

令和 2 年 7 月 15 日現在

機関番号：51601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04996

研究課題名(和文)ポリテトラフルオロエチレン表面のナノ原子溝が誘起する高配向J会合体の研究

研究課題名(英文) Highly oriented J-aggregates induced by atomic grooves on poly(tetrafluoroethylene) surfaces

研究代表者

田中 利彦 (Tanaka, Toshihiko)

福島工業高等専門学校・化学・バイオ工学科・教授

研究者番号：10709819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：当初計画にほぼ対応したJ会合体の二次元分布計測技術を確立し、最終的にこれを原子間力顕微鏡と組み合わせて薄膜中のグレインのどの部分にJ会合体が形成されているか評価できるシステムを完成し、これまでの7例に加え新たに5種計12種の色素化合物薄膜中にJ会合体が部分的に生成している事を確認した。また単結晶構造解析結果とも総合して分子の内在的因子と配向膜などの外在的因子の両方がJ会合体形成に影響すると結論できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は薄膜の成長条件などの工夫によって従来認識されているよりも広い範囲の分子性物質からJ会合体を作れる可能性を探究する一過程である。J会合体は発光や非線形光学特性など特異な機能を有することから、光デバイスや光電子デバイスの発展に寄与する可能性があり、本研究も材料やプロセスの選択肢を増やす観点で貢献する可能性を秘めていると考えている。まだその確実な目処があるとは言えないが、部分的に成長しているj会合体を増やす方策があれば展開が見込める。その可能性を探る上で、今回分布を計測できるシステムを完成できたことは意義があったと考える。

研究成果の概要(英文)：A system has been developed here to measure the 2D distribution of the J-aggregates grown locally in the thin films of dye molecules. it clarified that local J-aggregates are grown in the films of 12 dye compounds. Furthermore, we have reached the following conclusion from the observations together with the results of crystal structures we determined :there are intrinsic and extrinsic effects in the growth of the J-aggregates. The interaction between dye molecules should account for the former and the environment from the substrate surface including PTFE alignment layer should account for the latter.

研究分野：物理化学

キーワード：J会合体 ポリテトラフルオロエチレン 配向 光学顕微鏡 色素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

J会合体は古くは銀塩写真のカラー化の鍵となった色純度の高い光増感剤として用いられ、最近では非線形光学材料やレーザー媒体として広く研究されている。そのほとんどがシアニン系を中心とするイオン性の化合物であった。非線形光学材料やレーザー媒体では固体の薄膜を用いることが期待されるが、固体薄膜を作製する有力な工業的プロセスは真空蒸着であり、多くのイオン性化合物にはむかない。もし中性分子の化合物からもJ会合体が作製できれば新しい技術的可能性が生じる。

一方本代表者らが長年取り組んできたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の一軸配向薄膜上では、いくつかの色素化合物中性分子がPTFEの作用で一軸配向しつつ堆積して、部分的にJ会合体を形成することが判明していた¹⁻²⁾。

2. 研究の目的

そこで本代表者らはこの現象を発展させて部分的に成長しているJ会合体を増やす事を念頭に、この成長を促進する因子を解析し、成長機構を明らかにしたいと考えた。そのために本研究でまず第一に薄膜内で部分的に成長しているJ会合体の分布を測定するシステムを開発し、第二にこれを用いて成長機構の解明に取り組みむことを目的とした。

3. 研究の方法

計画した光学顕微鏡と干渉フィルタを組み合わせたJ会合体の面内分布測定装置(図1)が完成し、これを原子間力顕微鏡と併用することにより薄膜中のグレインのどこにどうJ会合体が分布しているか二次元的に把握できるシステムとなった。

4. 研究成果

ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の一軸配向薄膜上の部分的に成長しているJ会合体の分布が測定できた。干渉フィルターを入れた測定で着色とJ会合体由来ピークとの関係を厳密に確認できる。図2は最もJ会合しやすいいくつかの色素の一つ³⁾であるが、そのJ会合体が存在するグレインと存在しないグレインがあり、前者はネットワーク状に繋がっている傾向が強いことが(図3)明確になっている⁴⁾。

こういったネットワーク状の分布は全く予想外のもので、それがどう形成されたかは確かではないが、こういった観察に成功した事は、現象の解明にむけて大きな成果であったと考えている。

一方色素化合物の置換基を僅かに変えるだけでJ会合体の部分成長に影響することが判っていたが、従来偏光吸収スペクトルではJ会合体であると明確に判断できなかったケースのほとんどが、本観測システムによってJ会合体である事が判明した。このようなケースは今の所ははっきりしたケースで5例に及んでいる。これらのデータをさらに蓄積して、その構造物性相関を把握しさらに従来から進めてきた分子ダイナミクスシミュレーション(MD)⁵⁾とも比較すれば、成長機構の解明が進むと期待している。

J会合体の部分成長はそもそもPTFE分子鎖に沿った配向現象とも深く関連していると考えているが、その点では上記MDの解析から、配向機構にフッ素の電荷が寄与している事が判明した⁶⁾。従来表面のPTFE分子鎖間の僅かな溝に線形の分子が捕捉される作用が、この配向の主たる原因であることをほぼ突き止めていたが⁴⁾、今回電荷の寄与も判明したことで、J会合体の成長機構との関連についても電荷の要素を加味していくべきと推測できる。図4のモデル計

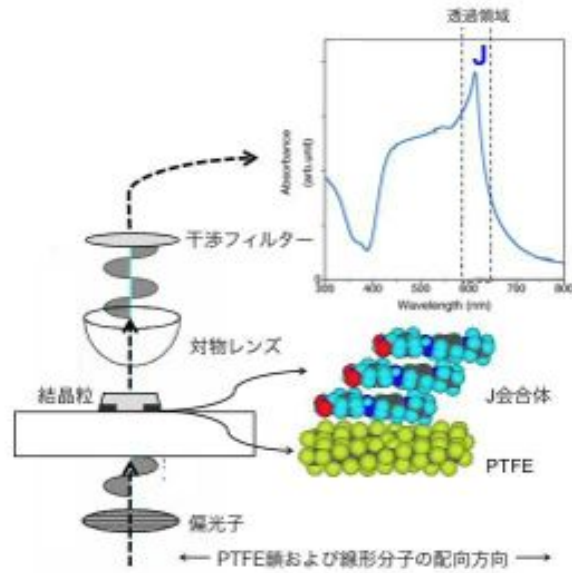


図1. J会合体の面内分布測定装置の概要

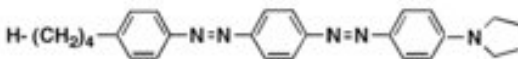


図2. ビスアゾ色素

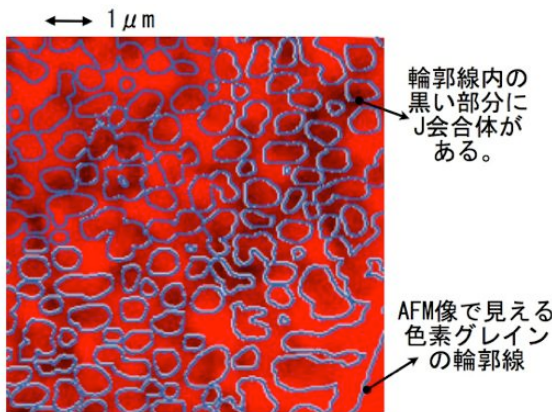


図3. ビスアゾ色素分子の高配向薄膜中のJ会合体の分布、J会合体ピークに合わせた干渉フィルタの効果で濃い部分にJ会合体が存在する¹⁶⁾。

算中のフッ素の電荷を除去して計算するとこの捕捉課程は抑制されている (図 4-5)⁶⁾。この抑制はフッ素の電荷が寄与している事を表す。PTFE 一軸配向薄膜の作用はこの論文に考察したようにユニークなものであると考えているが、別種の配向薄膜⁷⁾の利用も出来れば比較対象して解析がさらに進むと考えている。また単結晶構造との相関から分子の内在的因子と配向膜等の外在的因子の両方があることも判明した。最終的にもっと高収率、できれば純度の高い J 会合体が作製できるかについて現時点でまだ明確ではないが、今回の成果を元に挑戦を続けたい。本研究を通じて長年にわたる代表者の PTFE 一軸配向薄膜の研究を振り返って纏める機会を得る事も出来た⁸⁾。学術振興会のご支援に感謝する。

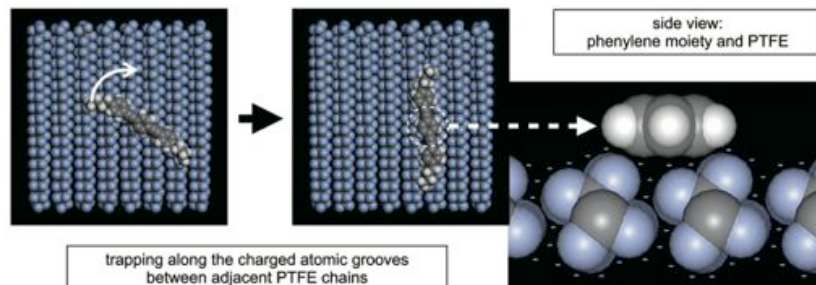


図 4. MD モデルにおける PTFE 上の線形分子の配向。

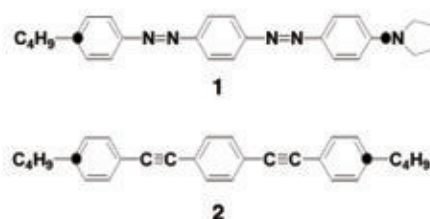
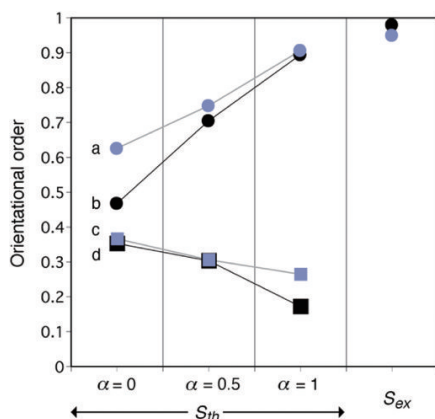


図 5. 2 種の典型的線形分子(1,2)の MD モデル上の配向度 S_{th} と偏光吸収スペクトルから得られた実測値 S_{ex} : a, 分子 1, b, 2, α はフッ素の電荷を表し、ゼロでは電荷がない。c, d はそれぞれヘリックスを無くしたした場合で溝が小さく分子を捕捉しない。

参考文献

1. “Highly Oriented J-aggregates of Bisazomethine Dye on Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces”, T.Tanaka, etc., T.Aoyama, *J Phys.Chem.C*, **2011**,115,19598.
2. “Highly Oriented J-Aggregates of Nitroazo Dye and Its Surface-Induced Chromism”, T.Tanaka, M. Ishitobi, T. Aoyama, S. Matsumoto, *Langmuir*, **2016**, 32, 4710.
3. “Highly Anisotropic Molecular Thin Films Prepared by Oriented Growth on Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces”, T.Tanaka, etc., *Langmuir*, **2001**, 17(7), 2192.
4. “Local formation of J-aggregates in aligned bisazo dye films”, T. Aoyama, etc., T. Tanaka*, et.al., *International Symposium on Dyes and Pigments 2019*.
5. “Atomic Groove Effect of Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces upon Oriented Growth of Linear Dye Molecules”, T.Tanaka, M.Ishitobi, *J. Phys.Chem. B* **2002**, 106(3), 564.
6. “Poly(tetrafluoroethylene) is unique in orienting molecule”, T. Tanaka, M. Ishitobi, *Chem. Lett.*, **2018**, 47(1) 55 [Open].
7. “Simultaneous Edge - on to Face-on Reorientation and 1D Alignment of Small π - Conjugated Molecules Using Room-Temperature Mechanical Rubbing”, J-C. Ribierre*, T. Tanaka*, etc., C. Adachi*, T. Aoyama*, *Adv. Func. Mater.*, **2018**, 28(19), 1707038 [highlighted as Inside Cover].
8. ”Having Been Fascinated by Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces: their Unique Orientating Ability”, T. Tanaka, *Accouts of Materials & Surface Research*, 2018, 3(3), [Open].

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 田中利彦	4. 巻 3
2. 論文標題 Having Been Fascinated by Aligned Poly(tetrafluoroethylene) Surfaces: their Unique Orientating Ability	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Accounts of Materials and Surface research	6. 最初と最後の頁 3-18
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Toshihiko Tanaka, Maamitsu Ishitobi	4. 巻 47(1)
2. 論文標題 Poly(tetrafluoroethylene) is Unique for Orienting Molecules	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 55-58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.170729	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 田中利彦*, 石飛昌光, 青山哲也, 梅澤洋史
2. 発表標題 配列したポリテトラフルオロエチレン上の線形分子の原子溝エピタキシ
3. 学会等名 マテリアル・リサーチ・ソサイエティ・スプリング・ミーティング&エグジビット(フェニックス)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 青山哲也, 田中利彦, ハインリッヒ・ベノワ, ファブリス・マシュブ, 松島敏則, 高石和人, 松本真哉, 内山真伸, 安達千波矢, ジャン・シャルル・リヴィエル
2. 発表標題 ラビングによるチエノキノイド分子のEdge-on/Face-on変換と有機トランジスタ移動度の異方性
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中利彦*、石飛昌光、青山哲也、梅澤洋史
2. 発表標題 ポリテトラフルオロエチレンだけのユニークな分子溝エピタキシー
3. 学会等名 ユーロピアン・マテリアル・リサーチ・ソサイエティ・2018・フォール・ミーティング（ワルシャワ）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toshihiko Tanaka, Tetsuya Aoyama, Jean Charles Ribierre, Hirohito Umezawa, Shinya Matsumoto
2. 発表標題 Molecular Orientation Induced by Atomic Grooves on Aligned PTFE Surfaces
3. 学会等名 European Material Research Society 2017 Fall Meeting（ワルシャワ）2017年9月18日（国際学会）
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 青山哲也、上原拓也、横田裕基、ピユン・ソン・キム、橋爪大輔、ジャン・シャルル・リヴィエル、田中利彦、村中厚哉、内山真伸、松本真哉
2. 発表標題 ビスアゾメチン色素単結晶トランジスタにおける 分子パッキング構造と電荷輸送特性の解析
3. 学会等名 第78回 応用物理学会秋季学術講演会（福岡） 2017年9月6日
4. 発表年 2017年～2018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
研究分担者	梅澤 洋史 (Umezawa Hirohito) (20369929)	福島工業高等専門学校・化学・バイオ工学科・准教授 (51601)	

