Niwa, S. Nozawa, T. Sato, K. Ichiyanagi, R. Fukaya, S. Adachi, T. Katayama, T. Togashi, S. Owada, K. Ogawa, M. Yabashi, K. Hatada, S. Takakusagi, T. Yokoyama, B. Ohtani, K. Asakura, "Dynamics of Photoelectrons and Structural Changes of Tungsten Trioxide Observed by Femtosecond Transient XAFS", *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 55, 1364-1367 (2016). doi: 10.1002/anie.201509252.

M. Hoshino, S. Adachi & S. Koshihara, "Crystal structure analysis of molecular dynamics using synchrotron X-rays", *CrystEngComm*, 17, 8786-8795 (2015). doi: 10.1039/C5CE01128K.

S. E. Canton, K. S. Kjær, G. Vanko, T. B. van Driel, S. Adachi, A. Bordage, C. Bressler, P. Chabera, M. Christensen, A. O. Dohn, A. Galler, W. Gawelda, D. Gosztola, K. Haldrup, T. Harlang, Y. Liu, K. B. Møller, Z. Németh, S. Nozawa, M. Pápai, T. Sato, T. Sato, K. Suarez-Alcantara, T. Togashi, K. Tono, J. Uhlig, D. A. Vithanage, K. Wärnmark, M. Yabashi, J. Zhang, V. Sundström & M. M. Nielsen, "Visualizing the non-equilibrium dynamics of photoinduced intramolecular electron transfer with femtosecond X-ray Pulses", *Nature Communications* 6, 6359 (2015). doi:10.1038/ncomms7359.

K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee & S. Adachi, "Direct observation of bond formation in solution with femtosecond X-ray scattering", *Nature*, 518, 385-389 (2015). doi:10.1038/nature14163.

K. Ichiyanagi, H. Sekiguchi, T. Sato, S. Nozawa, A. Tomita, M. Hoshino, S. Adachi and Y. C. Sasaki, "Cooling dynamics of self-assembled monolayer coating for integrated gold nanocrystals on a glass substrate", *J. Synchrotron Rad.* 22, 29-33

(2015). doi:10.1107/S1600577514019730.

M. Hoshino, E. Uchida, Y. Norikane, R. Azumi, S. Nozawa, A. Tomita, T. Sato, S. Adachi, and S. Koshihara, "Crystal Melting by Light: X-ray Crystal Structure Analysis of an Azo Crystal Showing Photoinduced Crystal-Melt Transition" J. Am. Chem. Soc., 136, 9158-9164 (2014). doi:10.1021/ja503652c.

A. F. Mabied, S. Nozawa, M. Hoshino, A. Tomita, T. Sato and S. Adachi, "Application of singular value decomposition analysis to time-dependent powder diffraction data of an in-situ photodimerization reaction", J. Synchrotron Rad. 21, 554-560 (2014). doi:10.1107/S1600577514004366.

〔学会発表〕(計 4 件)

Shin-ichi Adachi, "Visualizing Chemical Reactions in Solution with Ultrashort X-ray Pulses", Pi-Figuration Japan-Spain Symposium(招待講演)(国際学会), 2018.

Shin-ichi Adachi, "Visualizing chemical reactions in solution with femtosecond X-ray scattering", 6th International Conferences on Photoinduced Phase Transitions (PIPT)(招待講演)(国際学会), 2017.

Shin-ichi Adachi, "Direct observation of bond formation by femtosecond X-ray solution scattering", 77th Okazaki Conference "International Symposium on Ultrafast Dynamics in Molecular and Material Sciences (招待講演)(国際学会), 2017.

Shin-ichi Adachi, "Capturing Structural Dynamics of Photocatalyst by Ultrafast X-ray Spectroscopy" International Conference on Artificial Photosynthesis 2017 (ICARP2017)(招待講演)(国際学会), 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等
<http://pi-figuration.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：熊井玲児

ローマ字氏名：KUMAI Reiji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。