

# 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应用

カートハウス オラフ

(千歳科学技術大学・光科学部物質光科学科)

## 1. 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）は色素集合の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小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を持つことになる。

## 2. 研究結果と考察

(1) 高分子マイクロドーム中のJ-会合体作製：基板上のいわゆる「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「ディウエッティング」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、色素の濃度とドームの直径が簡単に制御でき、様々なサンプルが作製できる。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。色素をドーム中に閉じ込め、色素濃度によって、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により決定されることが分かった。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が期待される。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が残されている。

(2) 低分子マイクロドーム作製：ディウエ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、従って多くの異なった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。

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。

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、異なった凝集体（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。

### 3. 主な論文

1. O. Karthaus, Preparation of micrometer-sized chromophore aggregates, in "Nano-Optics", S. Kawata, M. Ohtsu, M. Irie (Eds.), Springer-Verlag Heidelberg, pp 168-173 (2002)
2. O. Karthaus, K. Okamoto, R. Chiba, K. Kaga, Size Effect of Cyanine Dye J-Aggregates in Micrometer-sized Polymer "Domes", Intl. J. Nanosci, 1, 461-464 (2002)
3. 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)
4. O. Karthaus, T. Imai, J. Sato, S. Kurimura, R. Nakamura, Control of crystal morphology in dewetted films of thienyl dyes, Appl. Phys. A, accepted

### 4. その他

特許カートハウス 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)