

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(開拓)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H05529・20K20448

研究課題名(和文)『トポロジカル欠陥が誘起する結晶構造変換』の発見を基盤とする結晶学の新学理

研究課題名(英文) Crystallography based on "crystal structure transformation induced by topological defects"

研究代表者

相田 卓三 (Aida, Takuzo)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・教授

研究者番号：00167769

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,000,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者らが本研究を通じて発見した段階的結晶化はScrew Dislocationが提供するトポロジカル欠陥と結晶の核形成/成長プロセスが直接結びつけられた最初の例である。2D結晶化(速度論的支配)が3D結晶化(熱力学的支配)に先立って起こる、2D結晶の中心部から3D結晶の核形成と成長が2D結晶を消費する形で起こるといった観測結果が、従来不可能だった多くの実験・検証を可能にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「Nucleation & Growth」はあらゆる組織化の基本的な考え方である。機器分析の発展により最近では、結晶成長過程の可視化に加え、結晶核形成の観測が試みられはじめている。結晶核形成はこれまで、理論上の仮説に過ぎなかったプロセスである。結晶核形成には高いエネルギーを有する不飽和なサイトが必須であり、多くの結晶系で観測されているScrew Dislocationがそのような高エネルギー不飽和サイトを担っているのではないかと考えられてきた。なぜならScrew Dislocationの中心部がトポロジカル欠陥として機能し得るからである。申請者は本研究を通じてその仮説を初めて実証した。

研究成果の概要(英文)：The stepwise crystallization discovered by the Principal Investigators through this study is the first example of a direct link between the topological defects provided by Screw Dislocation and the crystal nucleation/growth process. The observations that (1) 2D crystallization (kinetic dominance) precedes 3D crystallization (thermodynamic dominance) and (2) 3D crystal nucleation and growth occur from the center of the 2D crystal in a manner that consumes the 2D crystal have enabled many experiments and verifications that were previously impossible.

研究分野：超分子科学

キーワード：結晶成長 欠陥 らせん転位

### 1. 研究開始当初の背景

分子が組織化することで形成するナノ構造がさらにその上のメゾ構造や巨視構造に成長していく過程では多くの速度論的トラップが立ちはだかる。運が良ければ、系はそれらの非平衡状態を経て一義的な巨視構造を導くが、ナノ構造とメゾ・巨視構造の間には大きな Missing Link が存在し、一義的なナノ構造が一義的な巨視構造に成長する保証すらない。申請者はここ数年、物理的摂動をもって異なる階層間の Missing Link を繋ぐ先駆的な研究を行ってきた。最新の成果として、自己修復多孔性有機結晶 (*Science* 2018, 361, 1242) を例に挙げる。溶媒の極性を調節して Missing Link の繋ぎ方を変えると、対称性の高い単純な分子から対称性の低い複雑な細孔構造を構築できることを世界に初めて示した。申請者は、この研究において「核形成→結晶成長」に基づく過程を合目的に制御することができないかと考え始めていた。その矢先に、MOF の形成過程の顕微鏡観察を通じて、速度論支配の 2D 結晶化から熱力学支配の 3D 結晶化への transition に遭遇した。さらに、2D 結晶の中心部に 3D 結晶化の核形成の引き金となるトポロジカル欠陥を提供し得る Screw Dislocation が存在することも確認した。申請者はこれらの予備的観測が「Screw Dislocation が提供するトポロジカル欠陥が結晶の核形成と成長を促す」というこれまでの理論上の仮説を初めて実証することになるのではと考え、本申請に踏み切った。

### 2. 研究の目的

「結晶形成」は、無機、有機、無機-有機複合、生体材料を問わず、様々な研究分野において普遍的に重要な現象である。しかし、特に多成分の結晶化は意のままにはならない。それは、結晶化のプロセスに多くの速度論的トラップが立ちはだかり、熱力学的に安定な一つの結晶への集約を阻害するからである。申請者はこれまで、結晶化を含む「階層的な自己集合体形成」に関する数多くの研究を行い、様々な機能材料の開拓に成功してきた。最近その過程で「Screw Dislocation が提供するトポロジカル欠陥」が「結晶の核形成と成長」を促すことを直接示す現象を発見した。本研究課題ではこの現象の理解と深化を行い「結晶学における新学理」を構築する。

### 3. 研究の方法

最も興味深い事実の一つは、<sup>2H</sup>Por とともに最初から系に加えておいた <sup>Azo</sup>Py が結晶化の当初は使われないということである。まずは <sup>2H</sup>Por の亜鉛錯体と Zn<sup>2+</sup>のみが結晶形成に関与して 2D 結晶を与え、引き続いて <sup>Azo</sup>Py が参入し、2D 結晶を中心部から逐次的に 3D 結晶に変換して行く。2D 結晶、3D 結晶の形成になぜ大きな時差が存在するのか？ 以上述べた予備的な知見を踏まえ、以下の研究課題に挑戦し「結晶学の新学理」の構築につなげる。

課題 1. 大きな時差を有する速度論的支配の 2D 結晶化→熱力学的支配の 3D 結晶化の一般化  
 三つの成分 (<sup>2H</sup>Por, <sup>Azo</sup>Py, Zn<sup>2+</sup>) のうち <sup>Azo</sup>Py, Zn<sup>2+</sup>を変えて結晶成長を観測する。例えば、屈曲したアゾユニットからなる <sup>Azo</sup>Py のかわりに、芳香族や三重結合などの非屈曲リンカーからなるピピリジン誘導体 (図 1a) を用いる。Zn<sup>2+</sup>に代わり様々な遷移金属イオンを用いる。そのバリエーションとして、中心部に銅イオンを導入した銅ポルフィリン (亜鉛ポルフィリンとは異なり軸配位活性がない) を <sup>Azo</sup>Py, Zn<sup>2+</sup>と組み合わせ、MOF の形成を観測する。初期段階で 2D 結晶のみを与える系が見つければ、AFM を用いて Screw Dislocation (トポロジカル欠陥) の存在を確認する。

課題 2. 右巻き・左巻きの 2D 結晶を作り分ける (2D 結晶の不斉合成)

一枚の 2D 結晶の表と裏を観察し、Screw Dislocation が表裏で同じ巻き方向のらせんを与えているのか逆方向のらせんを与えているのかを確認する。挑戦度が格段に高いこの実験と並行して、キラルなピピリジン誘導体 (図 3b) を用いて結晶化を行う。またキラルな溶媒中で結晶化を行う。大きな時差を持って 2D 結晶が選択的に得られたら、まずは 2D 結晶が Screw Dislocation (トポロジカル欠陥) を持っているかどうかを AFM で確認し、右巻きと左巻きの成長に偏りが生じているのか否かを検証する。一枚の 2D 結晶の顕微円二色性分光や顕微円偏光発光分光に挑戦し、AFM によって示唆された Chiral Symmetry Breaking の分光学的実証を試みる。物理的アプローチとして、結晶化を円偏光照射下で行い、2D 結晶の絶対不斉合成の可能性を探求する。

課題 3. 常磁性金属イオンを用い、磁場中での結晶成長を検討

常磁性金属ポルフィリンや常磁性連結金属イオンを用い、強磁場や回転磁場の印加下で三成分の共結晶化を行い、速度論支配/熱力学支配の transition への影響の調査を行う。また、回転

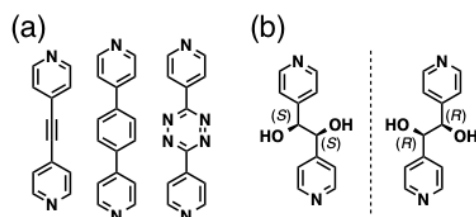


図 1. (a) 非屈曲リンカーからなるピピリジン. (b) キラルなリンカーからなるピピリジン.

磁場による 2D 結晶の絶対不斉合成に挑戦する。

課題 4. 理論的、計算機科学的検証による現象の体系化

理論的、計算機科学的検証(従来の結晶化理論で説明不可能な場合には、新たな理論構築が必要)を通じて、Screw Dislocation が提供するトポロジカル欠陥がもたらす結晶化プロセスの体系化を目指す。

課題 5. 2D/3D 複合結晶の特異な光学特性の解明

申請者はボーナスとして、3D 結晶生成時に過渡的に得られる 2D/3D 複合結晶の興味深い光学特性を見出している。2D 結晶部位 (シェル) は構成成分であるポルフィリン由来の強い蛍光を示すが、3D 結晶部位 (コア) からの発光は大変弱い。興味深い事に、この複合結晶に弱い力学的摂動を加えると複合化が解消し、2D シェルと 3D コアに分離する (図 2)。その結果、3D コアが強く発光するようになる。これは、3D コアと 2D シェルの複合状態における励起エネルギーの流れに起因すると考えられる驚嘆すべき現象である。

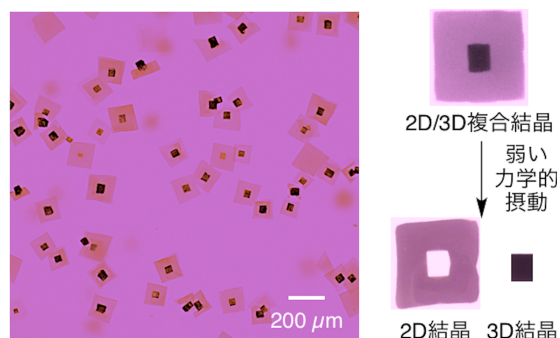


図 2. 2D/3D 複合結晶に弱い力学的摂動を与えると 2D シェルと 3D コアに分離する。

#### 4. 研究成果

ポルフィリン ( $^{2H}Por$ ) とアゾピリジン ( $AzoPy$ ) の DMF/EtOH 溶液に  $Zn^{2+}$  を加えて加熱し、金属-有機構造体 (MOF) の 3D 結晶を得た (図 3)。構造解析から「 $^{2H}Por$  の亜鉛錯体と  $Zn^{2+}$  からなる 2D シートを  $AzoPy$  が柱として支えた多孔性構造」が判明した。ところが、顕微鏡を用いた結晶化の経時観察から驚くべき事実が見えてきた：(1) 当初は 3D 結晶ではなく「 $^{2H}Por$  の亜鉛錯体と  $Zn^{2+}$  からなり  $AzoPy$  を含まない 2D 結晶」のみが生成、(2) その後  $AzoPy$  が参入し 2D 結晶の中心部から 3D 結晶の成長が開始、(3) 2D 結晶を消費しながら結晶化が進行し最終的に 3D 結晶のみとなる。2D 結晶、3D 結晶はそれぞれ速度論支配下、熱力学支配下で生成した結晶だと考えられるが、前者が後者に先立って起こる二段階の結晶化はこれまで知られていない。

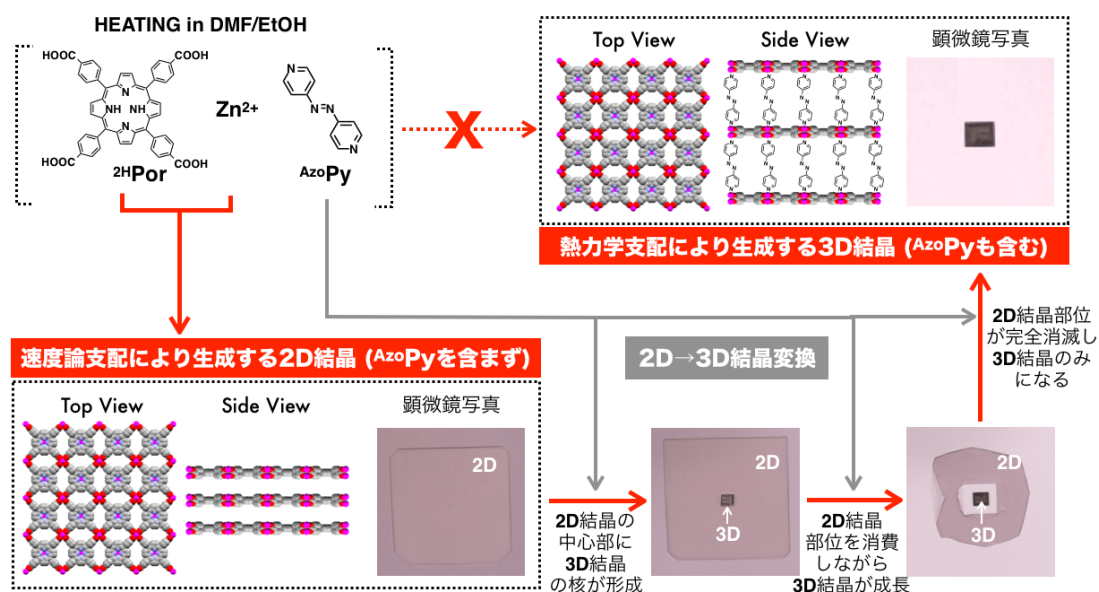


図 3. 2D/3D 複合結晶の形成を経由し、速度論的支配の結晶化 (2D 結晶化) が熱力学的支配の結晶化 (3D 結晶化) に先立って起こる興味深い現象を発見。2D 結晶の中心には Screw Dislocation (図 4) が存在し、それが提供するトポロジカル欠陥が 3D 結晶化の核を形成。

なぜ 2D 結晶の中心部から 3D 結晶が成長するのか、2D 結晶の中心部には何があるのか? という疑問が生じた。驚くべきことに、AFM (原子間力顕微鏡: 図 2) による可視化の結果、以下の事柄が明らかとなった：(1) 2D 結晶の中心部に Screw Dislocation が存在した、(2) Screw Dislocation に基づくことなく 2D 結晶の端まで乱れることなく成長していた、(3) 各々の 2D 結晶においては右回転あるいは左回転のいずれかの方向にのみらせんが成長していた (Chiral Symmetry Breaking)。

Screw Dislocation は多くの結晶形成において観測されている。しかし、長い結晶学の歴史にお

いても『Screw Dislocation が提供するトポロジカル欠陥が結晶の核形成と成長を促すこと』が直接的に観測された例はない。

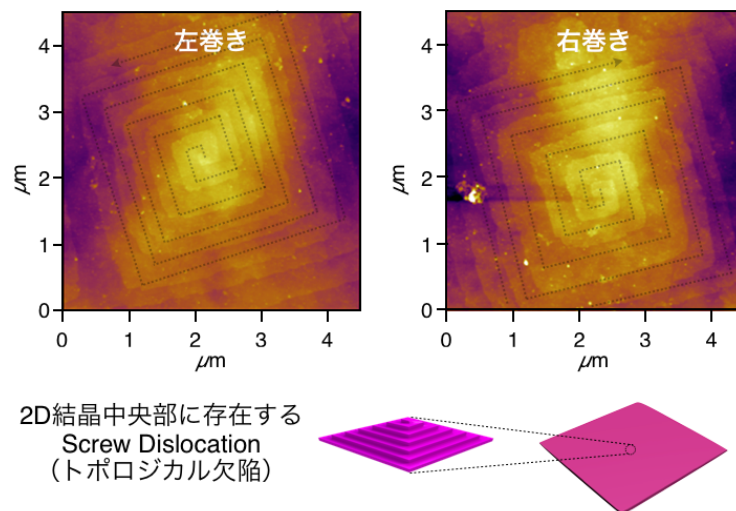


図 4. Screw Dislocation の存在を示す 2D 結晶中心部の AFM

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 Huang Hubiao, Sato Hiroshi, Pirillo Jenny, Hijikata Yuh, Zhao Yong Sheng, Cheng Stephen Z. D., Aida Takuzo	4. 巻 143
2. 論文標題 Accumulated Lattice Strain as an Internal Trigger for Spontaneous Pathway Selection	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15319 ~ 15325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/jacs.1c06854	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1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Takuzo Aida
2. 発表標題 Supramolecular Polymerization in Non-Fluidic Media
3. 学会等名 Gordon Research Conference: Self-Assembly and Supramolecular Chemistr
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------