

## 研究課題別評価

1. 研究課題名 : 分子的に精密設計した色素集合体の二次元配列と光学的応用

2. 研究者氏名 : カートハウス オラフ

3. 研究の狙い :

色素の集合は1930年代から研究されている。集合体がモノマーかにより分子の光学的特性及び電子特性に大きな相違が生じるため、これらフォトニクスデバイスや電子デバイス(例えば太陽電池、発光ダイオード、非線形光学材料、光増感材料など)は色素集合状態いかんでその機能が決定される。色素集合体については知られているが、分子レベルで色素集合体を積極的にコントロールすることはまだ挑戦の段階である。

本研究の目的はつぎの二点である。1) 単独の色素集合体を作製し、集合体のサイズと光学特性の関係を明らかにする。2) さらに、分子の自己組織化を利用して、二次元配列を持つマイクロメーターサイズの色素パターンを作成する。その結果、それぞれの集合体は微少な光源になりその集合体パターンは新しいフォトニクス効果(例えばレーザー光線を出す、フォトニック結晶特性)を持つことになる。

4. 研究結果 :

4.1. 高分子マイクロドーム中のJ?会合体作製 :

基板上的いわゆる「高分子マイクロドーム」中に閉じ込められたシアニン色素の配向性と集合体をナノスケールで制御する新しいアプローチを使用している。そのマイクロドームは希薄な高分子溶液からキャストすることで簡単に形成される。キャスト溶液の「ディウェッティング」という自己組織化によって、狭いサイズ分布を持ったドームを作製することが可能となった。シアニン色素と高分子を混合してキャストすると、様々なサンプルが作製でき、また色素の濃度とドームの直径が簡単に制御できる。蛍光顕微鏡と新たに開発したレーザー付き顕微分光器を使って、ドームの光特性を測定した。色素をドーム中に取り込み、色素の濃度によって、ドーム中の色素集合状態を制御することができた。閾濃度以下ではサンプルは色素の分散状態の蛍光スペクトルを示す。閾濃度以上ではJ?会合体や結晶のスペクトルを示す。使用した六つのシアニン色素中、三つがポリスチレン中でJ?会合体になる。これらの閾濃度は0.1%~1%である。閾濃度において、ドーム中にJ?会合体が一つ確認された。閾濃度より高い濃度では、ドーム中にJ?会合体が数個確認された。単一ドームの蛍光スペクトル測定から、濃度の高いサンプルほどスペクトルは長波長にシフトすることが分かった。また、ドームサイズが大きければ大きいほどスペクトルは長波長にシフトすることも分かった。これらの実験結果によって、J?会合体のサイズはポリスチレン中の色素濃度やポリスチレンドームのサイズで決定される。この結果は非常に興味深いもので、J?会合体の新たな応用も可能になる。

しかし、ドーム中の一つのJ?会合体のサイズはまだ直接測定することはできない。蛍光顕微鏡観察によって、閾濃度のサンプルの場合、単一の蛍光スポットしか今は見ることはできないが、このスポット中に数個のJ?会合体が存在する可能性はあると考えられる。

#### 4.2.低分子マイクロドーム作製：

シアニン色素の J? 会合体を制御する研究において、ディウェッティング現象を用いて様々な材料のマイクロドーム化が可能になることが明らかになった。

ディウェッティングは全く純粋に一般的な物理的プロセスであり、従って多くの異なる化合物から様々なマイクロドームを作製することができるのである。

##### 4.2.1.電子発光材料の安定化

有機発光ダイオードで良く使われている TPD のホール輸送材料は薄膜中で結晶化するが、結晶化するとデバイスの機能性は弱くなる。TPDのマイクロドーム構造を作製することで、アモルファス状態は安定になり、発光デバイスを作製することができる。しかし、デバイスの表面に占めるドームの割合は20%程度であり、デバイスの全体の明るさは減少する。

##### 4.2.2.光機能性材料の結晶制御

様々な低分子光機能性材料のマイクロドームの作製が可能になった。キャスト後、どのような環境を与えるかによって、異なる凝集体 (アモルファス、単結晶、多結晶、ファイバー)を作ることができる。顕微分光器観察によって、一つのマイクロドームの特徴が明らかになる。そして多くの場合、化合物の光学特性は集合状態によって決まり、時にはマイクロドームのサイズに左右されることもある。

#### 5.自己評価：

研究目標として掲げていた J? 会合体のサイズ制御と単一 J? 会合体の観察は達成することができた。ディウェッティング法を用いて初めてポリマーマイクロドーム内に色素を閉じ込め、J? 会合体を形成することに成功した。シアニン J? 会合体内のサイズ効果は初めて実際に観察された。また、それによって理論的に予測されていたサイズ効果についても観察することができた。しかし、それだけにとどまらない。この研究によって、様々な新しい実験コンセプトに繋がる新しい道が開けた。多方面での使用が期待される顕微分光器が開発された。大きい面積のマイクロドーム作製のための「ローラー法」が開発された。「マイクロドーム作製法」を使ってサイズの異なる様々な材料をつくり出すことが可能になった。結果として、現在の研究は初めの目的を達成しただけではなく、光機能性材料を用いたディウェッティング方法から新しいフォトンクスやエレクトロニクスのデバイスをつくり出すことをも可能にした。しかし、そのために、様々なハードルをこれからも超えていかなければならない。

#### 6.研究総括の見解：

色素の集合状態と光学特性の関係は古くから知られていたが、その詳細な研究は行われていない。本研究において、高分子ドームを用いた簡単な方法で、色素のサイズなど集合状態を制御したことは重要である。これにより、色素のサイズと光学特性の詳細な関係が明らかとなり、さらに応用展開の可能性もでてきた。

#### 7.主な論文等：

1. O. Karthaus, T. Imai, D. Miyakawa, M. Watanabe, Dewetting-Assisted Micro-Crystallization of Dyes ; Nanotechnology toward the Organic Photonics(H. Sasabe (Ed.), GooTech), p. 181-187 (2002)

2. 加賀 和明、岡本 潔、知場 亮太、カートハウス オラフ、"マイクロメートルサイズのポリマードーム中のシアニン色素 J 会合体のサイズ効果", 高分子論文集, 59, 661-664, 2002
3. O. Karthaus, "Preparation of micrometer-sized chromophore aggregates", Nano-Optics (S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie (Eds.), Springer-Verlag Heidelberg), pp 168-173 (2002)
4. O. Karthaus, Y. Kawatani, "Self-Assembly and Aggregation Control of Cyanine Dyes by Adsorption onto Mesoscopic Mica Flakes", Jpn. J. Appl. Phys., 42, 127-131 (2003)
5. O. Karthaus, R. Chiba, T. Imai, K. Kaga, S. Kurimura, R. Nakamura, K. Okamoto, J. Sato, "Mesoscopic aggregation control of organic fluorophores in dewetted thin films", Organic Nanophotonics, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics and Chemistry Vol. 100 (F. Charra, V. M. Agranovich, F. Kaizar (Eds.), Kluwer, Dordrecht), pp. 265-277 (2003) ISBN 1-4020-1280-2
6. O. Karthaus, "Control of Dye Aggregates in Microscopic Polymer Matrices", Chemistry of Nanomolecular Systems - towards the Realization of nanomolecular Devices (T. Nakamura, T. Matsumoto, H. Tada, K.-I. Sugiura (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg), pp 149-160 (2003) ISBN 3-540-44135-2
7. O. Karthaus, K. Okamoto, R. Chiba, K. Kaga, "Size Effect of Cyanine Dye J-Aggregates in Micrometer-sized Polymer "Domes" ", Intl. J. Nanosci, accepted
8. O. Karthaus, K. Kaga, J. Sato, S. Kurimura, K. Okamoto, T. Imai, "Hierarchic Mesoscopic Patterns of Dye Aggregates in Self-Organized Dewetted Films", Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems, ACS Symposium Series No. 869; Pojman, J. A.; Tran-Cong-Miyata, Q. Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 2003, in press
9. O. Karthaus, T. Imai, J. Sato, S. Kurimura, R. Nakamura, "Control of crystal morphology in dewetted films of thienyl dyes", Appl. Phys. A, accepted

依頼講演 海外 3 件、国内 2 件

特許

1. カートハウス オラフ、特開 2001-250496, 高分子マイクロドームを用いるイオン性色素分子集合体サイズ制御方法, (2001.8.21)