

和田超分子科学研究室 Supramolecular Science Laboratory

主任研究員 和田 達夫
WADA, Tatsuo

超分子や超構造分子およびこれらの複合体からなる超分子系の光・電子物性を現象論的に理解するばかりでなく、分子レベルでの化学構造と機能発現の相関について、電子状態やトポジカルな分子構造などの分子論的な解釈を通して超分子材料設計の基盤を築くとともに、光画像情報材料やソフト・オプトエレクトロニクスデバイスの開発を目指す。分子認識に伴う電子状態変化を非線形光学分光を用いて、その次元性や異方性を明らかにする。誘起される劇的な光・電子応答の変化の利用と分子レベルのオングストロームオーダーの構造変化を巨視的に発展することにより、スイッチング可能なソフト・オプトエレクトロニクス材料への展開を図る。新しい原理に基づく光誘起屈折率変化を利用した空間変調器や光ホログラム表示素子を構築する。

1. 多機能性超分子、ソフト・オプトエレクトロニクス材料の創製

(1) 分子ねじれを示す多機能キラル化合物の光・熱応答挙動 (和田, 川本, 志賀^{*4})

代表的な光応答部位であるアゾベンゼンと分子ねじれ部位であるピナフチルを含む光・熱応答キラル化合物を設計・合成した。この化合物の外場応答性を検討したところ、熱によってピナフチルの二面角が繰り返し変化することがわかった。一方、アゾベンゼンの光異性化反応によって分子構造が大きく変化するにもかかわらず、化合物は分子ねじれを示さなかった。また、化合物を液晶分子へ少量ドーピングすると、分子キラリティーに由来するらせん構造(キラルネマチック相)を発現し、液晶混合物は光または熱に対して異なる応答を示した。液晶らせん長は温度の上昇とともに短くなることがわかった。このことは、キラル化合物の分子ねじれが熱によって誘起され、結果として液晶らせん構造が安定化するためであると考えた。一方、サンプルへ光を照射すると、キラル化合物の光異性化反応によってらせん構造が消失した。以上の結果よりキラル化合物は、液晶らせん構造を不安定化するトリガーとして機能することが明らかとなった。

(2) 構造化光電変換素子 (和田, 青山, Ribierre^{*2}, 渡邊^{*4}, 福地^{*4})

我々の有機オプトエレクトロニクス素子の開発に向けた取り組みは、材料開発に加えて、有機材料の特徴である配向性、可撓性、会合性などを利用した素子の構造化による研究も行っている。有機太陽電池として注目されているバルクヘテロ接合型太陽電池は相分離したドナー/アクセプター(D/A)で形成されており、非常に実効界面面積が広いという利点がある。しかし、均一な分散膜であるためにキャリアパスが制御されておらず、キャリアがトラップされやすいという欠点がある。そこで我々はバルクヘテロ型素子のD/A空間分布を制御して、キャリアパスを整備することを目指した。光重合性のカルバゾール誘導体(VCz(CHO))とフラーレン誘導体(PCBM)を利用した光電変換素子に、干渉露光による局所的な光重合を利用した“構造化”を行ったところ、光電変換特性が向上した。続いて、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を用いて構造化型バルクヘテロ太陽電池の表面構造と表面電位イメージを測定し、D/A空間分布を検討した。原子間力顕微鏡(AFM)の測定で、深さ160 nm, 周期2.9 μmの表面レリーフグレーティングの形成を確認した。KPFM観察から格子の凸部が凹部に比べて表面電位が高いことが分かった。すなわち、試料の仕事関数が凸部と凹部で異なっており、D/Aの相対密度が空間的に分布していることが確認できた。以上のように、D/Aの空間分布を制御し、その分布のイメージングに成功した。このD/A分布はキャリアパスが整備されたことを示唆しており、光電流増大効果の一因として考えられる。

(3) 新規な発光材料の合成 (和田, 大沢, 羽場^{*4})

アントラセン骨格を有した新規な発光材料の合成を行った。アントラセンの9位に4-エチニル-2,2'-ピピリジンユニットを導入した化合物を合成した。この化合物は溶液状態で強い青色発光を示すにもかかわらず、固体状態では赤色発光を示すことが観察され、分子間相互作用の存在が示唆された。単結晶X線構造解析の結果、アントラセン部位とピピリジン部位の二ヶ所での相互作用の存在が確認された。またこの化合物は可視光照射下、共役系の壊裂を伴う特異な4⁻2⁻二量化反応することが分かった。

(4) フッ素化フラーレンを用いた機能性分子の合成と物性 (和田, 伊藤^{*1})

電子受容体として優れたフラーレン(C₆₀)・フッ素化フラーレン(C₆₀F_x)と積層化した超分子構造を作るべく、環状構造を持つカルバゾール分子の合成・単離をおこない電荷移動型分子(CT)の合成を試みた。単離後の物性測定の結果、環状分子はフラーレンを取り込んだCT積層構造は形成しないことがわかったが、単独では積層することがわかった。これはフラーレンを環状分子間ではなく環の外側に接続することで、当初の目的である積層化CT分子を構築できることを示唆しており、現在この分子の合成を進めている。

(5) 可溶性キノイド類の合成 (和田, Gu^{*3}, 藤原^{*3})

キノイド類は近赤外領域にシャープな吸収帯を持つ色素化合物であり、近赤外光吸収デバイスとしての利用が期待されている。しかしながら、これまで効率的な合成手法がほとんど報告されていなかった。本年度は従来の手法をもとに、より効率的・経済的な合成方法を開発した。昨年度までにも、得られたキノイド色素を薄膜化すると、置換様式によって吸収スペクトルに大きな違いが現れることは分かっていたが、薄膜に熱処理や光照射を行うと薄膜の特性が劇的に変化する現象を見いだした。そこで未処理および処理後の薄膜について赤外吸収分光、薄膜X線回折をはじめとする各種分析を行ったところ、加熱あるいはレーザー光照射によって薄膜中における分子パッキングが大きく変化することが明らかとなった。

2. 非線形光学分光による超分子ダイナミクスの解析

(1) 光機能性分子の非線形光学特性 (和田, 池田, Gu^{*3})

ナノ秒波長可変レーザーを光源としたハイパー・レーリー散乱(HRS)測定装置を用いて、イオン性カルバゾール誘導体の第一超分極率(β)の評価を試みた。本誘導体は多光子吸収による蛍光を示したので、多光子発光スペクトル測定装置を用いて蛍光とHRS光のスペクトル分離を試みた。その結果、観測された発光と一光子吸収による蛍光のスペクトル形状が異なること

が分かった。そこで更に発光強度のレーザー光強度依存性を測定したところ、観測された発光は二光子吸収による蛍光と誘電破壊によるプラズマ発光からなることが分かった。誘電破壊を避けるにはフェムト秒レーザーが有効であると考えられるので、今後、フェムト秒レーザーによるHRS測定装置を開発し本誘導体の β の評価を試みる予定である。

3. 超分子フォトリソグラフィの画像情報処理への応用

(1) PRポリマーにおける垂直書き込み方式による屈折率変調向上の検討(和田, 佐々, 川田^{*4})

フォトリソグラフィ(PR)ポリマー材料は、大きな光誘起屈折率変化を有し、かつ薄膜で使用できることから、新規な高機能導波路作製が期待できる。照射によって局所的に回折格子や閉じ込め構造を作製することで、平板導波路上に様々な機能を与えることができる。そのためには、PRポリマーに一般的となっているチルト配置方式による照射よりも垂直方式による照射が効率的である。本テーマでは、これまでにほとんど検討されたことのない垂直方式照射による屈折率変化の向上に取り組んだ。その結果、(1)電極からの電荷注入のブロック、(2)素子内での照射光干渉縞のコントラスト向上、によって大幅に屈折率変調度が上昇することを明らかにし、導波路素子に必要な変調度を得ることが可能なことを示した。

(2) 非接触光書き込みリライタブルシステムの開発(和田, 藤原^{*3}, 桐柴^{*4})

拡張共役化合物において、光熱応答機能を利用したアプリケーションとして、非接触光リライタブルシステムを開発した。これは、半導体レーザーを用いたロイコ系リライタブル紙の非接触光書き込みシステムに加え、同一光源による消去システムを実装したものである。焦点近傍のエネルギー密度を、走査速度およびスポットサイズにより制御することで、リライタブル紙の発色・消色モードを光により制御することがわかった。

光応答機能を有するロイコ系リライタブル紙の開発に向け、その予備段階として、ロイコ系リライタブル紙の作製方法について試作・評価した。ホストポリマーにフルオラン系ロイコおよび長鎖顕色剤を分散させ、スピンコートまたはキャストにより薄膜を作製した。熱印加および急冷することで、発色および消色を確認した。ロイコ系材料を用いた品質のよい薄膜を作製するための知見を得ることが出来た。光熱変換材料を添加することで、単層膜による光応答リライタブルメディアが実現できると考えられる。

^{*1}基礎科学特別研究員, ^{*2}協力研究員, ^{*3}協力技術員, ^{*4}研修生

Optical and electronic properties of supramolecular systems such as hyper branched polymers, dendrimers and cyclic oligomers are studied from the viewpoint of energy states and topological structures. In addition to the fundamental understandings of structure-property-relationship, applications to optical information processing and soft-optoelectronics devices are important targets of the research. For the development of switchable soft-optoelectronics materials, changes of the electronic state with molecular recognition, the self-tuning mechanism of supramolecules and collective motion based on molecular-structural changes are characterized using nonlinear optical spectroscopy. Spatial light modulators and hologram display devices are also developed based on photoinduced refractive index changes.

1. Development of multifunctional supramolecules and soft-optoelectronics materials

(1) Thermo and photoresponsive behavior of multi-functional chiral compounds showing molecular twisting motion

Light- and temperature-driven multi-stable chiral materials composed of a binaphthyl moiety as a twisting part and an azobenzene moiety as a photoresponsive part in a single component were investigated. It has been found that the materials showed reversible change in a dihedral angle of the twisting part at various temperatures. In contrast, no change in the twisting angle of the materials during photoisomerization was observed. Furthermore, the chiral compounds were dissolved in nematic liquid crystals (NLCs) to produce a chiral N phase with a helical structure. The mixture exhibited a dual molecular response to temperature and light. Helical pitch length of the chiral NLC decreased with increasing temperature due to a molecular twisting motion of the binaphthyl moiety, resulting in intensification of the LC helical structure. On the other hand, the helical structure of the LC phase disappeared upon photoirradiation, resulting from chiral N-N phase transitions due to photoisomerization. This indicates the materials act as phototrigger to induce the deformation of the LC helical structure.

(2) Structured photovoltaic devices

We are trying to develop the structured photovoltaic devices with aggregated, aligned, or organized organic materials, which take the advantage of softness and flexibility in organic materials, in addition to the development of new organic compounds. In this research, we discuss a new type of bulk heterojunction photovoltaic device with grating structures induced by periodic photopolymerization. The spin-coated film of photopolymerizable 3-formyl-9-vinylcarbazole (VCz(CHO)) doped with phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) was periodically polymerized by an interference pattern of two laser beams. We confirmed the surface relief grating and the enhanced photocurrent in the structured device. Kelvin probe force microscopy (KPFM) imaging also showed that the surface potential of top regions on the grating structure is larger than that of bottom regions. We could successfully obtain the spatial distribution images of the electron donor and acceptor (D/A).

(3) Synthesis and characterization of 4-ethynyl-2,2'-bipyridine substituted anthracene

We have studied the emission property and photo-reactivity of 4-ethynyl-2,2'-bipyridine substituted anthracene. This compound showed a strong blue emission in solution, but it showed a red-orange emission in solid, indicating the existence of an intermolecular interaction in solid state. As revealed by X-ray structure analysis, this compound has double aromatic - interactions both at anthracene and bipyridine units. These interactions are responsible for an unusual visible light photo-dimerization of it.

(4) Synthesis and characterization of functional molecule including fluorinated fullerene

Fullerene and fluorinated fullerene are one of the superior electron acceptors. We aimed to develop the stacked charge transfer (CT) molecular systems using fluorinated fullerene (C₆₀F_x) and cyclic carbazole. We have succeeded in the

synthesis and the purification of cyclic compounds with 4 carbazole moieties connecting via acetylene linkage. It was found that the cyclic carbazole took the stacking structure in the condensed state by itself without formation of supramolecular CT complex with fullerenes. Based on these results, we are developing the new type cyclic carbazole covalently attached with fullerene.

(5) Synthesis of soluble quinonid derivatives

Among the organic compounds, the quinonoids exhibit sharp and intense absorption bands in the near infrared (NIR) region and are applicable to the effective NIR devices. In this work, we have developed efficient synthetic route of some quinonoids with good film processability. From the study of NIR absorption in the spin-coated films, we found that the thermal and laser exposure treatments of the film caused drastically change of the absorption spectra. This change is under investigation by mean of UV-Vis absorption, IR spectroscopy, and X-ray diffraction studies.

2. Elucidation of supramolecular dynamics using nonlinear optical spectroscopy

(1) Nonlinear optical properties of opto-functional molecules

By the measurement system of hyper-Rayleigh scattering (HRS) with a nano-second wavelength-tunable laser, we tried to estimate the first hyperpolarizabilities (β 's) of ionic carbazole derivatives. Since these derivatives emitted fluorescence due to multi-photon absorption, we tried to separate spectrally fluorescence and the HRS light by the measurement system of emission spectra due to multi-photon absorption. As a result, it was found that the observed emission spectrum was different from the spectrum of fluorescence due to one-photon absorption. From measuring dependence of the emission intensity on the laser light intensity, it was found that the observed emission was composed of fluorescence due to two-photon absorption and plasma emission due to dielectric breakdowns. Since we consider that dielectric breakdowns can be avoided by using femto-second lasers, we are developing the HRS measurement system with a femto-second laser and plan to estimate β 's of ionic carbazole derivatives.

3. Application of supramolecular photonics to image processing

(1) Improvement of refractive-index modulation by vertical writing method in photorefractive polymers

Photorefractive (PR) polymers exhibiting high photo-induced refractive index change and allowing thin films fabrication should be promising for realizing novel highly functional waveguides. Thin film planar waveguides from PR polymers may allow local fabrication of gratings and light confinement structure on itself by light irradiation. Conventional tilt-type light irradiation method, however, may not efficient for this purpose but the normal-type should. In this topic, we investigated on possibility of the normal-type irradiation method for the waveguide application. We found that (i) blocking of the injected charges from electrodes and (ii) increase of the contrast of light intensity pattern in polymers greatly raised the index modulation depth, approaching to value required for waveguide application.

(2) Development for noncontact laser writing systems of thermal rewritable papers

We have developed non-contact laser writing and erasing system as an application of light-heat-conversion in the conjugated compounds. This rewritable system is composed of the writing and erasing part using a laser diode based on the thermal color changes of leuco dyes. Adjusting the energy density of light in the focus plane by changing a scan speed and/or a focus size enables to control the writing and erasing modes of leuco media. We have made and evaluated the leuco film for the first step of developing a light sensitive rewritable paper. The polymer thin film dispersed with fluoran leuco dyes and acid developers could be obtained by the spin-coating or casting method. The colored and colorless states of these films could be controlled by heating and cooling. It is confirmed the light-sensitive rewrite media can be developed by the combination of leuco polymers and conjugated compounds.

Staff

Head

Dr. Tatsuo WADA

Members

Dr. Kiminori USHIDA

Dr. Masahisa OSAWA

Dr. Shigeru IKEDA

Dr. Tetsuya AOYAMA

Dr. Takafumi SASSA

Dr. Masuki KAWAMOTO

Dr. Seitaro ITO*¹

Dr. Jean-Charles RIBIERRE*²

Dr. Masaki HORIE*²

Mr. Takashi FUJIHARA*³

Mr. Jie GU*³

*¹ Special Postdoctoral Researcher *² Contract Researcher *³ Contract Technical Scientist

Visiting Members

Dr. Munehiro DATE (Kobayashi Riken Co. Ltd.)

Dr. Shinya MATSUMOTO (Yokohama Natl. Univ.)

Dr. Toshifumi KONISHI (Shibaura Inst. of Tech.)

Trainees

Ms. Natsuki SHIGA (Fac. Sci. Tech., Tokyo Univ. of Sci.)

Mr. Kazuya TOEI (Fac. Sci. Eng., Chuo Univ.)

Mr. Yasumasa FUKUCHI (Grad. Sch. Sci. Tech., Tokyo Univ. of Sci.)

Mr. Shunsuke HABA (Grad. Sch. Sci. Eng., Keio Univ.)

Mr. Takashi KAWADA (Grad. Sch. Sci. Eng., Keio Univ.)

Ms. Ana Laula PEREZ-MARTINEZ (Mat. Res. Inst., Natl. Autonomous Univ. Mexico)

Mr. Satoshi WATANABE (Grad. Sch. Industrial Sci. Tech., Tokyo Univ. of Sci.)