光誘導型溶媒熱集合法の開拓と新奇化学反応場への展開

Development of Light-induced solvothermal assembly method and prospect for a new chemical reaction field

○山本 靖之[1,2,3], 西村 勇姿[4], 床波 志保[2,3], 福井 識人[5], 田中 隆行[6], 大須賀 篤弘[6], 依光 英樹[6], 飯田 琢也[1,3,*]
[1]阪府大院理, [2]阪府大院工, [3]阪府大LAC-SYS研究所, [4]阪市大院理, [5]名大院工, [6]京大院理
°Yasuyuki Yamamoto[1,2,3], Yushi Nisimura[4], Shiho Tokonami[2,3], Norihito Fukui[5], Takayuki Tanaka[6], Atsuhiro Osuka[6], Hideki Yorimitsu[6], Takuya Iida[1,3,*]
[1]Grad. Sch. Sci. & [2]Grad. Sch. Eng., [3]Research Institute for LAC-SYS of Osaka Pref. Univ., [4]Grad. Sch. Sci. of Osaka City Univ., [5]Grad. Sch. Eng. of Nagoya Univ., [6]Grad. Sch. Sci. of Kyoto Univ.
*Email: t-iida@p.s.osakafu-u.ac.jp

レーザー加熱でのみ実現し得る、ミクロスケールな局所領域における高温環境は多彩な応用可能性を秘めている。例えば、懸濁液/金属薄膜の固液界面をレーザーで局所的に加熱すると、液中に微小な気泡(直径 1-100 μm)と対流を生成でき、液中のナノ・マイクロ物質を気泡周囲に迅速に集合化できる[1]。近年では光誘起の集合現象を利用した、コロイドリソグラフィや細菌等の高速・高精度な濃度測定が提案されている[1, 2]。一方、水中での局所的な高温環境（気泡が発生しない温度）を、水熱合成法に変わる、化学的合成の反応場として利用した報告も成されたが[3]、有機溶媒中で気泡の発生を伴った反応場としての報告は未だ無い。

そこで本研究では、ポルフィリン 2 量体分子をサンプルとして、有機溶媒中で気泡を用いた溶媒熱集合(Light-induced Solvothermal Assembly, LSTA)を行って析出物を作製するとともに(図 1a)、自然乾燥でも生成を行い、両者の光学特性や分子配列を比較した。サンプル液/金薄膜の固液界面へのレーザー照射により気泡が発生し、その気泡と基板が接している狭小空間にポルフィリン 2 量体が析出される様子が観察された(図 1b)。レーザー照射を止めると気泡は基板から浮上し、析出物だけが基板に残留する。溶媒を除去した後に得られた析出物は花弁の様な構造から成ることが確認された。得られた析出物の光学特性を調べるべく、分光測定を(i)無偏光・(ii)偏光照明のそれぞれで行った。(i)無偏光照明下では、LSTA による析出物は、溶解状態とは異なる吸光度スペクトルを示した。ピーク解析を行うと、長波長・短波長にシフトしているピークが確認されたことから、作製された析出物にはポルフィリン 2 量体の J・H 会合体が存在する可能性が示唆された。(ii)偏光照明下では、LSTA による析出物が偏光角に依存した吸光度スペクトルを示したことから、光学的異方性を有することが明らかとなった。一方で、自然乾燥で生成した析出物には確認されなかったため、LSTA と自然乾燥それぞれで作製した析出物は全く異なる(図 1c)[4]。分子配列に関してはラマン散乱分光から、ポルフィリン 2 量体の配列構造を推定した。我々が提案する LSTA によって、多様な有機分子の配列構造を所望の位置に作製可能となることが期待される。

[1] S. Fujii, M. Haga, *et al.*, *Langmuir* **27**, 8605(2011).
[2] Y. Yamamoto, E. Shimizu, Y. Nishimura, T. Iida, S. Tokonami, *Opt. Mater. Exp.* **6**, 1280(2016).
[3] H. Robert, G. Baffou, *et al.*, *ACS Omega* **1**, 2(2016).
[4] Y. Yamamoto, Y. Nishimura, S. Tokonami, N. Fukui, T. Tanaka, A. Osuka, H. Yorimitsu, T. Iida, *Sci. Rep.* accepted.

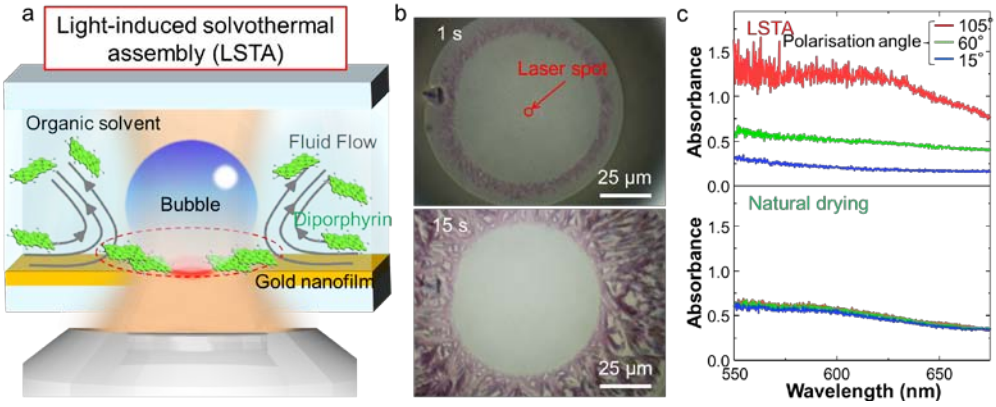

図 1. (a) LSTA 概略図, (b) LSTA によるポルフィリン 2 量体の析出(光学的透過像),
(c) 偏光照明下での LSTA・自然乾燥それぞれの析出物の吸光度スペクトル(偏光角依存性)