

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：13802

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04813

研究課題名(和文) ナノ原子溝が誘起する高配向J会合体における超放射の観測

研究課題名(英文) Observation of Superradiance from Highly Oriented J-aggregates Induced by Atomic Nano-grooves

研究代表者

田中 利彦 (Tanaka, Toshihiko)

浜松医科大学・医学部・教務補佐員

研究者番号：10709819

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：(1)計画していたJ会合体発光マイクロ分布測定システムを作製し、機能を確認した。なおこのシステムはナノ粒子の集合体の観察にも有用であった。  
(2) 上記システムを用い、次の色素薄膜中に存在するJ会合体からの発光分布を観測でき、そこに超放射を含んでいる可能性がある。色素薄膜は色素分子(アゾ系、ビスアゾメチン系、等)を一軸配向したポリテトラフルオロエチレン薄膜表面に蒸着して作製するが、色素も高度に配向しかつ部分的局所的にJ会合体を生成している。  
(3) あるビスアゾ色素分子の場合、高速で蒸着すると製膜後のJ会合体の吸収極大ピーク波長は増大が続き最終的にはおよそ1 $\mu$ mの近赤外領域に達した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で見出した高度に配向した会合体の発光は超放射を含んでいる可能性があり、又近赤外光の場合もありうる。発光デバイスに発展しうる可能性がある。近赤外光は医療や軍事の分野で重要であり、又超放射は極めて閾値が低いレーザーを実現するのに有利な現象である。又レーザーの偏光にはまた高度な配向が相互作用を高める。したがって、将来には寿命が短い課題を抱える有機半導体レーザーの改良に寄与しうる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：(1) A measurement system for 2D distribution of the light emitting from J-aggregates was prepared.

(2) By utilizing the system, we successfully obtained the distribution of that from the following J-aggregates: they were grown partially and locally in the dye molecular films oriented on an aligned poly(tetrafluoroethylene) layer through evaporation of dye (azo, bisazo, etc.).

(3) A bisazo dye gives an absorption peak shifted significantly to NIR upto 1 micron.

研究分野：ナノ表面

キーワード：超放射 J会合体 ポリテトラフルオロエチレン 分子配向 色素 原子溝

### 1. 研究開始当初の背景

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、いくつかの線形の色素化合物分子を真空蒸着すると、PTFEの作用で高度に一軸配向しつつ堆積して、部分的かつ局所的にJ会合体を形成することが既に判明していた<sup>1-3)</sup>。この会合体形成は開発した面内分布測定装置によって確認出来たが(17K04996)<sup>4)</sup>、そのとき同時にこのJ会合体から微かな発光の兆候が見られた。J会合体は高速に発光する可能性(超放射)があり、さらに一軸配向はレーザー光との相互作用に有利であるため、デバイスに適用出来る可能性があると考えた。しかしそのためにはこの発光がJ会合体に由来することをはっきり確かめる必要があった。

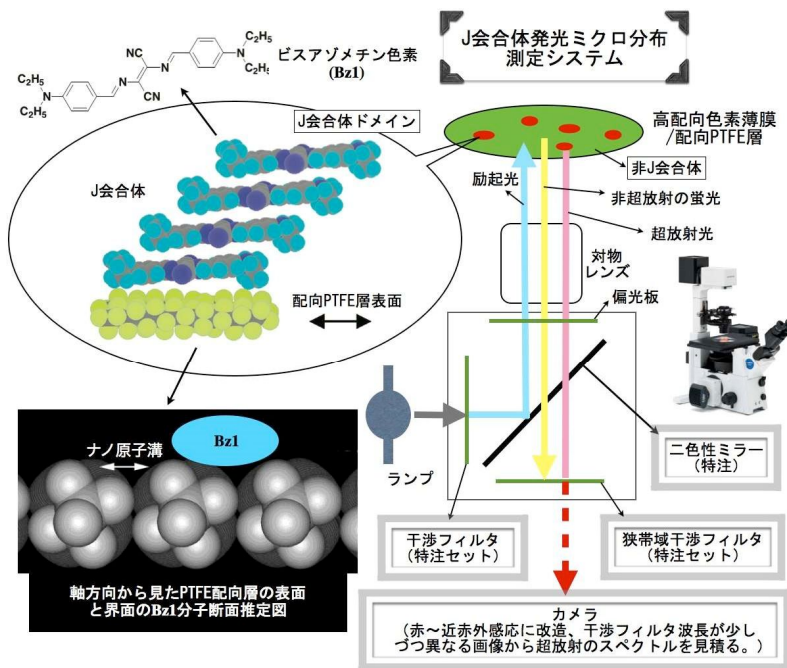


図1 システムによる発光分布測定概要

### 2. 研究の目的

そこで本代表者らは、まず第一に面内発光分布を測定するシステムを開発し、第二にこれを用いて薄膜内で部分的に成長しているJ会合体からの発光を確認したいと考えた。その発光が確認できれば、それらから極めて有用な超放射が得られる可能性があるからである。

### 3. 研究の方法

計画した光学顕微鏡、二色性ミラー、干渉フィルタを組み合わせたJ会合体発光マイクロ分布測定システム(図1)を作製し、J会合体が分布している部分のおよその発光波長を測定できるようになった。また従来より使用していた分子動力学モデル計算<sup>5,6)</sup>によってPTFE一軸配向薄膜上での色素分子の配向メカニズムを解析した。

### 4. 研究成果

PTFEの一軸配向薄膜上に部分的に成長している配向したJ会合体(アゾ色素、ビスアゾメチン色素、等)の発光分布が測定できた(図2)。干渉フィルタを入れた測定で発光色とJ会合体由来ピークの関係を確認できた。とりわけアゾ色素は通常では発光せず、J会合体を形成することで始めて赤色領域で発光するので、これが確かにJ会合体に帰属することを示す。J会合体以外の成分や不純物による影響(エネルギー移動等)によって大部分は純粋な発光とは思えないが、純度を高めればJ会合体本来の早い発光が顕著になり超放射が現れると考えられる。すでに微かに超放射を含んでいる可能性もある。

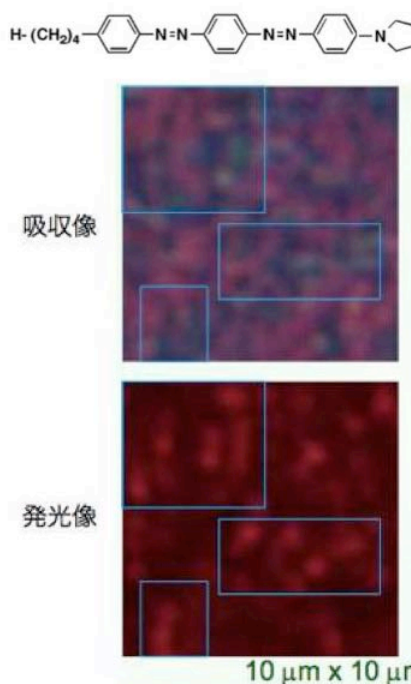


図2. ビスアゾ色素分子とその高配向薄膜中のJ会合体の分布、吸収像の青黒い部分にJ会合体が存在し、そこから赤い発光が見られる。J会合体ピークに合わせた干渉フィルタを発光観察で用いている。

図2. ビスアゾ色素分子とその高配向薄膜中のJ会合体の分布、吸収像の青黒い部分にJ会合体が存在し、そこから赤い発光が見られる。J会合体ピークに合わせた干渉フィルタを発光観察で用いている。

色素には特異な発光を示す場合もあった。図 2 は最も J 会合しやすいアゾ色素の一つ<sup>3)</sup>であるが、真空蒸着を高速 (毎秒 5 nm 以上) で行くと、蒸着直後から膜の構造が顕著に粒状に変化し、最終的に吸収波長が大幅に超波長化して近赤外領域に達した。近赤外領域の吸収や発光は、医療分野、軍事分野等の利用が待望されていることから、今後の発展の期待がさらに膨らんだ。またこのような大幅な赤方変移は、古典的な J 会合体の形成メカニズムではとても説明出来ない。分子間の電荷移動が関与していると考えられるが、軌道計算によってその事を裏付けることも出来た。又この赤方変移の際には J 会合体が増えている傾向も見られた。

一方、薄膜中で色素分子を配向させるためにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) のラビング膜上に色素分子を蒸着する方法を用いて来たが、その配向メカニズムの解明もさらに進捗した。PTFE に固有なヘリックス構造により、PTFE 鎖間に生じる表面の溝がラビング方向に配列していて、そこに線形な色素分子が一つはまり込んで臨界核となるため、配向度はそのはまり込んだ状態ではほぼ決まる。はまり込む事は判っていたが<sup>5-6)</sup>、その過程だけで薄膜全体配向秩序度がほぼ決まってしまう事は十分理解出来ていなかった。臨界核を仮定することでこの問題が解決した。したがってこの機構は正に“原子溝エピタキシー”と称しても良いと思われる。

このメカニズムの配向では一般に色素の形状が線形である事が必要であるが、末端基の微妙な影響も大きく、その適切な分子設計で極めて高い一軸配向度が得られる。この影響も今回さらに詳細に明らかにすることが出来た。この知見は分子設計上有用であり、また超放射を得るためにも有利であると思われる。その意味で本研究を通じて長年にわたる代表者の PTFE 一軸配向薄膜上での配向成長の本質的意義が明確になったと考えている。学術振興会のご支援に感謝する。

波及効果になるが面内分布測定装置はナノ粒子 (ナノダイヤモンド) 集合体のキャラクタリゼーションにも有効であり、それらナノシートの結晶性を示すデータ<sup>7)</sup>が得られた。結晶性は一定の粒径分布があるナノダイヤモンド粒子に大きさや形の似た基本粒子が存在することを示しているかも知れない。

#### 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. ”Diamond-rich crystalline nanosheets seeded with a Langmuir monolayer of arachidic acid on water”, T. Tanaka, Y. F. Miura, T. Aoyama, K. Miyamoto, Y. Akagi, M. Uchiyama, E. Osawa, *RSC Advances.*, **2022**, 12, 26575 [Open].

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 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Toshihiko Tanaka, Yasuhiro F. Miura, Tetsuya Aoyama, Kazunori Miyamoto, Yoshiya Akagi, Masanobu Uchiyama, Eiji Osawa	4. 巻 12
2. 論文標題 Diamond-rich crystalline nanosheets seeded with a Langmuir monolayer of arachidic acid on water	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 26575-26579
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d2ra04757h	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9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tetsuya Aoyama, Toshihiko Tanaka
2. 発表標題 Locally Growing J-Aggregates and Enormous Red Shift in Molecularly Oriented Bisazo Dye Films
3. 学会等名 18th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF18)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jian Yu, Atsuya Muranaka, Masamitsu Ishitobi, Hirohito Umezawa, Masanobu Uchiyama, Yutaka Yamagata, Toshihiko Tanaka, Shinya Matsumoto, Tetsuya Aoyama
2. 発表標題 Enormous Red Shift Induced by J-Aggregates Formed in Rapidly Vacuum Deposited Thin Films
3. 学会等名 KJF International Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics 2023（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中利彦, 石飛昌光, 青山哲也, 村中厚哉, 梅澤洋史, 三浦康弘, 山形豊, 内山真伸
2. 発表標題 配列ポリテトラフルオロエチレン表面における線形色素分子の原子溝エピタキシと末端アルキル基
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jian Yu, Atsuya Muranaka, Masamitsu Ishitobi, Hirohito Umezawa, Masanobu Uchiyama, Yutaka Yamagata, Toshihiko Tanaka, Shinya Matsumoto, Tetsuya Aoyama
2. 発表標題 Different formation characteristics of J-aggregates in two bisazo dyes with very similar chemical structure
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田中利彦, 青山哲也, 石飛昌光, 村中厚哉, 梅澤洋史, 三浦康弘, 山形豊, 内山真伸
2. 発表標題 配列ポリテトラフルオロエチレン表面における線形色素分子の原子溝エピタキシと末端アルキルアミノ基
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田中利彦, 青山哲也, 石飛昌光, 村中厚哉, 梅澤洋史, 余健, 松本真哉, 三浦康弘, 山形豊, 内山真伸
2. 発表標題 配列したポリテトラフルオロエチレン表面に生成する色素分子の高配向 J 会合体
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 青山哲也, 余健, 村中厚哉, 石飛昌光, 梅澤洋史, 松本真哉, 内山真伸, 山形豊, 田中利彦
2. 発表標題 分子配向ビスアゾ色素J会合体薄膜における超長波長シフト(II)
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tetsuya Aoyama, Atsuya Muranaka, Masanobu Uchiyama, Yutaka Yamagataa, Jian Yu, Shinya Matsumoto, Masamitsu Ishitobi, Hirohito Umezawa, Toshihiko Tanaka
2. 発表標題 Local spatial distribution and enormous red shift of molecularly-oriented J-aggregates
3. 学会等名 13th International Conference on Nano-Molecular Electronics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青山哲也、余建、村中厚哉、石飛昌光、梅澤洋史、松本真哉、内山真伸、山形豊、田中利彦
2. 発表標題 分子配向ビスアゾ色素J会合体薄膜における超長波長シフト
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022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	青山 哲也  (Aoyama Tetsuya)  (50342738)	国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センター・専任研究員   (82401)	

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		
英国	University of St Andrews		