

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13969

研究課題名(和文)無機-有機界面ナノ構造体を基盤とした新規機能の創出

研究課題名(英文)Novel Functions in Organic-Inorganic Surface Nanostructures

研究代表者

藤沢 潤一 (Fujisawa, Jun-ichi)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：20342842

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：種々の無機半導体ナノ粒子と有機化合物を用いて、強吸着領域(化学吸着)から弱吸着領域(物理吸着)までの幅広い吸着様式を有するナノ構造体形成について研究を行った。強吸着領域では、複数の化学吸着基をもつビスフェノール誘導体を用いて、TiO₂表面でナノキャビティー構造の形成を実証した。このナノキャビティーは光照射により電荷分布が変化するという特徴をもつ。さらに、弱吸着領域では、メチレンブルーが光誘起分子移動によりSrTiO₃表面でH会合体を形成することを明らかにした。これらの結果は、界面ナノ構造体構築のための新たな知見を与えるものである。

研究成果の概要(英文)：I have studied surface nanostructures of organic compounds on inorganic semiconductors and their functions using various inorganic semiconductor nanoparticles and organic compounds in a wide range from a strong adsorption regime (chemisorption) to a weak adsorption regime (physisorption). I found that bisphenol derivatives form nanocavity structures on TiO₂ surfaces in a strong adsorption regime. The cavity nanostructures feature the photoinduced charge change due to interfacial charge-transfer transitions. In a weak adsorption regime, methylene blue forms H-aggregates on SrTiO₃ surfaces due to photoinduced diffusion motion. The photoinduced molecular transfer occurs by one-cycle charge-distribution change in methylene blue due to electronic excitation and relaxation. These results provide new knowledge for the construction of surface nanostructures.

研究分野：無機 - 有機ナノ複合体

キーワード：ナノ構造 光誘起分子移動 無機 - 有機複合体

1. 研究開始当初の背景

無機半導体表面を基盤に有機化合物のナノ構造体を構築し、新たな機能性材料として用いるというコンセプトのもと本研究を行った。このようなコンセプトの研究は、国内外を問わず世界で初めての試みであったため、研究開始当初は、どのように無機半導体表面に有機化合物のナノ構造体を構築するのかといった方法論を探索しながら研究を進めた。さらに、無機半導体表面上での吸着構造に関して詳しく解析が行われた研究例は多くないことから、無機半導体表面上での吸着構造を実験と理論計算から詳しく解析する必要があった。

2. 研究の目的

無機半導体表面を基盤に有機化合物のナノ構造体を構築するための基礎的研究と、ナノ構造体を用いた新たな機能性材料の可能性を明らかにすることを研究の目的にした。

3. 研究の方法

無機半導体ナノ粒子として、アナターゼ型 TiO_2 やペロブスカイト型チタン酸化物 ($SrTiO_3$ 等) やシリコンナノ粒子を用いて、有機化合物として複数の化学吸着基をもつビスフェノールや物理吸着が可能なカチオン性の色素分子をはじめとする様々な有機化合物を用いて、強吸着領域 (化学吸着) から弱吸着領域 (物理吸着) まで幅広い吸着様式におけるナノ構造体形成について研究を行った。具体的には、有機化合物を無機半導体表面に吸着させるために、有機化合物の溶液に無機半導体ナノ粒子を浸漬させる溶液浸漬法を用い、ナノ構造体形成を赤外振動分光と紫外・可視拡散反射分光と密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて、実験と理論の両面から解析を行った。

4. 研究成果

(1) 強吸着領域 (化学吸着)

強吸着領域におけるナノ構造体の形成を明らかにするために、図1に示すように化学吸着基であるフェノール基を複数有するビスフェノール誘導体を用いて、 TiO_2 表面でのナノ構造体形成について研究を行った。ビスフ

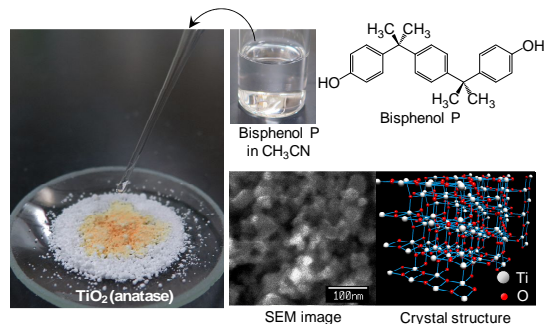


図1. ビスフェノールPのアセトニトリル溶液を滴下した際のアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子の発色。

エノールPのアセトニトリル溶液をアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子に滴下すると、図1に示すように、 TiO_2 が橙色に発色した。この発色は、ビスフェノールPと TiO_2 間の界面電荷移動遷移に起因している。FT-IR スペクトルを DFT 計算により詳細に解析した結果、図2に示すように、ビスフェノールPが2つのフェノール基で TiO_2 表面に化学吸着することで、ナノキャビティー構造が形成されていることが示された。このナノキャビティー構造は、図3に示すように、界面電荷移動遷移による光吸収により、電荷が大きく変化する。よって、 TiO_2 表面に形成されたビスフェノールPのナノキャビティー構造は、可視光で電荷が変化するナノキャビティー構造として機能することが示された。今後、包接等のナノキャビティー機能についての研究展開が期待される。

(2) 弱吸着領域 (物理吸着)

弱吸着領域におけるナノ構造体形成について研究を行った。図4に示すカチオン性のメチレンブルーは、 $SrTiO_3$ ナノ粒子の負に帯電した表面にクーロン相互作用により物理吸着する。 $SrTiO_3$ に物理吸着したメチレンブルーの吸収スペクトルの光照射依存性を調べるなか、メチレンブルーが吸収する波長の光

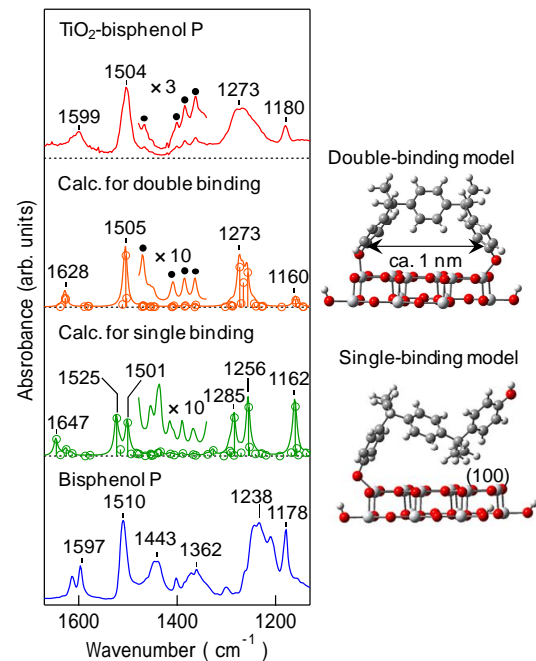


図2. ビスフェノールPのナノキャビティー構造の構造解析。

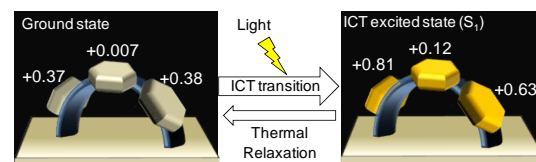


図3. ビスフェノールPのナノキャビティー構造における界面電荷移動遷移による光誘起電荷変化。

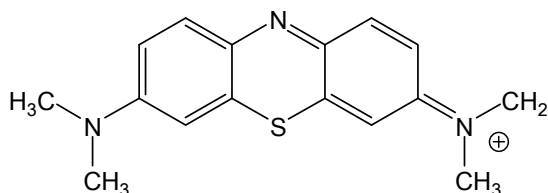


図 4. メチレンブルーの構造.

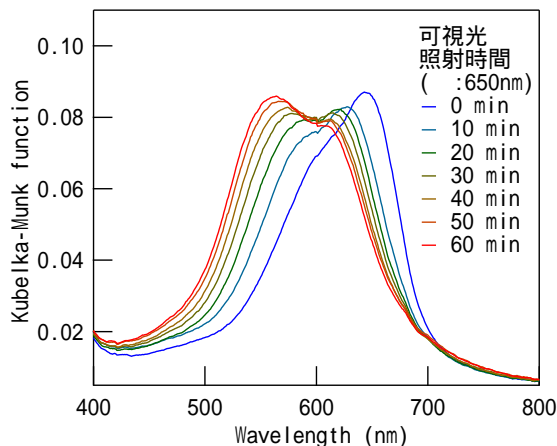


図 5. SrTiO₃ ナノ粒子表面に吸着したメチレンブルーの Kubelka-Munk 関数スペクトルの可視光照射時間依存性(λ:650 nm).

を照射することで、図 5 に示すように、メチレンブルーの単量体の吸収スペクトルが、短波長側にシフトし、H 会合体を形成することが実験的に明らかになった。このメチレンブルーの光照射による H 会合体形成は、メチレンブルーが光吸収により SrTiO₃ 表面を拡散運動していることを示している。この実験結果は、物理吸着した有機化合物が光誘起分子移動により、ナノ構造体を形成できる可能性を示している。メチレンブルーの光誘起分子移動が、無輻射緩和による熱の影響であるかどうかを調べるために、加熱による H 会合体形成について検討を行った。加熱することで、メチレンブルーの吸収ピークは短波長シフトしたが、可視光照射で観測されたような H 会合体の吸収ピークは確認できなかった。この結果から、光誘起分子移動には、無輻射緩和による熱の効果に加えて別のメカニズムが存在することが示唆された。熱が関わらないメカニズムとして、電子励起と緩和による 1 往復の電荷分布の変化による表面の拡散運動が考えられる。通常、光誘起分子移動は、光による構造変化によって起きるとされているが、本研究は光誘起分子移動のための新しいメカニズムを示している。

以上、本研究では、無機半導体表面での有機化合物のナノ構造体形成と機能発現に向けた基礎研究を、強吸着領域から弱吸着領域まで幅広い結合領域において研究を行い、それぞれの吸着様式におけるナノ構造体形成のための重要な知見を得た。なかでも、光誘起分子移動に関しては、当初想定していなかったが、光駆動分子マシンや光駆動ドラック

デリバリーシステムのための新しい駆動メカニズムとして今後の展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 4 件)

(1) J. Fujisawa, S. Matsumura and M. Hanaya, A Single Ti-O-C Linkage Induces Interfacial Charge-Transfer Transitions between TiO₂ and a π-Conjugated Molecule. *Chem. Phys. Lett.*, **657**, 172-176 (2016). 査読有 DOI: 10.1016/j.cplett.2016.05.049

(2) J. Fujisawa, S. Matsumura and M. Hanaya, A Surface Nanocavity Structure of Bisphenol P on TiO₂ Showing Interfacial Charge-Transfer Absorption. *ChemistrySelect*, **1**, 5590-5593 (2016). 査読有 DOI: 10.1002/slct.201600357

(3) J. Fujisawa, S. Matsumura and M. Hanaya, Facile and Rapid Visualization of Colorless Endocrine Disruptor Bisphenol A by Interfacial Charge-Transfer Transitions with TiO₂ Nanoparticles. *ChemistrySelect*, **2**, 6097-6099 (2017). 査読有 DOI: 10.1002/slct.201700590

(4) J. Fujisawa and M. Hanaya, Light Absorption and Photoluminescence due to Interfacial Charge-Transfer Transitions in Aromatic Amine-Functionalized Silicon Nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.*, **684**, 285-289 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.cplett.2017.06.057

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 藤沢 潤一, 江田 匠, 松村 信吾, 菊池 なつみ, 花屋 実, 界面電荷移動遷移の生体・薬剤分子への応用と界面ナノ構造体への展開, 日本化学会第 97 春季年会, 2017 年.

(2) J. Fujisawa, C. Takahashi and M. Hanaya, Mechanism of Efficient Photoluminescence in Amine-Functionalized Si Nanoparticles. 2017 年光化学討論会.

(3) 松村 信吾, 藤沢 潤一, 花屋 実, 酸化チタンとフェノール誘導体から生成する無機-有機複合物質の光電変換機能. 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会. 2017 年.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ

http://bussei-kagaku.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/index_fujisawa.html

6．研究組織

(1)研究代表者

藤沢 潤一（FUJISAWA, Jun-ichi）

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：20342842

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし