

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K14502

研究課題名（和文）パーフルオロアルキル化合物の物性の徹底理解に向けた異種分子との相互作用機構の解明

研究課題名（英文）Molecular Interaction Analysis for Understanding Perfluoroalkyl
Compound-Specific Properties

研究代表者

下赤 卓史 (Shimoaka, Takafumi)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40609921

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、パーフルオロアルキル（Rf）鎖の分子間相互作用に注目した研究を行った。特に、Rf化合物と異種分子間に働く分子間相互作用に着目して研究に取り組んだ。代表的な成果として、揮発性の高いパーフルオロアルカンの液膜が水面上で長時間残存するという性質を見出した。水とは親和性が低いことが知られるパーフルオロアルカンが、気水界面では全く逆の高い親和性を示す興味深い成果といえる。この性質は非フッ素系の有機溶媒ではまったく現れず、大きな双極子支配の分子間相互作用が特徴であるRf化合物特有の性質といえる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題では、パーフルオロアルキル（Rf）化合物が水面上で示す特徴的な性質を見出した。これは、Rf基間の相互作用が双極子支配であり、非フッ素系の化合物とは全く異なることを意味する。Rf化合物と水の界面でみられる親和性は、燃料電池のキーデバイスであるプロトン電導膜の性能の理解において重要であり、より高い性能を目指した材料開発に指針を与える成果といえる。

研究成果の概要（英文）：In this project, we studied the intermolecular interactions between perfluoroalkyl (Rf) compounds and heterogeneous molecules. As a representative result, we found a characteristic property of liquid perfluoroalkanes on the water surface: those remain on the water surface for a long time. This result indicates that perfluoroalkane molecules have a good affinity at the air-water interface, although Rf compounds are known to have a low affinity to water in general. This property does not appear in non-fluorinated organic solvents. As a result, the specific character of perfluoroalkanes on the water surface is surely attributed to the molecular interactive force derived from the large dipole.

研究分野：分析化学

キーワード：有機フッ素材料 パーフルオロアルキル化合物 赤外分光法 ラマン分光法 アトロブ異性

1. 研究開始当初の背景

パーフルオロアルキル(R_f)鎖の分子間相互作用はロンドンの分散力支配と考えられ、 R_f 化合物の代表的な物性である撥水・撥油性も R_f 鎖の弱い分子間相互作用による水や油との親和性の低さで説明されてきた。しかし、弱い相互作用ではポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の高融点などを、統一的に説明できない状況であった。応募者が所属する研究グループでは、 R_f 鎖 1 本鎖の性質と R_f 化合物のバルク物性の両方を統合的に説明することができる Stratified Dipole-Arrays (SDA) 理論を提唱し (*ChemPlusChem* **79**, 1421 (2014)), R_f 鎖の C-F 基がもつ大きな永久双極子由来の双極子 - 双極子相互作用による強い凝集力が、 R_f 化合物特有のバルク物性をうまく説明できることを、実験と理論の両面から明らかにした。このように、 R_f 鎖の自己集合能に関する研究は大きく進んでいたが、その他に異種分子が関わる R_f 化合物特有の物性に関しても、この相互作用特性を考慮して検討する必要がある。特に、燃料電池のキータデバイスであるプロトン電導膜の性能の理解においては、 R_f 鎖と水分子との相互作用の理解が重要である。また、酸素分子や二酸化炭素分子の高い溶解性も前者は酸素富化技術として医療現場や水質改善で期待される技術であり、後者は温室効果ガスの問題解決にもつながりうるため、よりよい機能を有する R_f 材料の開発において、相互作用の解明が重要である。

2. 研究の目的

本課題では、以下 2 つのテーマを掲げ、研究を進めた。

【テーマ 1】 R_f 化合物の各種溶媒中への溶解性の整理と凝集機構の解明

本テーマに関連する研究として、液体のパーフルオロアルカン ($CF_3(CF_2)_nCF_3$; $n = 4\sim 7$) と水の親和性に関する研究を行い、水面上のパーフルオロアルカンが興味深い挙動を示すことを明らかにした (成果)。本内容の目的は「4. 研究成果」でまとめて述べる。

【テーマ 2】 R_f 化合物への酸素分子や二酸化炭素分子の高い溶解性の起源解明

R_f 化合物に吸着した分子の解析を行うために、ラマン分光法による検討を行ったが、顕微光学系のラマン分光装置を用いた検討を進める中で本来の目的とは異なる興味深い結果が得られた。まず、 R_f 鎖の集合体で特異的に見られるアトロプ異性の識別に関する成果をあげた。またラマン分光法による R_f 鎖の分子配向解析にも成功し、簡易的な配向解析手法の構築に向けた基盤を作ることができた。成果) について、目的も含めて「4. 研究成果」で詳しく説明する。

3. 研究の方法

今回挙げた成果ではいずれも R_f 化合物の分子集合状態や分子配向の解明がカギであった。成果) では気水界面における吸着構造を調べる必要があり、これまでに研究実績がある赤外分光法による解析を行った。また、成果) についてはラマン光学活性 (ROA) 法を用いた。キラル化合物の解析にはじめて取り組むため、基礎的な化合物を用いた条件検討を行い、正しい測定が行われることを確認して、最終的な R_f 化合物の解析へと展開した。

4. 研究成果

上述した研究成果) および) について、それぞれまとめる。

液体のパーフルオロアルカンが水面上で特異的に示す性質

R_f 化合物はバルク水と親和性が低いことが知られている。この性質により、液体のパーフルオロアルカンは水には溶けずに水面上に液膜を形成する。過去の研究により、“分子集合していない”孤立 R_f 鎖は、水素結合が不完全な水分子と強く吸着する等、バルク物性とは逆に親和的、いわゆる dipole interactive な性質を示し、水面近傍では水表面に存在する OH 基と相互作用して、 R_f 鎖が特異的な配向吸着することが知られている (*J. Colloid Interf. Sci.* **483**, 353 (2016))。この結果を踏まえると、パーフルオロアルカン液膜と水の界面では特異的な分子配向や分子集合状態になっている可能性があるため、赤外分光法による検討を行った。具体的には、水面上に展開した液膜について赤外外部反射 (ER) 測定を行った (図 1)。

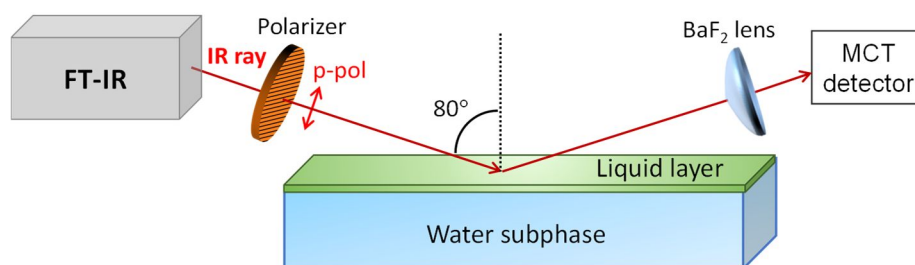


図 1 水面上の液膜の赤外 ER 測定概念図

液膜の厚みが数 μm になるくらいの溶媒を水面上に展開し、展開直後から溶媒由来のピークが消失するまで連続で赤外 ER 測定を行った。今回用いたパーフルオロアルカン ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CF}_3$; $n = 4\sim 7$) はすべて揮発性が高く、時間経過により溶媒由来のピークは小さくなったが、いずれも展開後約 20 分でピーク強度の減衰が収まり、興味深いことに 120 分後のスペクトルにも現れていた。固体表面上の液膜の場合、もっとも揮発しづらい $n = 7$ でも 5 分以内で完全に消失するため (*J. Chem. Phys.* **153**, 044703 (2020)), 水面上における長時間の残存は特異な現象といえる。

この理由として dipole interactive な性質による配向吸着の可能性を考え、s-および p-偏光を用いた測定を行った。その結果、溶媒由来のピークは入射角と偏光を考慮した赤外 ER 法の表面選択律 (SSR) には則さないことがわかった。スペクトルを詳細に検討したところ、パーフルオロアルカンが液滴状になったときに現れる表面モードが現れており、溶媒は液滴として水表面に残存していることがわかった。連続的な液膜ではないため赤外 ER 法の SSR が破綻したと考えられる。分子パッキングの指標となる CF_2 対称伸縮振動バンドに着目すると、自己凝集能が高い $n = 9$ を含めいずれもバルク液体に比べてパッキングが低下していた。これは、液滴の表面がもつ dipole interactive な性質によって、周りの水分子と相互作用した結果、パーフルオロアルカンどうしの分子パッキングが阻害されたことを意味する。言い換えると、液滴と水分子が相互作用していることを裏付ける結果で、この相互作用によって水表面に長い時間残存したと考えられる。

水面上に長時間残存する性質は、アルカン ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$; $n = 4\sim 7$) やクロロホルムのような溶媒では現れなかった。これら非フッ素系の有機溶媒の分子間相互作用はロンドンの分散力支配であるため、今回明らかにしたパーフルオロアルカンの性質は、大きな双極子由来の相互作用に起因する現象といえる。

R_f鎖の集合体で特異的に見られるアトロブ異性の識別

R_f鎖の大きな特徴として、鎖内の隣接する F 原子間の反発に起因するねじれ構造がある。ねじれ構造と大きな双極子由来の分子間相互作用という 2 つの因子によって、自発的に二次元集合構造を形成する。この R_f鎖間の集合力は水素結合をも凌駕する強固なもので (*J. Phys. Chem. C* **122**, 22018 (2018)), この集合構造により R_f化合物の各種物性を説明することができる (SDA 理論)。

“ねじれ”という単語から予想されるように、R_f鎖は不斉炭素を持たないものの、右・左巻き 2 つのねじれ構造をとりうるアトロブ異性を示す。R_f鎖が凝集していない孤立鎖では、2 つの構造間のポテンシャル障壁は低いため、希薄溶液中では右・左巻きの R_f鎖が等量存在するラセミ混合で、光学活性を示さないことが知られている。一方、R_f鎖の集合体では“同じねじれ構造”どうしでしか集合体を形成しないことが SDA 理論から予想される。すなわち、溶液状態の R_f化合物を自己集合させると、同じねじれ構造の R_f鎖を持つ分子が集合したドメインが形成し、各ドメインは光学活性を示すはずである。

ドメインレベルの微小領域における光学活性の解析を可能にすべく、顕微光学系のラマン分光器をラマン光学活性 (ROA) 測定用に改造し (図 2), 再結晶法により得た固体試料の ROA 測定を行った。ただし、固体の ROA はほとんど前例がないため、まず標準的な試料として、水溶液での研究例が多いアラニンについて、再結晶法により固体試料を用意し測定方法の検討に取り組んだ。その結果、励起光の照射位置の調整によって固体の ROA スペクトルを再現性良く測定できることを見出し、アラニンの L 体および D 体を識別することができた。R_f化合物の固体試料について ROA 測定を行ったところ明瞭な光学活性が観測され、量子化学計算による検討もあわせることで、右巻き・左巻きドメインの識別に成功した。また、溶液試料に比べて高感度測定ができる理由も明らかにした。

この成果は、これまで困難であった固体試料の ROA 解析に道を拓いた点でも評価され *J. Phys. Chem. A* 誌の Front Cover に選ばれた。

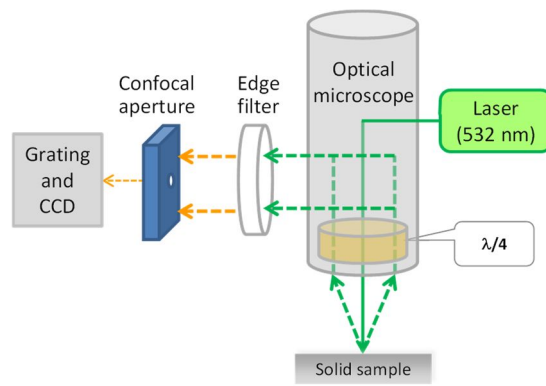


図 2 ROA 測定装置の概念図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計25件（うち査読付論文 25件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Shioya Nobutaka, Fujiwara Ryoi, Tomita Kazutaka, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 124
2. 論文標題 Simultaneous Analysis of Molecular Orientation and Quantity Change of Constituents in a Thin Film Using pMAIRS	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 2714 ~ 2720
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.0c00111	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 -
1. 著者名 Sakakibara Keita, Nishiumi Kosuke, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi, Tsujii Yoshinobu	4. 巻 52
2. 論文標題 pMAIRS Analysis on Chain-End Functionalization of Densely Grafted, Concentrated Polymer Brushes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 6673 ~ 6682
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.9b01149	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 -
1. 著者名 Shioya Nobutaka, Tomita Kazutaka, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Second Generation of Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 7177 ~ 7183
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b05316	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 -
1. 著者名 Tomita Kazutaka, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Eda Kazuo, Hasegawa Takeshi	4. 巻 92
2. 論文標題 Two-Dimensional Film Growth of Zinc Tetraphenylporphyrin with the Aid of Solvent Coordination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1335 ~ 1340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190100	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 -

1. 著者名 Hama Tetsuya, Seki Kousuke, Ishibashi Atsuki, Miyazaki Ayane, Kouchi Akira, Watanabe Naoki, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Probing the Molecular Structure and Orientation of the Leaf Surface of Brassica oleracea L. by Polarization Modulation-Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Plant and Cell Physiology	6. 最初と最後の頁 1567 ~ 1580
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/pcp/pcz063	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 -

1. 著者名 Shimoaka Takafumi, Sonoyama Masashi, Amii Hideki, Takagi Toshiyuki, Kanamori Toshiyuki, Hasegawa Takeshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Raman Optical Activity on a Solid Sample: Identification of Atropisomers of Perfluoroalkyl Chains Having a Helical Conformation and No Chiral Center	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3985 ~ 3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b11613	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 -

1. 著者名 Wang Chen, Hosomi Takuro, Nagashima Kazuki, Takahashi Tsunaki, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Zeng Hao, Mizukami Wataru, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Tamaoka Takehiro, Yoshida Hideto, Takeda Seiji, Yasui Takao, Baba Yoshinobu, Aoki Yuriko, Terao Jun, Hasegawa Takeshi, Yanagida Takeshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Rational Method of Monitoring Molecular Transformations on Metal-Oxide Nanowire Surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2443 ~ 2449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b05180	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 -

1. 著者名 Kise Ryuma, Fukumi Aki, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Sonoyama Masashi, Amii Hideki, Takagi Toshiyuki, Kanamori Toshiyuki, Eda Kazuo, Hasegawa Takeshi	4. 巻 92
2. 論文標題 Fluorous Property of a Short Perfluoroalkyl-Containing Compound Realized by Self-Assembled Monolayer Technique on a Silicon Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 785 ~ 789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180356	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 -

1. 著者名 下赤卓史	4. 巻 68
2. 論文標題 振動分光法により読み解く有機フッ素化合物の分子集合構造	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 分光研究	6. 最初と最後の頁 189-198
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimoaka Takafumi, Sonoyama Masashi, Amii Hideki, Takagi Toshiyuki, Kanamori Toshiyuki, Hasegawa Takeshi	4. 巻 123
2. 論文標題 Raman Optical Activity on a Solid Sample: Identification of Atropisomers of Perfluoroalkyl Chains Having a Helical Conformation and No Chiral Center	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 3985 - 3991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b11613	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 -

1. 著者名 Hama Tetsuya, Seki Kousuke, Ishibashi Atsuki, Miyazaki Ayane, Kouchi Akira, Watanabe Naoki, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Probing the Molecular Structure and Orientation of the Leaf Surface of Brassica oleracea L. by Polarization Modulation-Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Plant and Cell Physiology	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1093/pcp/pcz063	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 -

1. 著者名 Wang Chen, Hosomi Takuro, Nagashima Kazuki, Takahashi Tsunaki, Zhang Guozhu, Kanai Masaki, Zeng Hao, Mizukami Wataru, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Tamaoka Takehiro, Yoshida Hideto, Takeda Seiji, Yasui Takao, Baba Yoshinobu, Aoki Yuriko, Terao Jun, Hasegawa Takeshi, Yanagida Takeshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Rational Method of Monitoring Molecular Transformations on Metal-Oxide Nanowire Surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 2443 ~ 2449
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.8b05180	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 -

1. 著者名 Kise Ryuma, Fukumi Aki, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Sonoyama Masashi, Amii Hideki, Takagi Toshiyuki, Kanamori Toshiyuki, Eda Kazuo, Hasegawa Takeshi	4. 巻 92
2. 論文標題 Fluorous Property of a Short Perfluoroalkyl-Containing Compound Realized by Self-Assembled Monolayer Technique on a Silicon Substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 785 ~ 789
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20180356	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 -

1. 著者名 Nakamura Tomoya, Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Nishikubo Ryosuke, Hasegawa Takeshi, Saeki Akinori, Murata Yasujiro, Murdey Richard, Wakamiya Atsushi	4. 巻 31
2. 論文標題 Molecular Orientation Change in Naphthalene Diimide Thin Films Induced by Removal of Thermally Cleavable Substituents	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 1729 ~ 1737
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b05237	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 -

1. 著者名 Shioya Nobutaka, Murdey Richard, Nakao Kazuto, Yoshida Hiroyuki, Koganezawa Tomoyuki, Eda Kazuo, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 9
2. 論文標題 Alternative Face-on Thin Film Structure of Pentacene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 579
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-018-37166-6	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 Tomita Kazutaka, Shioya Nobutaka, Kise Ryuma, Shimoaka Takafumi, Yoshida Hiroyuki, Koganezawa Tomoyuki, Eda Kazuo, Hasegawa Takeshi	4. 巻 665
2. 論文標題 Structure control of a zinc tetraphenylporphyrin thin film by vapor annealing using fluorine containing solvent	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Thin Solid Films	6. 最初と最後の頁 85 ~ 90
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tsf.2018.09.015	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 -

1. 著者名 Shimoaka Takafumi, Ukai Hironori, Kurishima Kana, Takei Koutaro, Yamada Norihiro, Hasegawa Takeshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Molecular Aggregation of Perfluoroalkyl Groups Can Win the Hydrogen Bonding between Amides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22018 ~ 22023
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b07435	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 -

1. 著者名 Matsubara Teruhiko, Yasumori Hanaki, Ito Koichiro, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi, Sato Toshinori	4. 巻 293
2. 論文標題 Amyloid- fibrils assembled on ganglioside-enriched membranes contain both parallel -sheets and turns	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Biological Chemistry	6. 最初と最後の頁 14146 ~ 14154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1074/jbc.RA118.002787	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 -

1. 著者名 Isozaki Katsuhiko, Shimoaka Takafumi, Oshiro Satoshi, Yamaguchi Asako, Pincella Francesca, Ueno Ryo, Hasegawa Takeshi, Watanabe Takashi, Takaya Hikaru, Nakamura Masaharu	4. 巻 3
2. 論文標題 Robust Surface Plasmon Resonance Chips for Repetitive and Accurate Analysis of Lignin?Peptide Interactions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 7483 ~ 7493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.8b01161	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 Zhang Rui, Murata Michihisa, Wakamiya Atsushi, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi, Murata Yasujiro	4. 巻 3
2. 論文標題 Isolation of the simplest hydrated acid	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 e1602833
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.1602833	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 Shioya Nobutaka, Norimoto Shingo, Izumi Naoki, Hada Miyako, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 71
2. 論文標題 Optimal Experimental Condition of IR pMAIRS Calibrated by Using an Optically Isotropic Thin Film Exhibiting the Berreman Effect	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 901 ~ 910
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0003702816658673	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 -

1. 著者名 Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Murdey Richard, Hasegawa Takeshi	4. 巻 71
2. 論文標題 Accurate Molecular Orientation Analysis Using Infrared p-Polarized Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry (pMAIRS) Considering the Refractive Index of the Thin Film Sample	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Spectroscopy	6. 最初と最後の頁 1242 ~ 1248
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/0003702816676492	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 -

1. 著者名 Shioya Nobutaka, Shimoaka Takafumi, Eda Kazuo, Hasegawa Takeshi	4. 巻 50
2. 論文標題 Controlling Mechanism of Molecular Orientation of Poly(3-alkylthiophene) in a Thin Film Revealed by Using pMAIRS	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 5090 ~ 5097
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.7b00826	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 -

1. 著者名 Shimoaka Takafumi, Sonoyama Masashi, Amii Hideki, Takagi Toshiyuki, Kanamori Toshiyuki, Hasegawa Takeshi	4. 巻 121
2. 論文標題 Study of Perfluoroalkyl Chain-Specific Band Shift in Infrared Spectra on the Chain Length	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 8425 ~ 8431
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.7b08940	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 -

1. 著者名 Hama Tetsuya, Kouchi Akira, Watanabe Naoki, Enami Shinichi, Shimoaka Takafumi, Hasegawa Takeshi	4. 巻 121
2. 論文標題 In Situ Nondestructive Analysis of Kalanchoe pinnata Leaf Surface Structure by Polarization-Modulation Infrared Reflection?Absorption Spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 11124 ~ 11131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b09173	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 -

〔学会発表〕 計46件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 山口悠太, 下赤卓史, 塩谷暢貴, AJAYAGHOSH Ayyappanpillai, 森泰蔵, 有賀克彦, 長谷川健
2. 発表標題 赤外分光法による気水界面における -ゲル化剤の分子配向解析
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazutaka Tomita, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Controlling Technique of Molecular Arrangement of Porphyrin Derivatives in a Thin Film Using Intermolecular Interaction Studied by the pMAIRS and GIXD Techniques
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 相転移温度から分子の対称性および剛直性の情報を読み解く
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 膜厚に依存するDNNTの分子パッキング構造の解明
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井正道, 塩谷暢貴, 藤原龍以, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 DNNT前駆体の立体異性が前駆体の結晶化およびDNNTへの転化反応に及ぼす影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 ポルフィリン誘導体の官能基および中心金属に依存する分子凝集構造の統一的理解
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤井正道, 塩谷暢貴, 藤原龍以, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 pMAIRS法を用いたDNNT前駆体薄膜の熱転化反応の解析
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原龍以, 塩谷暢貴, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 基板表面特性がペンタセン前駆体薄膜の熱転化反応に及ぼす影響
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口悠太, 下赤卓史, 塩谷暢貴, AJAYAGHOSH Ayyappanpillai, 森泰蔵, 有賀克彦, 長谷川健
2. 発表標題 気水界面に吸着した γ -ゲル化剤の分子配向解析
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福海紅希, 下赤卓史, 塩谷暢貴, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルカン分子が水表面で示す特殊な分子間相互作用
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 分子間相互作用を利用したポルフィリン誘導体薄膜の分子配列制御
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 相転移温度から読み解く有機フッ素化合物の分子論的な特徴
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福海紅希, 下赤卓史, 塩谷暢貴, 長谷川健
2. 発表標題 界面で起こるパーフルオロアルカンの特殊な分子間相互作用
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 融点に影響を与える分子構造因子
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 ポルフィリン誘導体の分子間相互作用に基づく薄膜中の分子配列制御
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原龍以, 塩谷暢貴, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 ペンタセンの酸化がペンタセン前駆体の熱転化反応中の薄膜成長へ及ぼす影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 低分子有機半導体のface-on配向を実現する製膜条件の最適化
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤井正道, 塩谷暢貴, 藤原龍以, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 DNTT前駆体の立体異性が薄膜中の構造転換反応に及ぼす影響
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史
2. 発表標題 プロトン伝導膜中の吸着水および有機フッ素鎖の役割に関する振動分光学的研究
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原龍以, 塩谷暢貴, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 pMAIRS-CLS法によるペンタセン前駆体の薄膜中における熱転化反応の定量的解析
3. 学会等名 第14回有機デバイス・物性院生研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 湿式薄膜中で のポルフィリン誘導体 の結晶多型制御
3. 学会等名 第14回有機デバイス・物性院生研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takeshi Hasegawa, Ryoji Fujiwara, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka
2. 発表標題 MAIRS and Chemometrics: Quantitative Pursue of Chemical Reaction in a Thin Film
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazutaka Tomita, Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Understanding Polymorphism of Tetraphenylporphyrin in a Solution Processed Film Using GIXD and pMAIRS Techniques
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takafumi Shimoaka, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Raman optical activity specifically found on solid samples of perfluoroalkyl compounds having helical conformation and no chiral center
3. 学会等名 10th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS10) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 第2世代MAIRS (MAIRS2) の基礎と応用
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーザーズフォーラム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 ポルフィリン誘導体が薄膜中で示すポリモルフィズムの解明
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーザーズフォーラム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福海紅希, 下赤卓史, 塩谷暢貴, 長谷川健
2. 発表標題 水面と一体化するフッ素系溶媒：赤外外部反射法による解析
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーザーズフォーラム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原龍以, 塩谷暢貴, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 pMAIRS-CLS法によるペンタセン前駆体の薄膜中における熱転化反応の定量的解析
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーズーズフォーラム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 固体試料表面の高感度ラマン光学活性解析
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーズーズフォーラム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 有機半導体薄膜の分子配向を決める製膜因子の分光学的検討
3. 学会等名 令和元年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤原龍以, 塩谷暢貴, 富田和孝, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 pMAIRS法を利用した薄膜中の化学種定量
3. 学会等名 令和元年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 富田和孝, 塩谷暢貴, 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 pMAIRS法とGIXD法を用いたポルフィリン誘導体が塗布膜中で示すポリモルフィズムの解明
3. 学会等名 令和元年度日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史
2. 発表標題 有機フッ素化合物の分子集合構造を読み解く振動分光法の開拓
3. 学会等名 令和元年度日本分光学会年次講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nobutaka Shioya, Takafumi Shimoaka, Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Optical and Structural Anisotropy in Pentacene Thin Films Revealed by pMAIRS
3. 学会等名 2019 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史, 鶴飼裕紀, 山田哲弘, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖を有する両親媒性分子の凝集支配因子の赤外分光法による検討
3. 学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史, 長谷川健
2. 発表標題 ラマン分光イメージング法による固体試料表面の光学異性体の識別
3. 学会等名 サーモフィッシャーサイエンティフィック FT-IR・ラマンユーザーズフォーラム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史, 園山正史, 網井秀樹, 高木俊之, 金森敏幸, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖特有のねじれ構造に起因するアトロプ異性体のラマン分光イメージング法による識別
3. 学会等名 日本分析化学会 第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史
2. 発表標題 赤外分光法で読み解く機能性有機薄膜の分子配向
3. 学会等名 膜工学サロン(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史, 園山正史, 網井秀樹, 高木俊之, 金森敏幸, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖のねじれ構造に起因するアトロプ異性のラマン分光法による識別
3. 学会等名 第41回フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史
2. 発表標題 固体試料のROA解析：パーフルオロアルキル化合物のアトロプ異性の識別をめざして
3. 学会等名 先端的レーザー分光の若手シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史，長谷川健
2. 発表標題 相転移温度から読み解く有機フッ素化合物特有の分子論的性質
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下赤卓史，長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖のCF伸縮振動バンドが赤外スペクトルに示す特異な鎖長依存性の解明
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Takafumi Shimoaka, Masashi Sonoyama, Hideki Amii, Toshiyuki Takagi, Toshiyuki Kanamori, Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Unusual band shift specifically found for the CF stretching vibration on the chain length of a perfluoroalkyl group
3. 学会等名 ICAVS9（国際学会）
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 Takafumi Shimoaka, Nobutaka Shioya, Miyako Hada and Takeshi Hasegawa
2. 発表標題 Quantitative Molecular Orientation Analysis in Organic Semiconductor Thin Films Having a Rough Surface by pMAIRS
3. 学会等名 SciX 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 下赤卓史, 鶴飼裕紀, 山田哲弘, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖の分子凝集力は水素結合をしのぐか?
3. 学会等名 第40回フッ素化学討論会
4. 発表年 2017年～2018年

1. 発表者名 下赤卓史, 園山正史, 網井秀樹, 高木俊之, 金森敏幸, 長谷川健
2. 発表標題 ラマン分光法によるパーフルオロアルキル鎖のねじれ構造解析
3. 学会等名 日本化学会第98春季年会
4. 発表年 2017年～2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

所属研究室HP https://www.scl.kyoto-u.ac.jp/~yoeki/ 所属研究室facebook https://www.facebook.com/thinfilms
--

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
---------	---------