

# 分子構造と物性を結ぶ“二次元分子集合”を極める

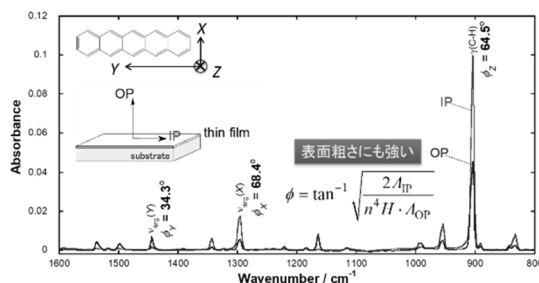
## 分子環境解析化学

### 【はじめに】薄膜は有機機能性材料開発の最先端

ペロブスカイト太陽電池，有機薄膜トランジスタ，健康診断用化学センサーなど，多くの有機先端材料に“薄膜”が使われています。これは，電荷の分離や輸送にナノメートル領域の薄さが必要であることに加えて，分子の並びを高度に制御する必要があるからです。

◎**薄膜を見る**：分子の並び，すなわち“分子集合構造”を制御するには，まず集合構造を視る手段がないと，製膜条件などの実験条件にフィードバックできず，構造制御はできません。このため，集合構造を視ることは，物性制御に不可欠な技術です。また，高分子材料に多く見られる“非晶”の構造可視化も含めた複雑な膜構造を，どのような構造パラメータで明らかにするか，現在でも未踏の分析領域です。当研究室では，分子配向，結晶多形，表面モルフォロジーなどを**構造パラメータ**として，分光光学や結晶学を利用して具体的に明らかにする方法の開発に取り組んでいます。

a. **MAIRS という魔法**：とくに，薄膜の分子配向を構造パラメータとして定量化できる最先端の手法として開発した多角入射分解分光法(MAIRS)は，結晶化の程度に関係なく高い精度で官能基ごとに解析できます(図1) [1,2]。また，大面積の製膜に適したスピコート法などで製膜して得られる平滑性の低い薄膜についても，高い再現性と精度が維持できる唯一無二の分光分析法として，大きな注目を集めています。これは，物理の原理をそのま



$$\cos^2 \phi_X + \cos^2 \phi_Y + \cos^2 \phi_Z = 1.00 \quad \text{方向余弦の式 (ピタゴラスの定理の3次元版)}$$

図 1. ペンタセン蒸着膜の MAIRS スペクトル。官能基ごとに配向が高精度に求まる。

ま装置化するのではなく，そこに多変量解析という数学マジックを加えることで実現したものです。こうした新たな発想で，分光測定そのものに革新を起こしています[3]。

b. **世界最強の薄膜構造解析拠点**：さらに，薄膜の結晶学的分析に圧倒的な威力を発揮する微小角入射 X 線回折(GIXD)を導入し，結晶多形と結晶子の配向分布の両方を明らかにできる体制を整えて MAIRS-GIXD 法を確立し，従来の方法で未踏の分析領域と考えられていたものをすべてカバーできるようになります。また，非晶のモルフォロジーの分光学的解析[4]にも挑み，情報量とオリジナリティーともに世界最強の薄膜分析拠点がまもなく実現します。

c. **新しい構造パラメータを読み取る**：膜構造で至難な研究対象は，材料機能の根源が非晶にある場合です。非晶は「結晶ではない」と言っているだけで，具体的な構造のヒントを与えないだけでなく，分子が稠密に詰まっているという仮定から

抜け出せないのも問題です。非晶内部にある小分子が移動可能な分子サイズの空隙は、有機材料の機能に大きく影響します。材料内部に隠れた“表面”は、分光学的には表面モードで捉えられます。すなわち、内部のモルフォロジーを構造パラメータとして分光学的に定量分析し、材料化学に革新的な研究方針を与えようとしています。

◎**薄膜を創る・操る**：薄膜の大面积化に適した蒸着法とスピコート法は、いずれも広く使われる成膜法ですが、経験や総当たりによる非効率で科学的にも合理性に欠ける研究がほとんどです。MAIRS-GIXDで構造パラメータを見ながら実験条件や分子設計に還元し、分子論的な議論のもとで、合理的で高効率な膜構造制御法の革新を目指します。

構造パラメータが実験で容易に得られる我々の環境は、分子設計による構造制御に考える土台を与えます。有機合成に経験のある若手の活躍が始まっています。

◎**薄膜を通じて物性発現機構を学ぶ**：集合化した分子は、一分子のときとはまったく異なる性質を示すことが珍しくありません。典型

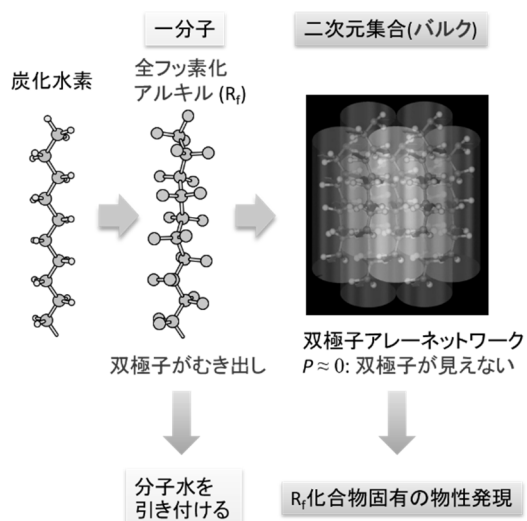


図 2. 有機フッ素材料の謎を解く SDA 理論の概略図。

的な例が、有機フッ素化合物に見られます[5]。

テフロンという商品名で名高いポリテトラフルオロエタン(PTFE)は、水も油もはじくフルオラス性と呼ばれる物性が実用的に広く使われています。PTFEは、アルキル鎖の水素をすべてフッ素に置換したもののポリマーです。単純に C-F 結合の大きな永久双極子を考えると、双極子間相互作用で水を引きつけるように思えますので、水をはじくという性質は一見矛盾するよう思えます。

しかしこれは、一分子での議論をマクロな集合系の性質と直接結びつけようとして論理が破綻した例で、途中の“分子集合構造の議論”が鍵となるのです。これを解明した階層双極子アレー(SDA)理論は、環境調和型の有機フッ素材料を開発するうえでも不可欠の考え方として注目されています。

また、有機フッ素材料は、MAIRS-GIXDによる解析や、内部モルフォロジー解析とも深く関係する材料です。ここでも、未踏の構造-物性相関の解析に挑戦しています。

【最後に】化学、物理、数学のどれか一つでも興味を持って臨めば、我々の研究にすぐに参画することができます。未解明の物性解明や、新規物性の開発に取り組みたい若い意欲をお待ちしています。

#### ◎参考文献

1. T. Hasegawa, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4112.
2. T. Hasegawa, N. Shioya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, *93*, 1127.
3. T. Hasegawa, *Quantitative Infrared Spectroscopy for Understanding of a Condensed Matter*, Springer, Tokyo, **2017**.
4. A. Fukumi, T. Shimoaka, N. Shioya, N. Nagai, T. Hasegawa, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044703.
5. T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903.