

発光性クロモファーの配列制御と光物理化学的性質の相関

石澤 英亮

奈良先端科学技術大学院大学

物質創成科学研究科

2005 年 3 月

目次

第 1 章	緒言	p. 2
第 2 章	2 種類のシアニン色素を含む単分子膜集合体の吸収・発光特性：混合 J 凝集体の形成	p. 6
第 3 章	2 種類のシアニン色素混合 J 凝集体の分光学的性質の推定	p. 39
第 4 章	9-フルオレニルメタクリレート of 立体特異重合：ポリマーの熱、光物理特性へのタクチシチーの影響	p. 63
第 5 章	結語	p. 82
	謝辞	p. 84
	研究業績リスト	p. 85

第 1 章 緒言

近年、有機材料を用いた電子デバイスの開発が注目されている。分子合成により得られる有機材料の多様性、ウェットプロセスでの薄膜化が可能であるなどの製造コストの低減、有機材料の持つフレキシブル性等のメリットを生かし、有機 EL (1-1)、有機薄膜太陽電池 (1-2)、有機超伝導体 (1-3)、キャパシタ (1-4) 等が活発に研究開発されている。しかしながら、物理化学的な観点からの動作理論、デバイスの高効率化における機構の解明には未解決の部分が多い。

これらの、デバイスの高効率化において、使用される有機材料の分子レベルでの秩序性が重要であることが知られている。例えば、有機 EL 材料の場合、アモルファス薄膜と微結晶集合体の発光効率を比較した場合、微結晶集合体の方が 2 ～ 3 桁大きいことが知られている (1-1)。また、有機超伝導体は、ほぼ全てが電荷移動錯体と呼ばれる物質群に属し、ドナー分子とアクセプター分子が 2 次元的な層を形成し、さらに、ドナー分子が特定の配列パターンを形成していることが知られている (1-3)。このように、分子レベルでの配列と機能発現には密接な関係にあり、その制御方法、発現する機能との相関を明確にする必要がある。

そこで、本論文では、2 種類の色素分子を混合し、その分子間の相互作用から、配列を制御する因子の解明を試みた。分子の配列制御を行う場合、その分子の存在する環境の影響を考慮する必要があり、例えば、2 種類のシアニン色素を混合し J 凝集体を形成させる場合、ポリマー中で J 凝集体を形成した場合と、LB 膜上に形成した場合では、その凝集体形態が異なることが知られている (1-4)。そこで、その配列制御する環境として、2, 3 章では、比較的色素分子が混合しやすい 2 次元の配列を形成することのできる LB 膜を選択した。また、4 章では、より積極的に配列制御を行うため、一方の色素分子をポリマーの側鎖に導入し、ポリマー主鎖の立体構造制御で、側鎖の局所的な秩序構造を構築し、そこに他方の色素分子を相互作用させること目的として、立体特異重合したポリマーを選択した。また、配列制御を行うクロモファーとして、2, 3 章では、シアニン色素を、4 章では、ポリマー側鎖としてフルオレニル基を、そのフルオレニル基に相互作用させる分子として、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレニリデンマロノニトリル (TNFMN) を選択した。

第 2, 3 章で用いたシアニン色素は、電子写真等の光電変換材料、

銀塩写真の増感剤等に用いられてきた。このシアニン色素は、LB膜やポリマー膜中等でJ凝集体を形成することが知られており、モノマーの光吸収波長位置より長波長側に半値幅の小さい吸収ピーク、および吸収ピークよりわずかに長波長側にシフトした位置に、共鳴蛍光ピークを示す(1-6,7)。このJ凝集体の光吸収・発光特性は、色素分子の凝集構造と密接な関係にあり、その秩序構造の制御および構造と発光挙動の関係についての理解は、電子材料の開発の上で重要な要因の一つであると考えられる。

2種類のシアニン色素を混合し、J凝集体を形成させることで、その混合J凝集体の形成条件、その分光学的性質から、色素分子の凝集構造を決定する因子、および凝集構造と、その機能発現に関して、重要な知見が得られると考えられる。2種類の色素分子を混合した場合、色素分子同士が均一混合するための立体的条件、および、均一に混合した際の分光学的性質を決定する電子的条件を考慮する必要がある。米澤らの研究から、立体的条件に関して、thiacarbocyanine と naphthothiacarbocyanine (Fig. 1-1) の組み合わせから、色素分子同士が均一混合してJ凝集体を形成するためには、分子構造が厳密に一致していなくても色素分子が均一に混合することができるが、メソ置換基(Z)の大きさ著しく異なる場合には、均一な混合J凝集体を形成しないことが知られている(1-8)。

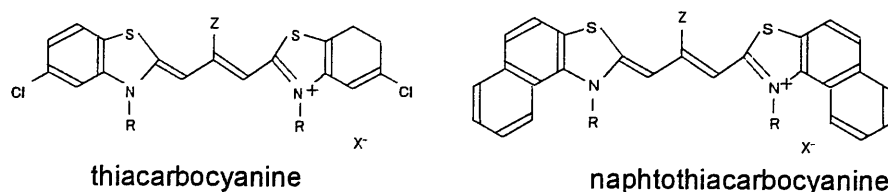


Fig. 1-1. Structural formulas of thiacarbocyanine and naphthothiacarbocyanine.

そこで、第2章で、電子的条件を明確にするため、LB膜中でJ凝集体を形成するシアニン色素：チアカルボシアニン色素、ナフトチアカルボシアニン色素、キノシアニン色素、オキサシアニン色素、チアシアニン色素の中から、いくつかの組み合わせを選択し、2種類のシアニン色素を含む混合J凝集体の構造、および、その分光学的性質を詳細に検討した。混合J凝集体の構造を、分離型(S型)、モザイク型(M型)、自己主張型(HP型)、融合型(HA型)の4種類に分類できることを提案し、さらに、HA型凝集体が形成される条件を、パラメーター θ_{DA}

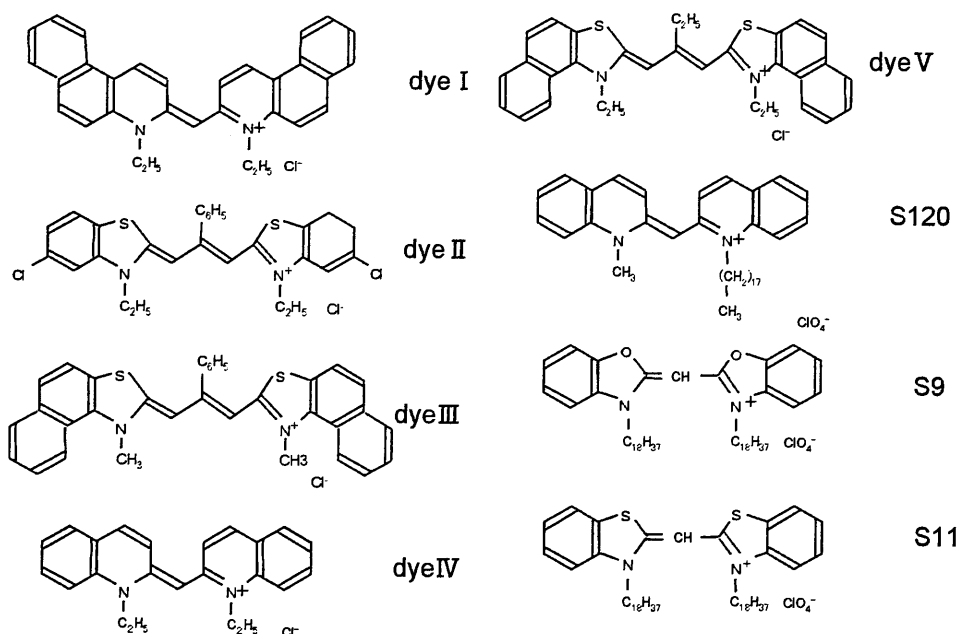
で表される「電子的条件」の観点から解釈した。

第3章では、置換型乱れを持つ均一混合 J 凝集体である、自己主張型 (HP 型)、融合型 (HA 型) に関して、これらの混合 J 凝集体の光吸収特性を、コヒーレントポテンシャル近似 (CPA) にもとづいて詳細に検討した。また、不均一な混合 J 凝集体 (M 型) を形成する色素の組み合わせに関して、均一混合した J 凝集体成していると仮定した CPA 計算との比較を行い、凝集形態の推定を行った。

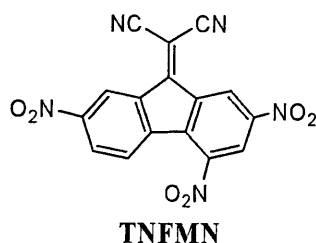
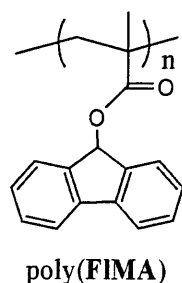
第4章では、高分子担体を利用し、LB 膜法より積極的なクロモファアの配列制御について検討した。ポリマーとしてはポリ(メタクリル酸 9-フルオレニル) (poly(F1MA)) を用い、主鎖の立体規則性制御による側鎖のフルオレン残基の配列を試み、さらに立体特異性 poly(F1MA) と電子アクセプターである TNFMN との相互作用について検討した。フルオレニル基と TNFMN 間のドナー-アクセプター (D-A) 相互作用は、有機光電変換素子において重要である。例えば、導電性高分子に、電子アクセプター性のある分子を添加することで、その変換効率が向上することが知られている (1-9)。また、有機光電変換素子において、光誘起電荷分離とともに、電荷輸送過程も重要であり、電子を輸送するアクセプター分子、および、正孔を輸送するポリマー主鎖からなるキャリア輸送ネットワークの構造が変換効率に大きく影響することが知られている (1-10)。

本研究で用いたクロモファー分子の構造を下記にまとめて示す。

第2章、第3章で用いたもの



第 4 章で用いたもの



- 1-1) 林省治, 斉藤省吾, 機能材料, 12, 36 (1987)
- 1-2) 斉藤和裕, 當摩哲也, 近松真之, 原浩二郎, 吉田郵司, 八瀬清志, 応用物理, 73, No.12 1526 (2004)
- 1-3) 鹿野田一司, 応用物理, 74, No.1, 10 (2005)
- 1-4) H. Ishizawa, T. Sato, Y. Yonezawa, M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, Thin Solid Films, 284/285, 134-137, (1996)
- 1-5) 川久保哲哉, Electrochemistry, 72, NO.11, 767 (2004)
- 1-6) 米澤義朗, 化学工業, 44, 613 (1993)
- 1-7) P. W. Bohn, Ann. Rev. Phys. Chem., 44, 37 (1993)
- 1-8) Y. Yonezawa, H. Ishizawa, J. Luminescence, 69(3), 141 (1996)
- 1-9) T. Mikayama, H. Matsuoka, M. Ara, K. Uehara, A. Sugimoto, K. Mizuno, Solar Energy Materials & Solar Cell, 65, 133 (2001)
- 1-10) C. J. Brabec, V. Dyakov, J. Parisi, S. N. Sariciftci, Organic Photovoltaics Concepts and Realization (Springer, 2003)

第 2 章

2 種類のシアニン色素を含む単分子膜集合体の吸収・発光特性：混合 J 凝集体の形成

2-1 背景

シアニン色素は銀塩写真の増感色素として広く使われている (2-1, 2)。ある種のシアニン色素は、水溶液、吸着層、高分子膜などの中で J 凝集体 (J-Aggregate、JA) を形成する (2-3, 4)。JA は、興味ある分光学的性質—鋭い J バンド帯、共鳴蛍光—を有しており、10~20 個の色素分子が 1 次元~2 次元的に配列した分子クラスター的一种とみなされ、それらが 3 次元的に成長し、バルク結晶となる場合もある。Kuhn らのグループは、長鎖アルキル基をもつシアニン色素：N,N'-dioctadecyloxacyanine perchlorate (S9)、N,N'-dioctadecylthiacyanine perchlorate (S11)、1-methyl-1'-octadecyl-2,2'-cyanine perchlorate (S120) を合成し、これらが Langmuir-Blodgett (LB) 膜中で JA を形成することを初めて見出した (2-5)。米澤らは、長鎖アルキル基を持たないシアニン色素の JA を含む LB 膜を作成する二方法：展開法・吸着法を提案している (2-6, 7)。これらの方法は JA の再現性よい作成に有用であり、低温、真空中などの条件下で JA の分光学的測定を行うことを容易にした。

米澤らは、混合クラスター、混晶のモデルという観点から 2 種類のシアニン色素 JA を含む LB 膜の分光学的性質を調べてきた (2-8, 9)。色素としては、濃厚水溶液中で JA を形成しやすいキノシアニン色素：5,6,5',6'-dibenzo-1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride (dye I)、チアカルボシアニン色素：5,5'-dichloro-3,3'-diethyl-9-phenylthiacarbocyanine chloride (dye II)、3,3'-dimethyl-9-phenyl-4,5,4,5'-naphthothiacarbocyanine chloride (dye III) の組み合わせを用いた。2 種類の JA が隣接する単分子膜内に存在するサンドイッチ型 LB 膜を作成し、そのエネルギー移動効率が、単分子膜間の距離 d に対して、指数関数的に減少することを見出した。また、JA が同じ単分子膜面に位置する混合 LB 膜を形成し、JA 間のエネルギー移動に関しても研究を行った。

Rashba らは、Average amplitude 近似の立場から、置換型の乱れをもつ分子性結晶、すなわち格子位置、分子配向の長距離秩序が維持されている混晶では、完全にランダムな固体と異なり、励起子的な状態

が存在しうると考えた(2-10)。小野寺・豊沢は、半導体混晶、絶縁体混晶の電子構造を自己主張型(persistence 型)、融合型(amalgamation 型)に分類した(2-11)。Hoshen と Jortner は芳香族炭化水素の分子性結晶を separate band 型、persistence 型、incipient band gap 型、amalgamation 型の 4 種類に細かく分けた(2-12)。これらの研究によれば、2 成分からなる格子置換型混晶の光学スペクトルは、電子的条件(electronic requirement)に応じて、2 成分に対応する 2 つのバンドを示す場合(persistence 型)、1 つの融合したバンドを与える場合(amalgamation 型)に大きく分けることができる。シアニン色素の分子構造の多様さを考えると、JA を形成する 2 種類の色素分子が均一に混ざり合い混晶を形成するという立体的条件(Steric requirement)を満たすのはかなり困難にみえる。一方、今から約 60 年前 Scheibe らは、水溶液中で 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride(dyeIV) とその benzoselenazol 誘導体が混合 J 凝集体を作成し、単一の J バンドを生じることを見出した(2-13)。J バンドは色素の混合比に応じ dyeIV の J バンドから selenazol 誘導体の J バンドまでシフトした。原報にはそれぞれの色素のモノマーバンドピーク位置のシフトが明確に与えられていないが、ほぼ連続的な J バンドのシフトから amalgamation 型の J 凝集体が形成したものと考えられる。Penner と Möbius は、長鎖アルキル基を持つ種々のシアニン色素と selenazol 誘導体の組み合わせについて調べた(2-14)。その結果、Scheibe らの用いた色素に長鎖アルキル基を導入し LB 膜を作製すると、条件によって水溶液中と同様の amalgamation 型 J 凝集体が生成することが提案された。これらの場合に厳密な立体的条件が成立するとは考えにくい。従って、以上の実験結果を考察すると、3 次元バルク混晶の場合と異なり、混合クラスター、低次元混晶などでは厳密な立体的条件が守られなくてもよいという推定が成り立つ。本研究はこの考えにもとづき、dye I ~ dye III、S120、S9、S11 などの色素の中から若干の組み合わせを選び、LB 膜中で混合 J 凝集体の作成を試みた。そして分光学的性質に基づいて混合 J 凝集体の構造を検討した。

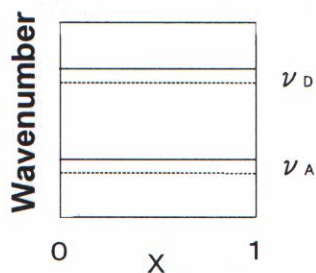
実験に先だって、混合 J 凝集体中のドナー分子(donor、D 分子)、アクセプター分子(acceptor、A 分子)の可能な存在形態(2 次元モデル)と分光学的性質の予想を Fig.2-1 の(A) - (C)にまとめる。ここで、2 種類のシアニン色素のうち J バンドが短波長(高波数)側にあるものをドナー、長波長(低波数)側にあるものをアクセプターと定義した。

これは色素分子間に励起エネルギー移動が生じる場合のエネルギー・ドナー、エネルギー・アクセプターを意味する。

混合 J 凝集体は、構造、およびその分光学的性質から 4 通りのタイプに分類される。1 つ目は、分離型凝集体 (separate aggregate、S 型) で、D 分子、A 分子はそれぞれ別々のクラスター (D 凝集体、A 凝集体) を形成する。2 つ目は、モザイク型凝集体 (mosaic aggregate、M 型) で、D 凝集体、A 凝集体が合体し、不均一なモザイク構造を取る。3 つ目、4 つ目は、D 分子、A 分子が均一混合した J 凝集体で、格子置換した凝集体は、電子構造によって自己主張型凝集体 (persistence-type aggregate、HP 型)、融合型凝集体 (amalgamation-type aggregate、HA 型) に分かれる (Fig. 2-1(A))。小野寺・豊沢 (2-11)、Rashba (2-10) らの論文を参照すると、これらの混合 J 凝集体の吸収スペクトル、発光スペクトルの形状は定性的に Fig. 2-1(B) のようになる。ここで、アクセプターのモル分率 $X = [A] / \{[D] + [A]\}$ 、($[D]$ 、 $[A]$ は LB 膜中の 2 成分の面密度) を定義し、スペクトルのピーク波数、J バンドの吸光度 a_D (D 凝集体)、 a_A (A 凝集体) と共鳴蛍光強度 i_D (D 凝集体)、 i_A (A 凝集体) をそれぞれ a_D 、 a_A で割算した校正蛍光強度 I_D 、 I_A の X 依存性に着目すると、Fig. 2-1(A)、Fig. 2-1(C) のようなプロットが得られる。HP 凝集体の a_D 、 a_A 、 I_D 、 I_A の X 依存性は、いままでの知見からは推測することはできない。また、HA 型凝集体の場合には、単一の J バンド、共鳴蛍光が現れると考えられる。

S 型凝集体において、D 凝集体と A 凝集体の距離が十分大きい、またはエネルギー・ミスマッチがあるなどの理由で D から A への励起エネルギー移動が起きない場合、 a_D 、 a_A は X と共に直線的に変化し、 I_D 、 I_A は X に依らず一定となる。一方、励起エネルギー移動が可能な場合には、Fig. 2-1(C) のように、 X の増加とともに I_D は減少し、また I_A も一定とはならない。M 型凝集体の場合、D 凝集体と A 凝集体は接触しているため、A 凝集体が微量混合され X が 0 からわずかに変化しただけで X は急減少し、 I_D も変化する可能性がある。これらに対し、HP 型、HA 型などの均一混合した凝集体では「励起エネルギー移動」という概念が成り立たないと思われる。

Separate aggregate
(分離型)



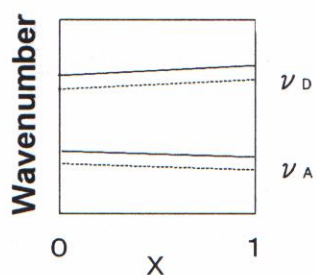
Donor molecule



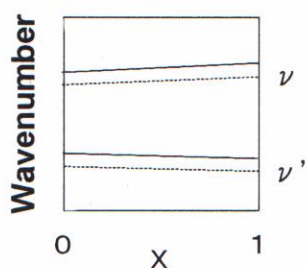
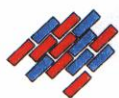
Acceptor molecule



Mosaic aggregate
(モザイク型)



HP aggregate
(自己主張型)



HA aggregate
(融合型)

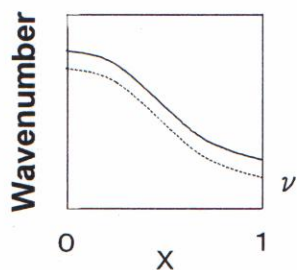
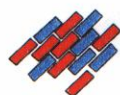


Fig. 2-1(A). Two-dimensional models of the mixed J-aggregate and possible spectroscopic properties. Separate aggregate, mosaic aggregate, homogeneous aggregate of persistence-type and homogeneous aggregate of amalgamation-type. Variations of the maximum wavenumber (ν_D , ν_A) of the J band (—), and resonance fluorescence (---) with molar ratio X are also given.

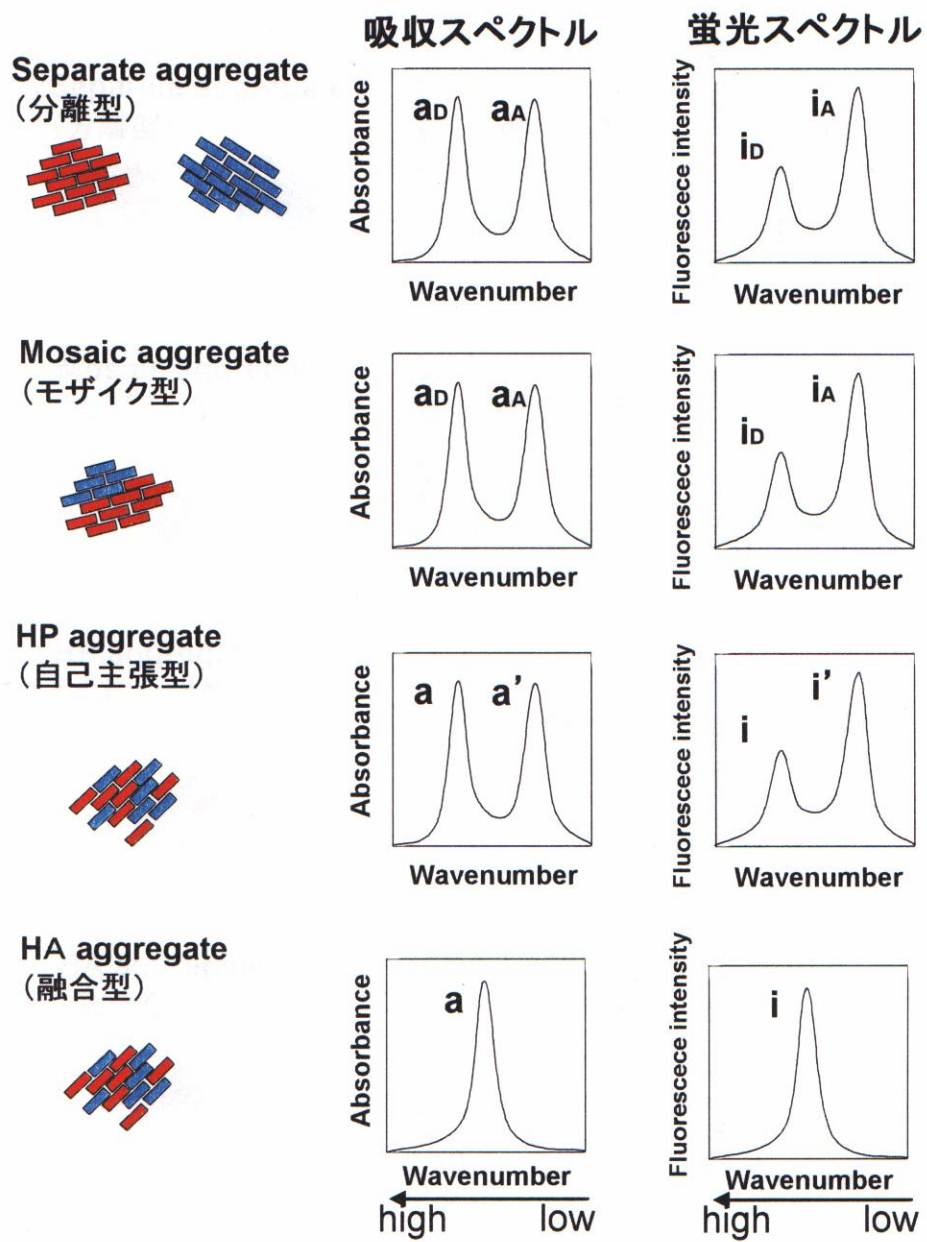
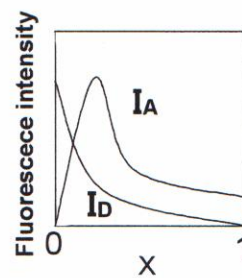
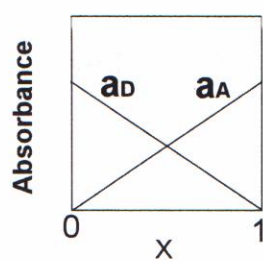
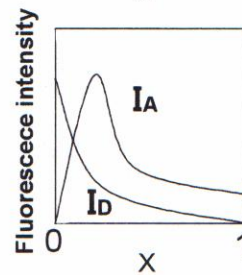
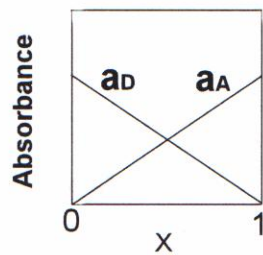
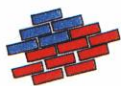


Fig. 2-1(B). Absorption spectra (a_D, a_A versus ν) and fluorescence spectra (i_D, i_A versus ν).

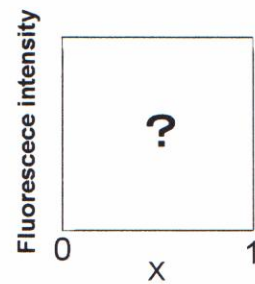
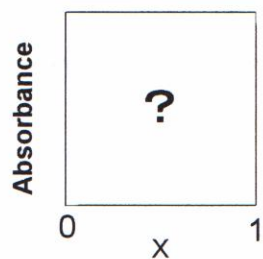
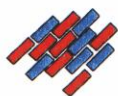
Separate aggregate
(分離型)



Mosaic aggregate
(モザイク型)



HP aggregate
(自己主張型)



HA aggregate
(融合型)

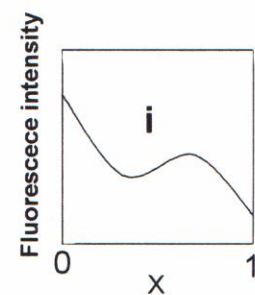
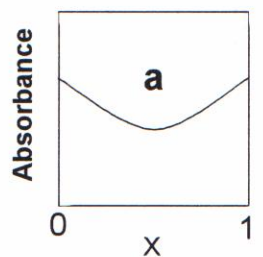
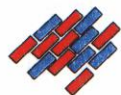


Fig. 2-1(C). Dependences of absorbance (a_D, a_A) at the J-band and normalized resonance fluorescence intensity ($I_D = i_D/a_D, I_A = i_A/a_A$) on X .

2-2 実験法

Fig. 2-2 にシアニン色素の構造式を示す。

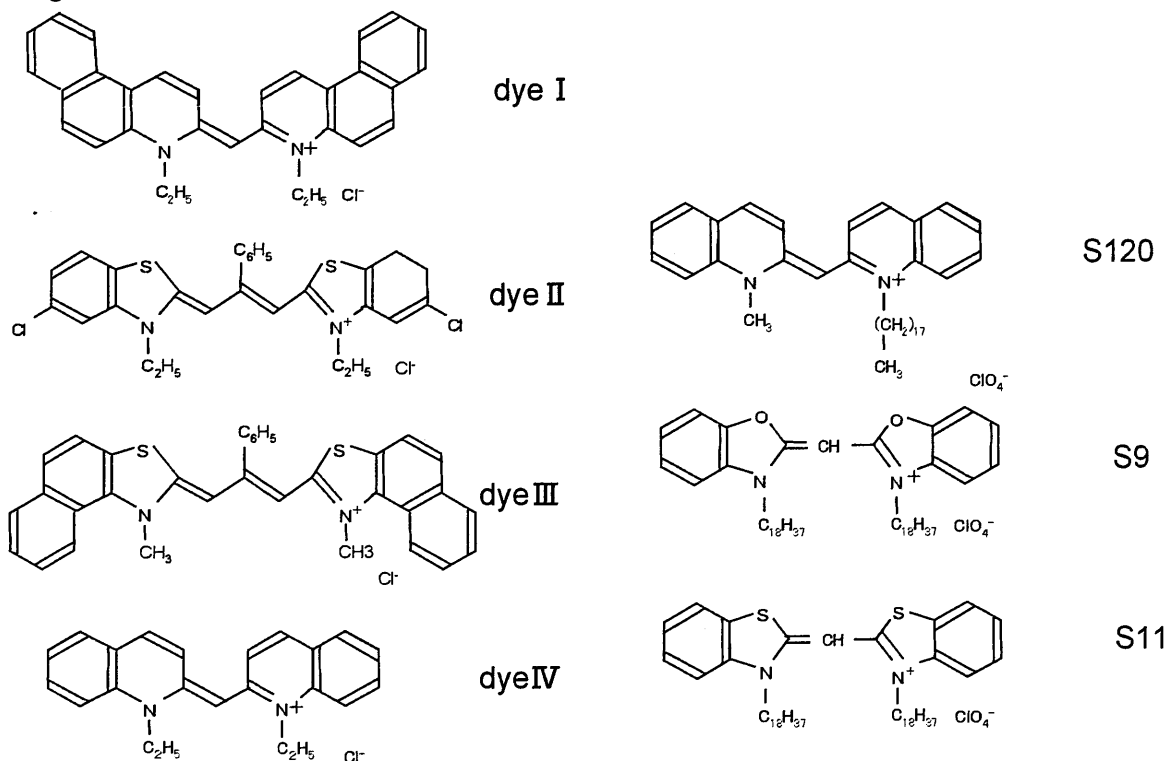


Fig. 2-2. Structure formulas of cyanine dyes.

長鎖アルキル基を持たない dye I、dye II、dye III、長鎖アルキル基を持つ S120、S9、S11 は、日本感光色素(株)から購入した。アラキジン酸(C20)、ヘキサデカン(HD)、クロロホルム(CHCl_3)は半井化学(株)から購入した。色素 LB 膜の作製、基板への採取は前報(2-6, 7)と同様に行った。蒸留水の作製、ガラス器具の洗浄、石英基板の処理は通常の方法に従った(2-5)。石英板($40 \times 10 \times 1$ mm)の両面にアラキジン酸カドミウム(C20Cd)単分子を累積し、表面を疎水化した。

展開法(Fig. 2-3)を用い、1 種類の色素(dye I、dye II、dye III、S120)を含む LB 膜(単独 LB 膜、dye : C20)を純水トラフ上で作成した。展開溶液は dye と C20 のクロロホルム溶液(モル比 dye : C20 = 1 : 4)である。単独 LB 膜 S9 : HD、S11 : HD の作成には、dye と HD の CHCl_3 溶液(モル比 dye : HD = 1 : 1)を用いた(2-15, 16)。2 種類の色素を含む混合型 LB 膜 dye I : dye II、dye II : dye III、S120 : dye I、S9 : S11 は、それぞれの色素とマトリックス分子(C20またはHD)の CHCl_3 溶液を展開溶液に用い、単独 LB 膜の場合と同様に作成した。このとき、2 種類の色素とマトリックスのモル比は、dye I、dye II、dye III、S120 では 1 : 4、また

S9、S11 では 1 : 1 とした。展開溶液中のマトリックス分子の濃度は $(3-6) \times 10^{-3} \text{ M}$ ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) である。溶液を温度 16-19°C の純水サブフェイズ (pH = 5.5) 上に展開し、色素単分子膜を注意深く圧縮した。

色素単分子膜を表面圧 $\Pi = 35 \text{ mN/m}$ ($\pi - A$ カurve からマトリックス分子が最密充填構造を取っている表面圧) で石英基板に採取した。C20 をマトリックスとする単分子膜は、垂直浸漬法により基板の両面に 2 層累積した ((2×2) 色素膜) (2-6, 7)。HD をマトリックスとする単分子膜は、水平付着法で基板の片面に 1 層採取した ((1×1) 色素膜) (2-15, 16)。色素 LB 膜の吸収、蛍光スペクトルは室温、空气中で測定した。吸収スペクトルの測定には UV260 紫外可視分光光度計 (島津製作所) を、蛍光スペクトルの測定には日立 850 型分光蛍光光度計を用いた。蛍光スペクトルの励起波長は、dye I、dye II、dye III、S120 の組み合わせに対して $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$ (25000 cm^{-1})、S9、S11 の組み合わせに対して $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$ (29670 cm^{-1}) とした。蛍光検出器の感度の波長特性は補正を行った。

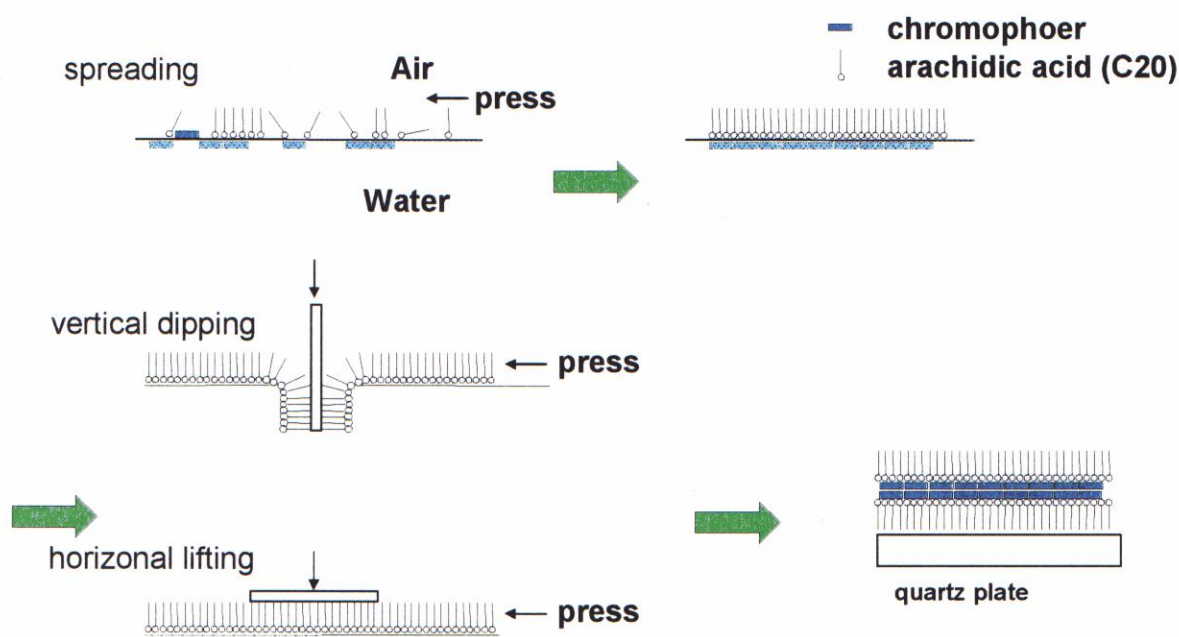


Fig. 2-3. Experimental method.

2-3 結果

2-3-1 dye I : dye II LB 膜

展開液中の (dye I + dye II) : C20 = 1 : 4 の比を一定に保ち、dye I : dye II のモル比を 1 : 0 ~ 0 : 1 の範囲で変えて LB 膜を作成した。Fig. 2-4(A)、(B) に dye I : dye II : C20 = 1.4 : 0.6 : 8 LB 膜の吸収、蛍光スペクトルを与える。比較のため dye I : C20 = 1 : 4 LB 膜、dye II : C20 = 1 : 4 LB 膜の対応するスペクトルをそれぞれ (A)、(B) に示す。単独 LB 膜において、dye I 凝集体、dye II 凝集体の J バンド、共鳴蛍光は、それぞれ $\lambda = 603 \text{ nm} (16580 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\lambda_{em} = 608 \text{ nm} (16450 \text{ cm}^{-1})$ 、および、 $\lambda = 672 \text{ nm} (14880 \text{ cm}^{-1})$ 、 $\lambda_{em} = 676 \text{ nm} (14790 \text{ cm}^{-1})$ に位置する。混合型 LB 膜の吸収スペクトルには 2 本の J バンドが $\lambda = 601 \text{ nm} (16640 \text{ cm}^{-1})$ 、 $670 \text{ nm} (14930 \text{ cm}^{-1})$ に観測された。2 本の共鳴蛍光は $\lambda_{em} = 608 \text{ nm} (16450 \text{ cm}^{-1})$ 、 $675 \text{ nm} (14820 \text{ cm}^{-1})$ に見られた。

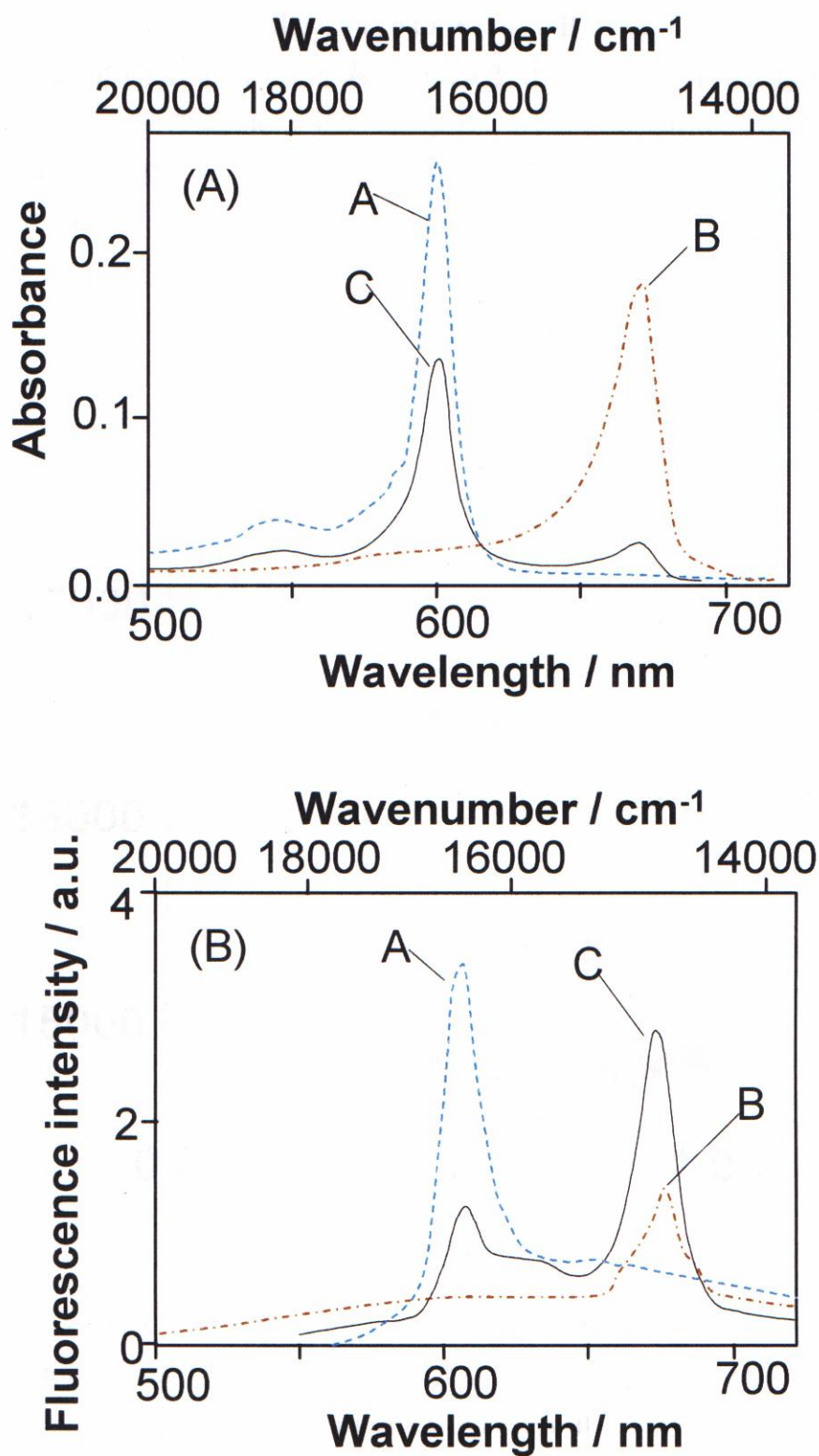


Fig. 2-4. Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of the dye I assembly, the dye II assembly and the dye I:dye II assembly.

A: molar ratio, dye I:C20=1:4, B: dye II :C20=1:4, C: dye I:dye II :C20=1.4:0.6:8.

Fig. 2-5 に吸収ピーク波数 ν_{ab} 、蛍光ピーク波数 ν_{em} を展開溶液中の dye II のモル分率 $X = (\text{dye II}) / \{(\text{dye I}) + (\text{dye II})\}$ に対しプロットした。ここで (dye) は展開溶液中の色素のモル濃度である。dye I 凝集体の J バンドは $0 < X < 0.8$ の範囲で見いだされ、 $\nu_{ab}^D = 16600\text{--}16700 \text{ cm}^{-1}$ であった。dye II 凝集体の J バンドは $0.2 < X < 1$ で見出され、 $\nu_{ab}^A = 14900\text{--}15000 \text{ cm}^{-1}$ となった。これらは X によってほとんど変化しなかった。同様に、共鳴蛍光のピーク位置 $\nu_{em}^D = 16400\text{--}16500 \text{ cm}^{-1}$ (dye I 凝集体)、 $\nu_{em}^A = 14700\text{--}14800 \text{ cm}^{-1}$ (dye II 凝集体) にも顕著な X 依存性は認められなかった。

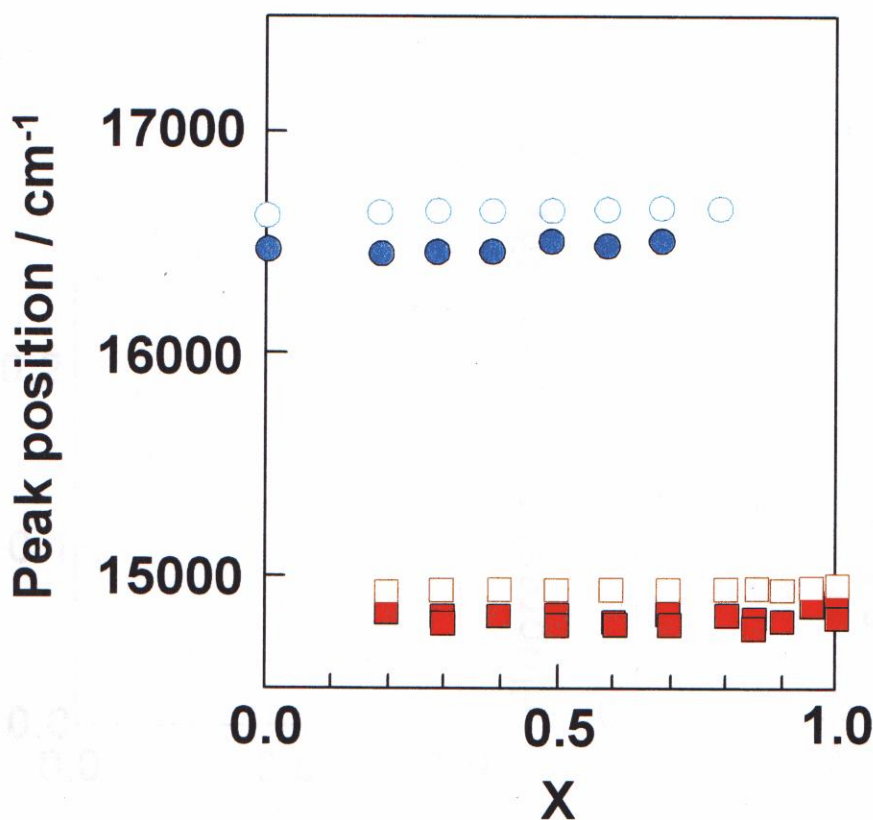


Fig. 2-5. Variations of the positions of absorption peaks (ν_{ab}^D , ν_{ab}^A) and fluorescence peaks (ν_{em}^D , ν_{em}^A) of the dye I : dye II assemblies with the fraction X of dye II.

Molar ratio (dye I + dye II) : C20 = 1 : 4. Absorption peaks $\bigcirc$: ν_{ab}^D (dye I), $\square$: ν_{ab}^A (dye II), fluorescence peaks $\bullet$: ν_{em}^D (dye I) $\blacksquare$: ν_{em}^A (dye II).

J バンドの吸光度 a_D (dye I)、 a_A (dye II) と、校正蛍光強度 I_D (dye I)、 I_A (dye II) の X 依存性を Fig. 2-6(A)、(B) に与える。 X の増加にともない単調な a_D の減少、 a_A の増加が見られた。 I_D は、 $X=0$ において dye I 単独 LB 膜の I_D^0 (約 10) をとり、 X の増加に従って減少した。 X は最初 0 であるが、 X の増加とともに急激に増加し、 $X=0.2$ 付近で最大 (約 200) になり、その後 dye II 単独 LB 膜の値 I_A^0 (約 7) に向かって減少した。

Fig. 2-4 で、混合 J 凝集体が 2 つのピークを示し、Fig. 2-5 で、そのピーク位置に X 依存性がないことから、この色素の組み合わせでは分離型 J 凝集体を形成していると考えられる。

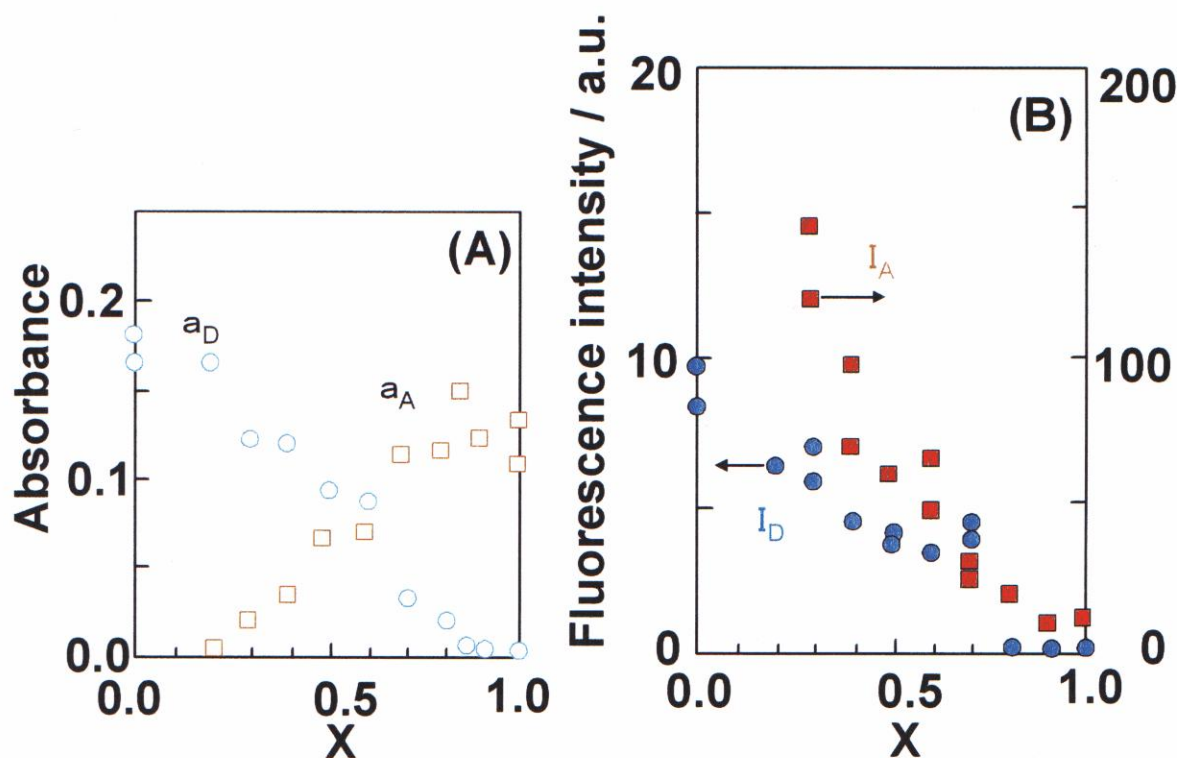


Fig. 2-6. Dependences of the absorbance at the J-band (A) and the normalized resonance fluorescence intensity (B) of the dye I: dye II assemblies on the fraction X of dye II. Molar ratio (dye I: dye II): C20 = 1:4. (A) Absorbance $\circ$: a_D (dye I), $\square$: a_A (dye II), (B) Normalized resonance fluorescence intensity; $\bullet$: I_D (dye I), $\blacksquare$: I_A (dye II).

2-3-2 dye II : dye III LB 膜

展開液中の (dye II + dye III) : C20 = 1 : 4 の比を一定に保ち、dye II : dye III のモル比を 1 : 0 ~ 0 : 1 の範囲で変え LB 膜を作成した。Fig. 2-7 (A)、(B) に dye II : dye III : C20 = 1 : 1 : 8 LB 膜の吸収、蛍光スペクトルを与える。参考のため dye II : C20 LB 膜、dye III : C20 LB 膜の対応するスペクトルをそれぞれ (A)、(B) に示す。単独 LB 膜において、dye II 凝集体、dye III 凝集体の J バンド、共鳴蛍光ピークは、それぞれ $\lambda = 670 \text{ nm}$ (14930 cm^{-1})、 $\lambda_{\text{em}} = 675 \text{ nm}$ (14820 cm^{-1}) および $\lambda = 700 \text{ nm}$ (14290 cm^{-1})、 $\lambda_{\text{em}} = 708 \text{ nm}$ (14120 cm^{-1}) にある。一方、混合型 LB 膜の吸収スペクトル、発光スペクトルはともに幅広い単一のピークで特徴づけられた。それらは $\lambda = 691 \text{ nm}$ (14470 cm^{-1})、 $\lambda_{\text{em}} = 704 \text{ nm}$ (14210 cm^{-1}) に位置し、両者の間のシフトが大きくないことから、混合 J 凝集体の J バンド、共鳴蛍光と考えた。

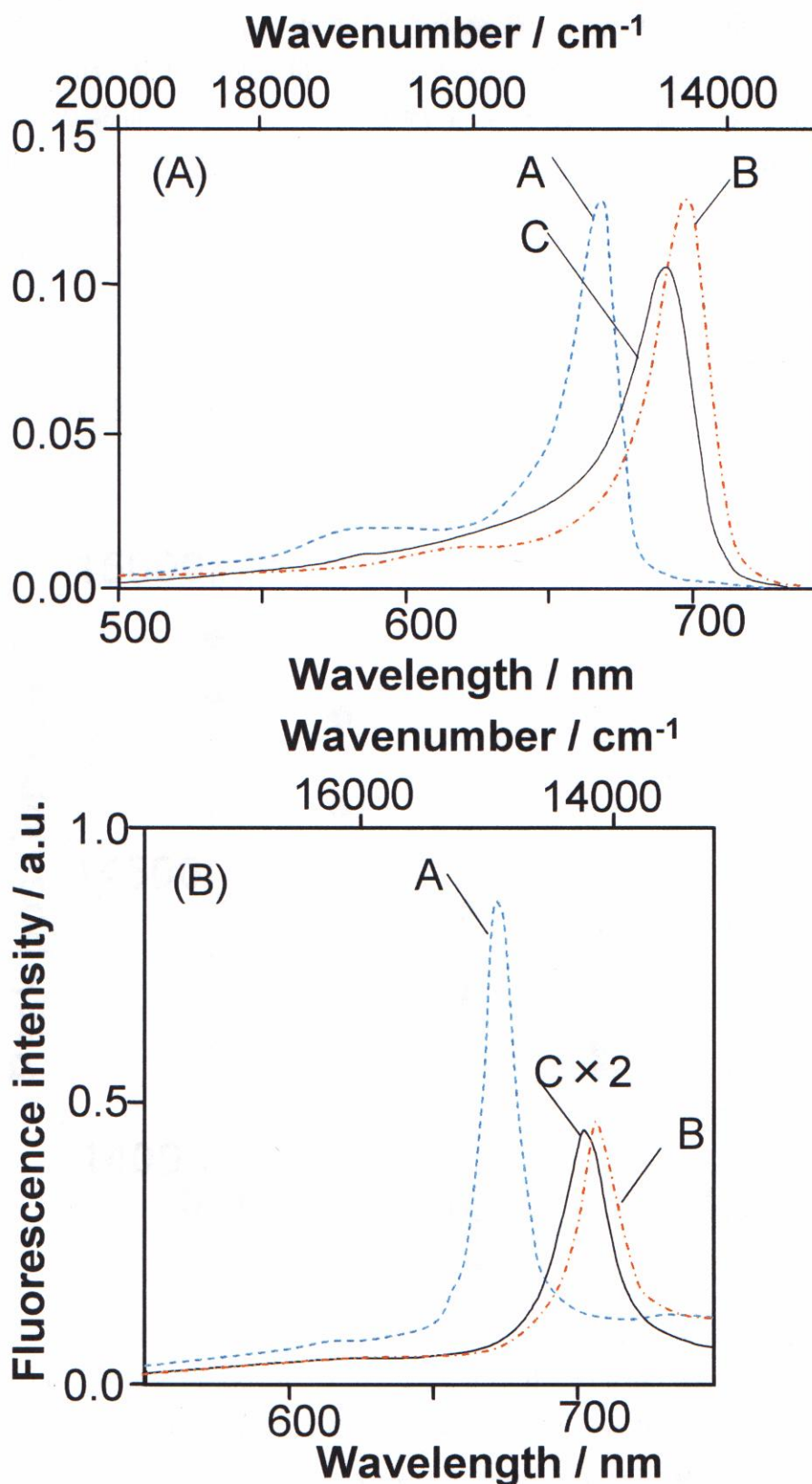


Fig. 2-7. Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of the dye II assembly, the dye III assembly and the dye II : dye III assembly. A: molar ratio dye II : C20 = 1 : 4, B: dye III : C20 = 1 : 4, C: dye II : dye III : C20 = 1 : 1 : 8.

吸収ピーク波数 ν_{ab} 、蛍光ピーク波数 ν_{em} の dyeⅢ のモル分率 $X = (\text{dyeⅢ}) / \{(\text{dyeⅡ}) + (\text{dyeⅢ})\}$ に対する依存性を Fig. 2-8 に与える。すべての X の範囲で J バンド、共鳴蛍光は単一のピークを示した。J バンドに関してみると、 ν_{ab} は $0 < X < 0.2$ の範囲で dyeⅡ 凝集体の J バンドからやや低波数シフトした。シフト量は $0 < X < 0.7$ で大きくなり、その後ゆるやかに dyeⅢ 凝集体の J バンド ($14250\text{--}14350\text{ cm}^{-1}$) に接近した。 ν_{em} は ν_{ab} とほぼ平行して変化する。 $0 < X < 0.2$ において、 ν_{em} の dyeⅡ 凝集体の共鳴蛍光からのシフトはそれほど大きくない。 $0.2 < X < 0.7$ の範囲で ν_{em} は大きく低波数シフトし、 $0.7 < X$ から次第に dyeⅢ 凝集体 ν_{em} ($14050\text{--}14200\text{ cm}^{-1}$) に接近した。

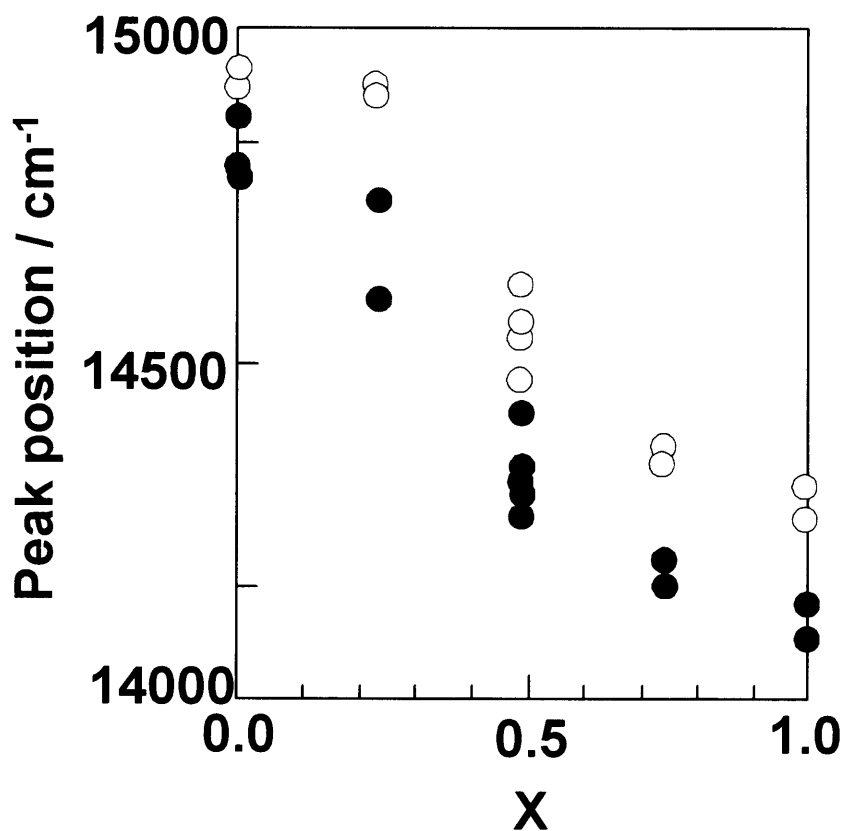


Fig. 2-8. Variations of the positions of absorption peak (ν_{ab}) and the fluorescence peak (ν_{em}) of the dyeⅡ : dyeⅢ assemblies with the fraction X of dyeⅢ. Molar ratio (dyeⅡ + dyeⅢ) : C20 = 1 : 4, absorption peak ○ : ν_{ab} , fluorescence peak ● : ν_{em} .

Jバンドの吸光度 a 、校正共鳴蛍光強度 I の X 依存性を Fig. 2-9(A)、(B)に与える。 a 、 I は X の増加につれ最初減少し、 $0.3 < X < 0.7$ の範囲で幅広い最小値 (a は約 0.05、 I は約 2)をとる。その後これらは再度増加し、 I は最終的に dyeⅢ凝集体の I_A^0 (約 3)に近づいた。

Fig. 2-7 で、混合 J 凝集体が単一のピークを示したこと、Fig. 2-8, 9 でピーク位置、吸光度、共鳴蛍光強度、 X に対して連続的に変化することから、この色素の組み合わせでは融合型凝集体を形成すると考えられる。

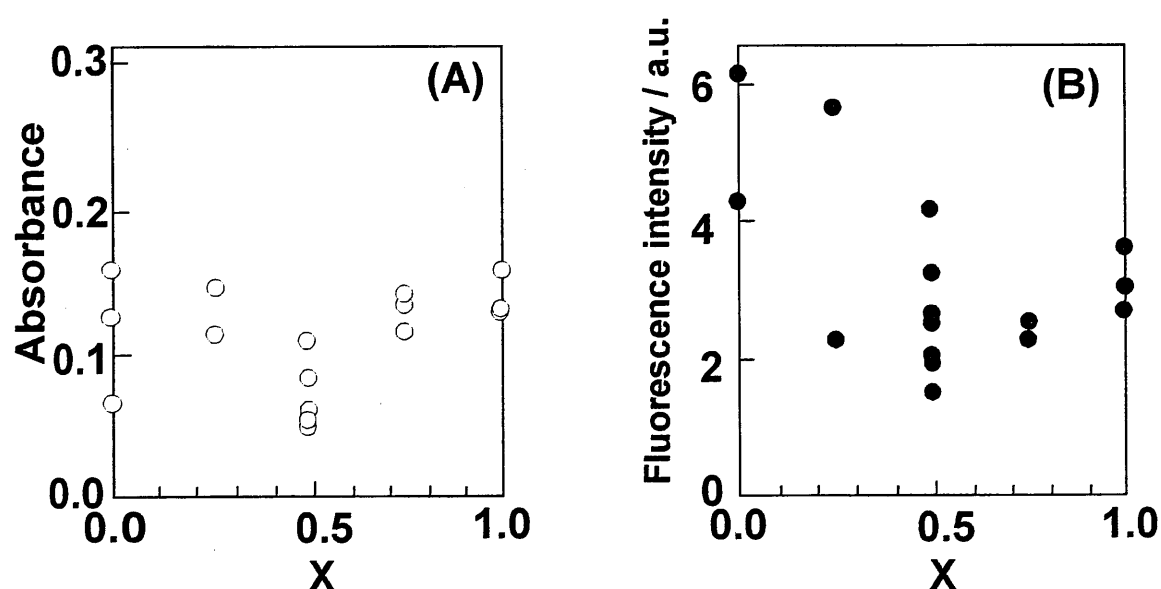


Fig. 2-9. Dependences of absorbance at the J-band (A) and the normalized resonance fluorescence intensity (B) of the dyeⅡ:dyeⅢ assemblies on the fraction X of dyeⅢ. Molar ratio (dyeⅡ+dyeⅢ):C20=1:4. (A) Absorbance ○: a , (B) Normalized resonance fluorescence intensity ●: I .

2-3-3 S9 : S11 LB 膜

展開溶液中の(S9+S11) : HD=1 : 1 の比を一定に保ち、S9 : S11 のモル比を 1 : 0 ~ 0 : 1 の範囲で変えて LB 膜を作成した。Fig. 2-10(A)、(B) に S9 : S11 : HD=0.8 : 1.2 : 2LB 膜の吸収、蛍光スペクトルを与える。比較のため、S9 : HD=1 : 1LB 膜、S11 : HD=1 : 1LB 膜の対応するスペクトルをそれぞれ(A)、(B)に示す。単独 LB 膜において、S9 凝集体の J バンド、共鳴蛍光は $\lambda = 400 \text{ nm}$ (25000 cm^{-1})、 $\lambda_{em} = 405 \text{ nm}$ (24690 cm^{-1}) に位置する。その他に残存モノマー($\lambda = \text{約 } 384 \text{ nm}$ (26040 cm^{-1}))、ダイマー($\lambda = 366 \text{ nm}$ (27320 cm^{-1}))にもとづく吸収の肩が短波長側に認められ、蛍光スペクトルにもモノマー発光($\lambda_{em} : 426 \text{ nm}$ (23470 cm^{-1}))、長波長側の不純物発光が見られた。S11 凝集体の J バンド、共鳴蛍光は $\lambda = 452 \text{ nm}$ (22120 cm^{-1})、 $\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$ (21740 cm^{-1}) にある。励起波長が $\lambda_{ex} = 337 \text{ nm}$ (29670 cm^{-1}) であるため、蛍光強度は S9 凝集体に比べ弱い。その他に残存モノマー($\lambda : \text{約 } 430 \text{ nm}$ (23260 cm^{-1}))、ダイマー($\lambda = 410 \text{ nm}$ (24390 cm^{-1}))の吸収の肩、モノマー発光のテーリング($\lambda_{em} = \text{約 } 480 \text{ nm}$ (20830 cm^{-1}))などが認められた。混合型 LB 膜の吸収スペクトルは 2 本の J バンド、 $\lambda = 391 \text{ nm}$ (25580 cm^{-1})、 447 nm (22370 cm^{-1}) で特徴づけられ、それらは S9 凝集体、S11 凝集体に帰属される。蛍光スペクトルにおいて、S9 凝集体の共鳴蛍光はほぼ完全に消光され、S11 凝集体の共鳴蛍光($\lambda_{em} = 460 \text{ nm}$ (21740 cm^{-1}))が著しくなった。蛍光ピークは残存モノマーの発光、不純物の発光のため幅広くなっている。このように、S9 : S11LB 膜の発光特性は他と比べ複雑である。

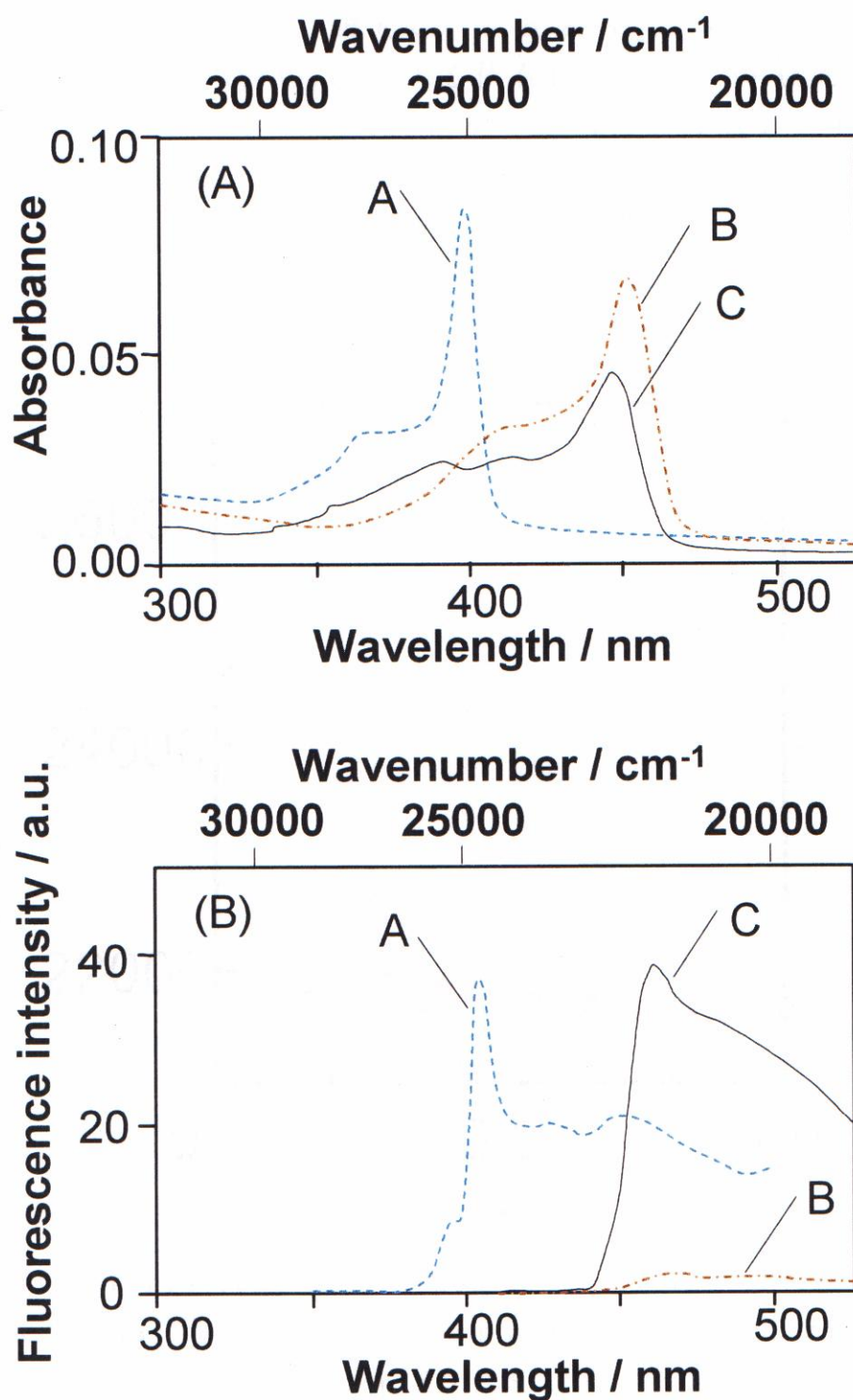


Fig. 2-10. Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of the S9 assembly, the S11 assembly and the S9:S11 assembly.

A: molar ratio S9:HD = 1:1, B: S11:HD = 1:1, C: S9:S11:HD = 0.8:1.2:2.

Fig. 2-11 に吸収ピーク、蛍光ピーク波数 ν_{ab} 、 ν_{em} の S11 のモル分率 $X = (S11) / \{(S9) + (S11)\}$ に対する依存性を示す。S9 凝集体の J バンドは、 $0 < X < 0.6$ で認められ、 X の増加とともに高波数シフトした ($\nu_{ab}^D = 24900-25800 \text{ cm}^{-1}$)。一方、S11 凝集体の J バンドは、 $0.2 < X < 1$ で観察され、 X が 1 から減少すると高波数シフトした ($\nu_{ab}^A : 22000-23000 \text{ cm}^{-1}$)。

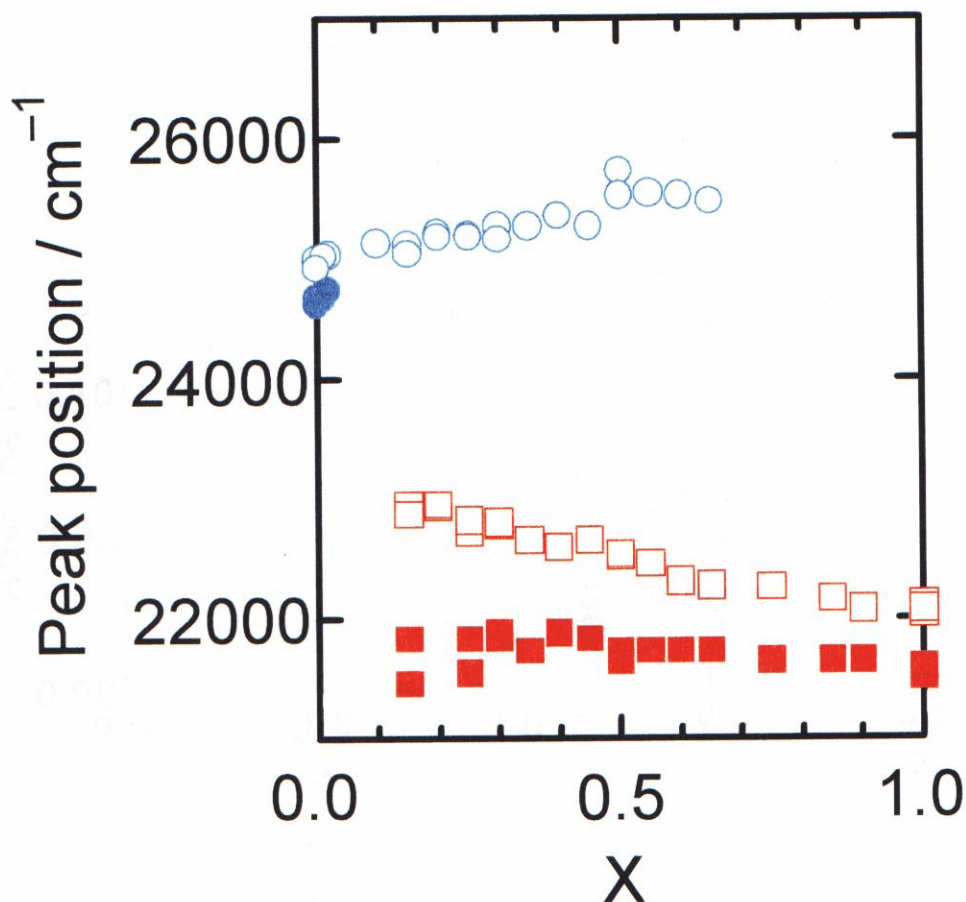


Fig. 2-11. Variations of the positions of the absorption peaks (ν_{ab}^D , ν_{ab}^A) and the fluorescence peaks (ν_{em}^D , ν_{em}^A) of the S9:S11 assemblies with the fraction X of S11.

Molar ratio (S9+S11):HD = 1:1. Absorption peaks $\bigcirc : \nu_{ab}^D$ (S9), $\square : \nu_{ab}^A$ (S11). Fluorescence peaks $\bullet : \nu_{em}^D$ (S9), $\blacksquare : \nu_{em}^A$ (S11).

J バンドの吸光度 a_D (S9)、 a_A (S11) と、校正蛍光強度 I_D (S9)、 I_A (S11) の X 依存性を Fig. 2-12 (A)、(B) に与える。S9 凝集体の共鳴蛍光 ($\nu_{em}^D = 24650-24800 \text{ cm}^{-1}$) は微量の S11 分子の混合で消滅する。J バンドの吸光度、校正共鳴蛍光強度の X 依存性は、 X の増加とともに a_D は減少し、 a_A は増加する。同時に I_D は I_D^0 (約 300) から急激に減少し、また I_A は $X=0.2$ 付近で最大値 (約 2300) をとった後、 $I_A^0=20$ まで減少する。

Fig. 2-10 (A) で、混合 J 凝集体が 2 つのピークを示したことから、この色素の組み合わせでは自己主張型凝集体を形成することが示唆された。

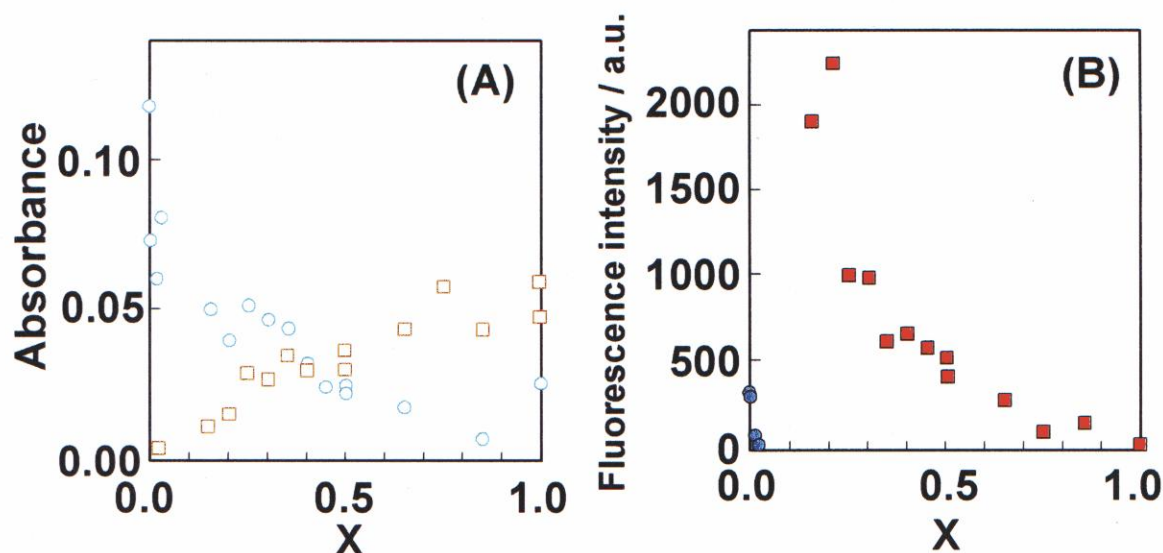


Fig. 2-12. Dependences of the absorbance at the J-band (A) and the normalized resonance fluorescence intensity (B) of the S9:S11 assemblies on the fraction X of S9. Molar ratio (S9+S11):HD = 1:1. (A) Absorbance $\circ : a_D$ (S9), $\square : a_A$ (S11). (B) Normalized resonance fluorescence intensity $\bullet : I_D$ (S9), $\blacksquare : I_A$ (S11).

2-3-4 S120 : dye I LB 膜

展開液中の (S120+dye I) : C20 = 1 : 4 の比を一定に保ち、S120:dye I のモル比を 1:0~0:1 の範囲で変えて LB 膜を作成した。Fig. 2-13 (A)、(B) に S120 : dye I : C20 = 1.4 : 0.6 : 8 LB 膜の吸収、蛍光スペクトルを与える。比較のため S120:dye I : C20 = 1 : 4 LB 膜、dye I : C20 = 1 : 4 LB 膜の対応するスペクトルをそれぞれ (A)、(B) に示す。単独 LB 膜において、S120 凝集体、dye I 凝集体の J バンド、共鳴蛍光は、それぞれ $\lambda = 578 \text{ nm}$ (17300 cm^{-1})、 $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$ (17240 cm^{-1})、および、 $\lambda = 603 \text{ nm}$ (16580 cm^{-1})、 $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$ (16450 cm^{-1}) に位置する。混合型 LB 膜の吸収スペクトルには 2 本の J バンドが $\lambda = 578 \text{ nm}$ (17300 cm^{-1})、 599 nm (16690 cm^{-1})) に見いだされた。2 本の共鳴蛍光は $\lambda_{em} = 580 \text{ nm}$ (17240 cm^{-1})、 605 nm (16530 cm^{-1}) に見られた。

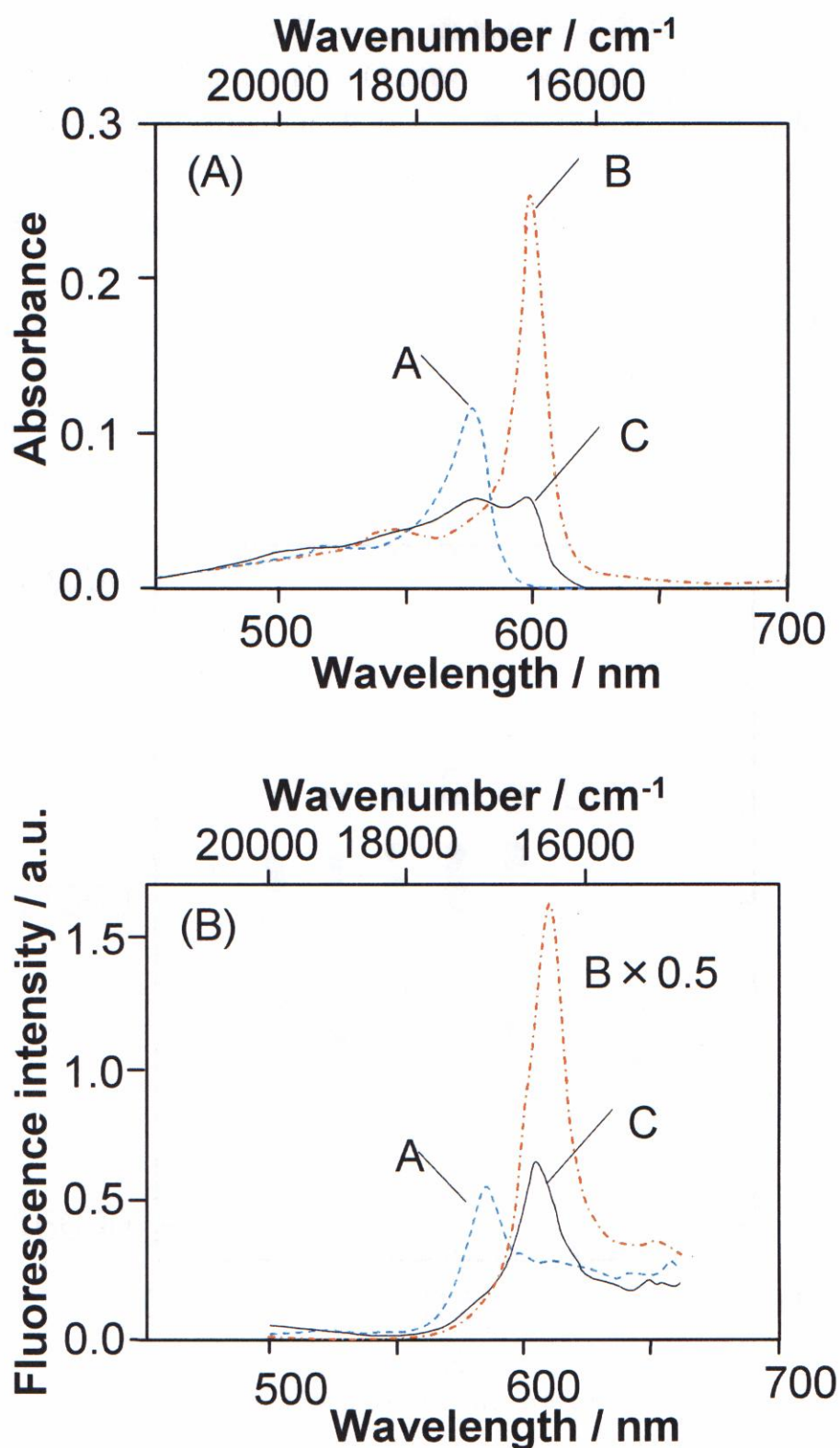


Fig. 2-13. Absorption (A) and fluorescence (B) spectra of the S120 assembly, the dyeI assembly and the S120:dyeI assembly.

A: molar ratio, S120: C20=1:4, B: dyeI:C20=1:4, C: S120:dyeI:C20=1:1:8.

Fig. 2-14 に吸収ピーク波数 ν_{ab} 、蛍光ピーク波数 ν_{em} を展開溶液中の dye I のモル分率 $X = (\text{dye I}) / \{(\text{S120}) + (\text{dye I})\}$ に対しプロットした。ここで (dye) は展開溶液中の色素のモル濃度である。S120 凝集体の J バンドは $0 < X < 0.7$ の範囲で見いだされ、 $\nu_{ab}^D = 17300-17450 \text{ cm}^{-1}$ で X によってほとんど変化しなかった。dye I 凝集体の J バンドは $0.2 < X < 1$ で見いだされ、 X が 1 から減少すると、 $\nu_{ab}^A = 16550-16700 \text{ cm}^{-1}$ と dye I 凝集体の J バンドはやや高波数側にシフトした。同様に、共鳴蛍光のピーク位置 $\nu_{em}^D = 17000-17200 \text{ cm}^{-1}$ (S120 凝集体) には顕著な X 依存性は認められず、 $\nu_{em}^A = 16400-16600 \text{ cm}^{-1}$ は、 X が 1 から減少すると高波数側にシフトした。

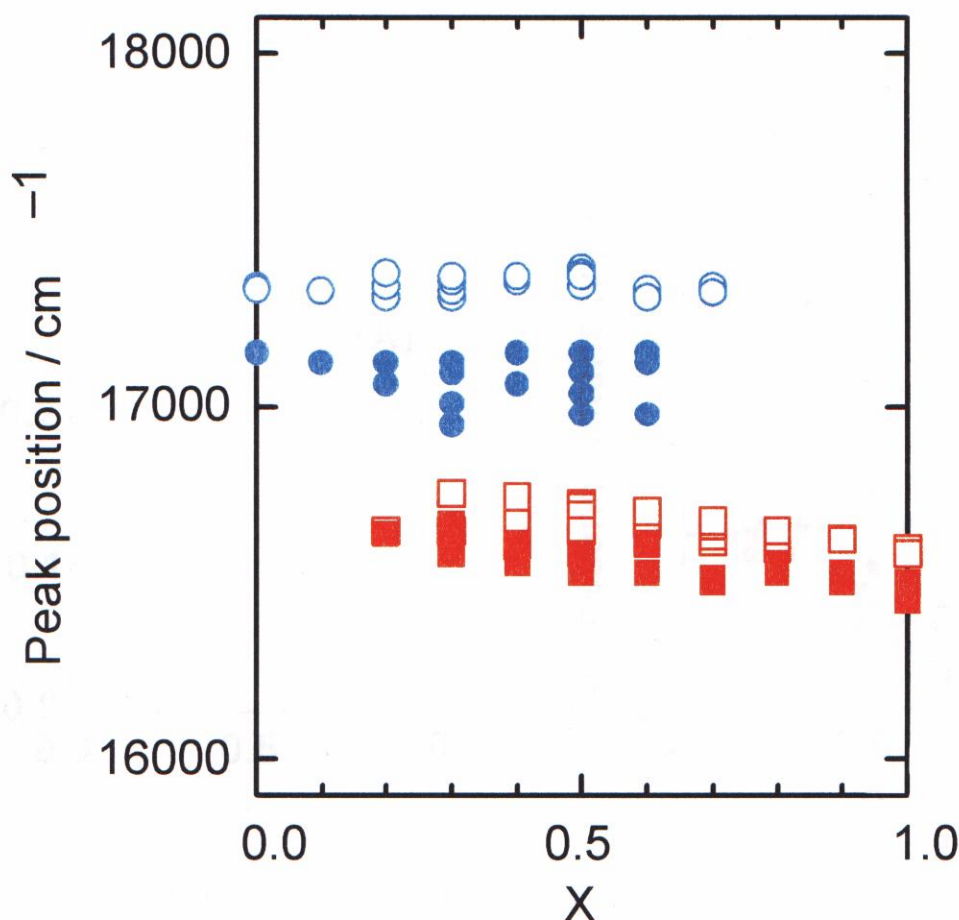


Fig. 2-14. Variations of the positions of absorption peaks (ν_{ab}^D , ν_{ab}^A) and fluorescence peaks (ν_{em}^D , ν_{em}^A) of the S120 : dye I assemblies with the fraction X of dye I. Molar ratio (S120+dye I):C20=1:4. Absorption peaks $\bigcirc$: ν_{ab}^D (S120), $\square$: ν_{ab}^A (dye I). Fluorescence peaks $\bullet$: ν_{em}^D (S120) $\blacksquare$: ν_{em}^A (dye I).

J バンドの吸光度 a_D (S120)、 a_A (dye I) と、校正蛍光強度 I_D (S120)、 I_A (dye I) の X 依存性を Fig. 2-15 (A)、(B) に与える。 X の増加にともない単調な a_D の減少、 a_A の増加が見られた。 I_D は、 $X=0$ において dye I 単独 LB 膜の I_D^0 (約 6) をとり、 X の増加に従って減少した。 X は最初 0 であるが、 X の増加とともに急激に増加し、 $X=0.1$ 付近で最大 (約 40) になり、その後 dye I 単独 LB 膜の値 I_A^0 (約 10) に向かって減少した。

Fig. 2-13 (A) で、混合 J 凝集体が 2 つのピークを示したこと、Fig. 2-14 で、 ν_{ab}^A 、 ν_{em}^A は X に依存してシフトしたが、 ν_{ab}^D 、 ν_{em}^D は X に依存してシフトしなかったことから、この色素の組み合わせではモザイク型凝集体を形成することが示唆された。

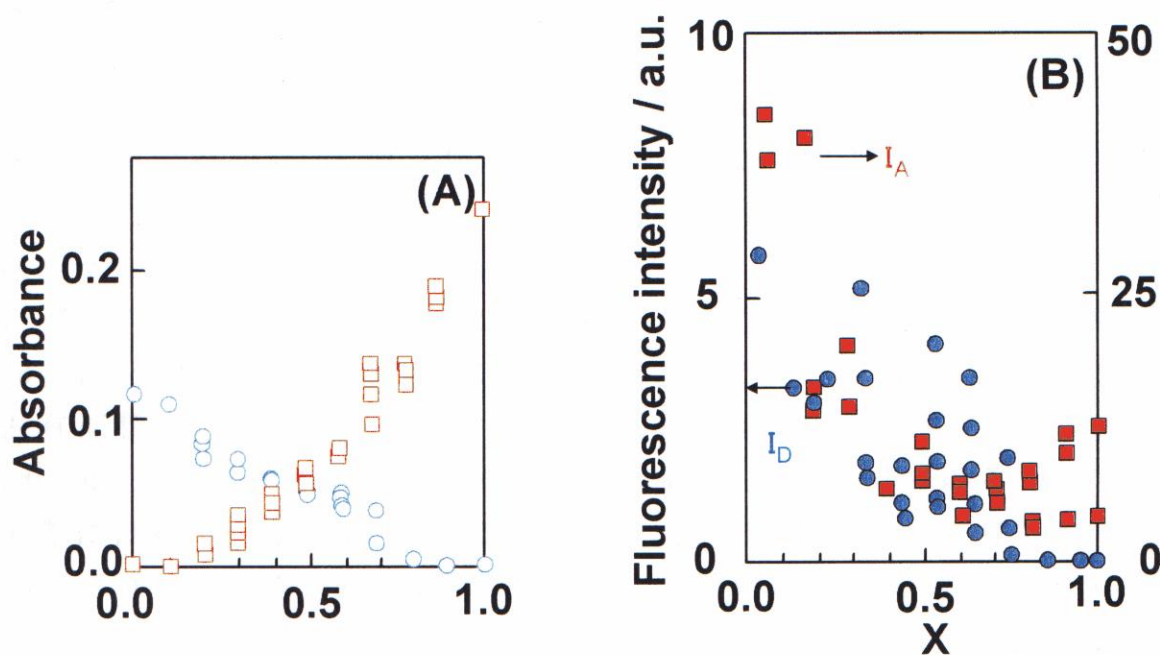


Fig. 2-15. Dependences of the absorbance at the J-band (A) and the normalized resonance fluorescence intensity (B) of the S120:dyeI assemblies on the fraction X of dye I. Molar ratio (S120+dyeI):C20 = 1:4. (A) Absorbance $\circ$: a_D (S120), $\square$: a_A (dye I), (B) Normalized resonance fluorescence intensity $\bullet$: I_D (S120), $\blacksquare$: I_A (dye I).

2-4 考察

2-4-1 dye I : dye II LB 膜における励起エネルギー移動

米澤らは、従来より dye I 凝集体と dye II 凝集体を含む混合型 LB 膜の発光特性に関する研究を行っている(2-8, 9)。そのなかで dye I 凝集体から dye II 凝集体への励起エネルギー移動が Perrin 型速度論で記述できることを提案してきた。ここで、今回得られた Fig. 2-6 の結果を同じ考えにもとづいて解析してみる。空気-水界面の単分子膜を固体基板上に移し取る際の採取率は一般に 1 より小さい。従って、LB 膜中の色素の面密度で定義されるモル分率 $\tilde{X}$ と展開溶液中の色素濃度から求めたモル分率 X とは一致しない。前報によれば、dye I : dye II の (2 × 2) LB 膜が示す 2 本の J バンドの吸光度を a_D 、 a_A とすると、D (dye I 凝集体)、A (dye II 凝集体) の単分子層当たりの面密度 $[D]$ 、 $[A]$ 個/nm² は次式で与えられる。

$$[D] = m_D a_D, [A] = m_A a_A \quad (1)$$

従って、

$$\tilde{X} = m_A a_A / (m_A a_A + m_D a_D) \quad (2)$$

ここで、 $m_D = 2.66$ 個/nm²、 $m_A = 2.86$ 個/nm² である(2-9)。種々の濃度比の展開溶液から LB 膜を作成し、その J バンドの吸光度から $\tilde{X}$ を算出し、 X と比較した (Fig. 2-16)。予想通り、直線 $\tilde{X} = X$ からややずれた曲線がえられた。 a_D 、 a_A を $\tilde{X}$ に関しプロットし直したところ、ほぼよい曲線が得られた (Fig. 2-17(A))。いま、展開溶液の組成を (dye I + dye II) : C20 = 1 : 4 に固定しているため、LB 膜中の C20 分子の占有面積を 0.2 nm² と仮定すれば、採取率が 1 のとき、和 ($[dye I] + [dye II]$) は $\tilde{X}$ によらず一定 (1.25 個/nm²) になるはずである。和の値は、実際には約 0.4 個/nm² となるが、 $\tilde{X}$ による変化はあまり見られなかった。このことから、採取率は 32%、LB 膜中の色素総分子数は $\tilde{X}$ によらず一定であると考えられ、Fig. 2-17(A) の直線性はこのような事情を反映すると考えられる。なお、Fig. 2-16 の曲線が、直線 $\tilde{X} = X$ に対し $X < 0.5$ では下側へ、 $X > 0.5$ では上側へずれるのは、一方の成分の濃度が十分高いとき他方の成分の採取率が低下するという傾向を表しているように見える。しかし、詳細については今後の検討課題である。

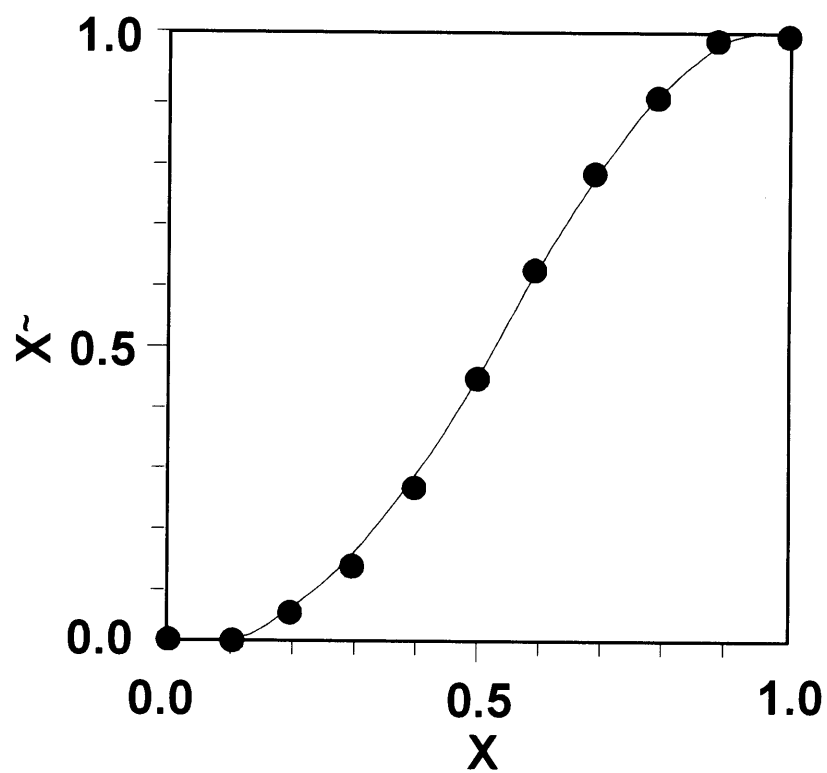


Fig. 2-16. Relation between the fraction X of dye II in the dye I:dye II assemblies as estimated by Eq. (2) and the fraction X of dye II in the spreading solutions.

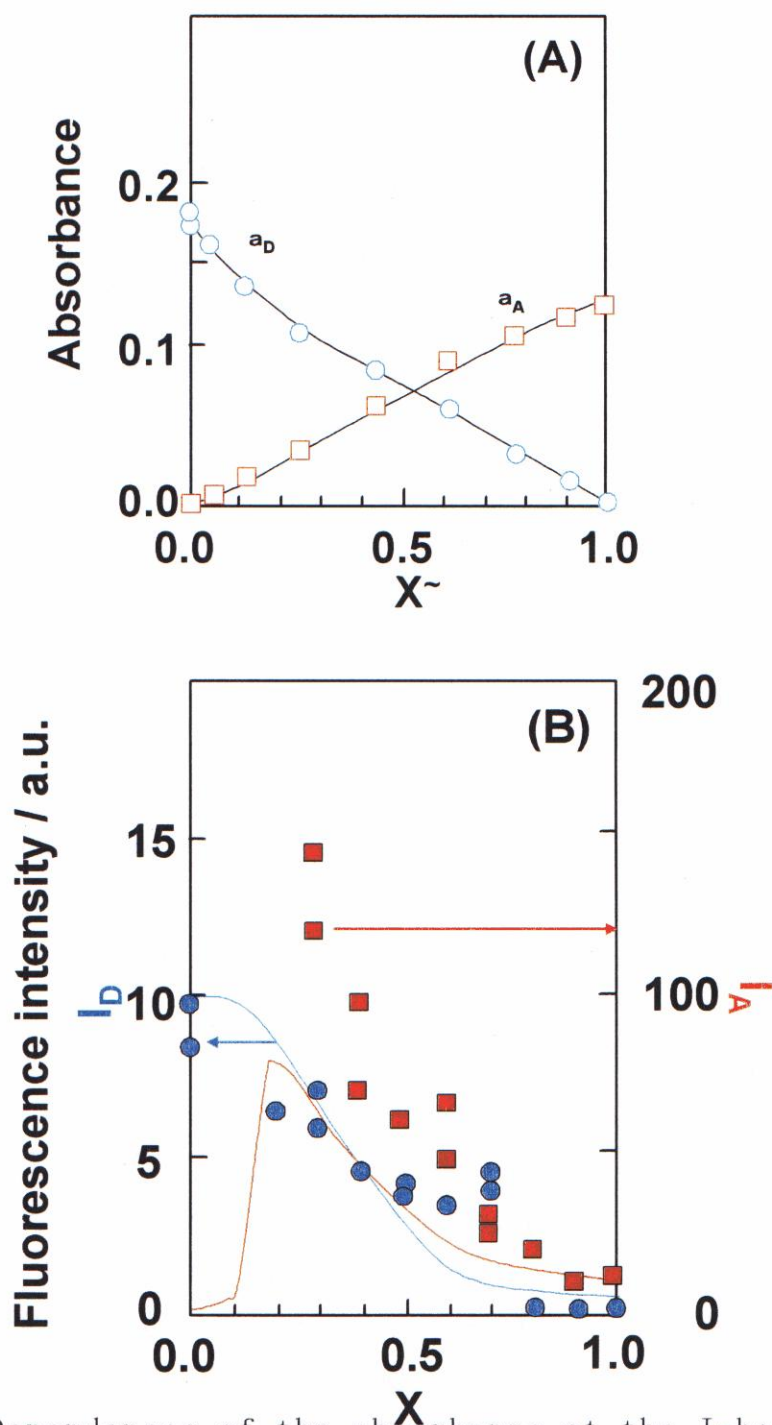


Fig. 2-17. Dependences of the absorbance at the J-band (A) and the normalized resonance fluorescence intensity (B) of the dye I: dye II assemblies on the fraction $\tilde{X}$ and X , respectively. (A) Observed absorbance in Fig. 2-6(A) is plotted versus $\tilde{X}$. $\circ$: a_D (dye I), $\square$: a_A (dye II); (B) Normalized resonance fluorescence intensities as estimated by Eqs. (5): (—) and (6): (—) are plotted versus X . Observed normalized resonance fluorescence intensity in Fig. 2-6(B). $\bullet$: I_D (dye I), $\blacksquare$: I_A (dye II).

Perrin 型速度論によれば、校正蛍光強度 I_D 、 I_A は $X^\sim$ の関数として次のように書き表される(2-9)。

$$\begin{aligned} I_D &= I_D^0 \exp(-\Sigma [A]) \\ &= I_D^0 \exp\{-\Sigma (m_A a_A + m_D a_D) X^\sim\} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} I_A &= I_A^0 + I_D \eta (a_D/a_A) \{\exp(\Sigma [A]) - 1\} \\ &= I_A^0 + I_D^0 \eta (m_A/m_D) \{ (1 - X^\sim) / X^\sim \} \times \\ &\quad [1 - \exp\{-\Sigma (m_A a_A + m_D a_D) X^\sim\}] \end{aligned} \quad (4)$$

ここで、式(2)を用いると、

$$I_D = I_D^0 \exp(-\Sigma m_A m_D) \quad (5)$$

$$I_A = I_A^0 + I_D \eta (a_D/a_A) \times \{1 - \exp(-\Sigma m_A a_A)\} \quad (6)$$

前報(2-9)より $\eta = 2.22$ 、 $\Sigma = 7.0 \text{ nm}^2$ であり、また本研究で用いている分光蛍光計では、 $I_D^0 = 10.0$ 、 $I_A^0 = 6.6$ である。そこで、これらの関係式を用いると LB 膜の吸収スペクトルから I_D 、 I_A が計算できることになる。種々の濃度比 X の展開溶液から LB 膜を作成し、 a_A 、 a_D の実測値から I_D 、 I_A を求め、Fig. 2-17(B)に X に対してプロットした。Fig. 2-6(B)と比較すると、式(5)の I_D は実測値と比較的よく一致している。 I_A に関しては、式(6)の計算値は実測値よりやや小さくなっている。しかし、式を導く際の近似を考えると、式(6)は I_A の X 依存性を正しく反映しているとみることができる。これらの結果から、dye I : dye II LB 膜の励起エネルギー移動が Perrin 型速度論に従い、この混合 J 凝集体が S 型に分類されることを明示している。

2-4-2 混合 J 凝集体の構造

米澤らは、これまで 4 通りのシアニン色素の組み合わせ dye I : dye II、dye II : dye III、S9 : S11、S120 : dye1 について混合型 LB 膜の作成と吸収・発光特性を検討してきた。しかし、現在のところ混合 J 凝集体の構造、電子状態に関する知識はまだ十分でない。そこで、2 種類の色素が HA 型凝集体を形成する条件について定性的考察を試みた。小野寺・豊沢は Y 原子、Z 原子で形成される 2 元混晶のバンド構造を理論的に研究し、パラメーター $\theta_{yz} = \Delta_{yz}/T$ を導入した(2-11)。ここで、 $\Delta_{yz} = |\epsilon_z - \epsilon_y|$ は原子 Y、Z の励起エネルギー差、T は純結晶 Y、Z のエネルギーバンド幅(Y 結晶、Z 結晶で同一とする)である。 θ_{yz} が 0.5 以上のとき HP 型混晶、0.5 以下のとき HA 型混晶になると予測された。この判断基準は、2 成分が完全に混合することを前提にしており、定性的にはバンド幅 T が非常に大きいとエネルギー差 Δ_{yz} がぼやかされ、融合型混晶を生じやすいという意味を持つ。いま、D 凝集体、A 凝集体の J バンドのエネルギー差を Δ_{DA} とおき、またそれぞれの J バンドの M 帯からのシフト量の 2 倍 T_D 、 T_A を吸収スペクトル・データから評価する(2-17, 18)。 T_D 、 T_A は一般に等しくないので、その算術平均 T_{DA} を定義した。

$$\Delta_{DA} = \epsilon_D^J - \epsilon_A^J \quad (7)$$

$$\begin{aligned} T_D &= 2 (\epsilon_D^M - \epsilon_D^J) \\ T_A &= 2 (\epsilon_A^M - \epsilon_A^J) \end{aligned} \quad (8)$$

$$T_{DA} = (T_A + T_D) / 2 \quad (9)$$

ここに、 ϵ_D^J 、 ϵ_D^M は D 分子の J バンド、M バンドの遷移エネルギー、 ϵ_A^J 、 ϵ_A^M は A 分子の対応する値である。二つの色素凝集体を混合 J 凝集体の構成要素とみなせば、HA 型凝集体が形成されるための条件として、D 分子、A 分子の形が似ている(立体的条件)だけでなく、 T_{DA} が大きく、 Δ_{DA} が十分小さいこと(電子的条件)が要求される。そこで、これらを比 θ_{DA} が小さいという条件にまとめた。

$$\theta_{DA} = \Delta_{DA} / T_{DA} \quad (10)$$

なお、分子構造の類似性を比較するためには、分子の非平面性、幾何

異性、分子励起の影響などについて詳細な検討をすべきであるが、ここでは単純化のためこれらの要因を考慮に入れなかった。

Table 2-1. ϵ_D^J (ϵ_A^J) and T_D (T_A) for each dye and Δ_{DA} for the combination of cyanine dyes.^a

Donor dye	Acceptor dye	D-Aggregate		A-Aggregate		D-Aggregate:A-Aggregate		
		ϵ_D^J eV	T_D eV	ϵ_A^J eV	T_A eV	Δ_{DA} eV	T_{DA} eV	θ_{DA}
dye I	dye II	2.06	0.32	1.85	0.66	0.21	0.49	0.43
dye II	dye III	1.85	0.66	1.78	0.52	0.07	0.59	0.12
S9	S11	3.09	0.27	2.72	0.32	0.37	0.30	1.24
S120	dye I	2.15	0.44	2.06	0.32	0.09	0.38	0.24

^aIt was assumed that ϵ_D^J and T_D of S120 are the same as those of dye IV. ϵ_D^J and ϵ_A^J are taken from Ref. 17-18, as well as Ref. 6-9.

種々のシアニン色素の組み合わせについて θ_{DA} を見積もり、Table 2-1 にまとめた。 θ_{DA} は次の順序で増加する dye II : dye III < S120 : dye I < dye I : dye II < S9 : S11。大きな θ_{DA} と分子構造の相違から、dye I : dye II LB 膜では HA 型凝集体は形成されない。実際、Fig. 2-5 に示したように 2 本の吸収ピーク、蛍光ピークは X の広い範囲で一定であり、dye I 分子、dye II 分子は相互に混ざり合わず S 型凝集体を形成すると結論される。Fig. 2-8 から明らかな通り、dye II と dye III の組み合わせでは両者は全濃度範囲で混合し、単一の J バンド、共鳴蛍光を示す。この場合、小さな θ_{DA} と分子構造の類似性から、HA 型凝集体が形成されると思われる。S9 と S11 の構造は極めて似かよっており、米澤らの以前の研究 (2-16) から、S11 分子は S9 凝集体中に容易にとけ込むと考えられる。しかし、この組み合わせでは θ_{DA} が非常に大きく、HA 型凝集体は形成されないと考えられる。Fig. 2-11 の 2 本の J バンド (S9 凝集体、S11 凝集体) は、それぞれ X の 0 からの増加、または 1 からの減少によって顕著に高波数側にシフトした。これらの結果から、S9 : S11 LB 膜において、S9 分子、S11 分子は混合し HP 型凝集体を形成すると予想される。

S120 : dye I の計算には S120 の代わりに 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chlorolide (dye IV、Fig. 2-2) を用いた。 θ_{DA} は比較的大きく、また、dye I 凝集体の J バンドの高波数シフトに注意すると、S120 の J 凝集体と、S120 分子、dye I 分子はある程度混合した凝集体との M 型凝集体を形成する可能性がある。

本研究において、我々は吸収スペクトル、蛍光スペクトルにもとづいて混合 J 凝集体の構造を考察した。その結果、Fig. 2-1 で予想したモデルのうち、S 型 (dye I : dye II)、HA 型 (dye II : dye III)、HP 型 (S9 : S11)、M 型 (S120 : dye I) を実現することができた。また、本研究では、簡単のためサイズ、構造の異なる多種の凝集体の共存、色素モノマーの共存、欠陥状態などの影響を考慮しなかった。S 型、M 型、HP 型、HA 型の構造は色素凝集体の励起動力学にも大きな影響を及ぼすと想像される。混合 J 凝集体の共鳴蛍光の幅射寿命測定などは今後の興味ある研究課題である。

2-5 結論

以上の結果をまとめると、次のようになる。

- 1) 2 種類のシアニン色素からなる混合 J 凝集体の構造モデルとして、分離型 (S 型)、モザイク型 (M 型)、自己主張型 (HP 型)、融合型 (HA 型) を提案した。これらの凝集体はそれぞれ特徴的な吸収、発光特性を示すことが期待される。
- 2) dye I : dye II LB の吸収スペクトル、発光スペクトルには、dye I 凝集体、dye II 凝集体の J バンド、共鳴発光に対応する 2 本のピークが見いだされた。dye I 凝集体の共鳴蛍光の消光、dye II 凝集体の共鳴蛍光の増感は Perrin 型速度論で解釈された。これらの色素は S 型混合 J 凝集体を形成する。
- 3) dye II : dye III LB 膜の吸収スペクトル、蛍光スペクトルには、単一の J バンド、共鳴蛍光が見いだされ、それらのピーク位置は dye III のモル分率が 0 から増加するに従って dye II 凝集体、dye III 凝集体の対応するピーク値へ連続的にシフトした。dye II、dye III は相互に混ざりやすく、HA 型 J 凝集体を形成すると推定される。
- 4) S9 : S11 LB 膜の吸収スペクトルには、S9 凝集体、S11 凝集体に対応する 2 本の J バンドが見いだされた。S9 凝集体の共鳴蛍光は、S11 がわずかに混合すると消光された。J バンドのブルーシフト、分子構造の類似性から、この混合 J 凝集体は HP 型 J 凝集体を形成すると考えられる。
- 5) S120 : dye I LB 膜の吸収スペクトル、蛍光スペクトルには、S120 凝集体、dye I 凝集体の J バンド、共鳴蛍光に対応する 2 本のピークが見いだされた。X に対して、S120 の J 凝集体の J バンド位置が変化しないことと、dye I 凝集体の J バンドが、X が 1 から小さくなる

につれて高波数側にシフトしたことから、S120 の J 凝集体と、S120 分子、dye I 分子はある程度混合した凝集体との M 型凝集体を形成する可能性が示唆された。

- 6) パラメーター $\theta_{DA} = \Delta_{DA} / T_{DA}$ を導入し、2 種類のシアニン色素が H A 型凝集体を形成する条件 (電子的条件) を検討した。 θ_{DA} は dye II : dye III < S120 : dye I < dye I : dye II < S9:S11 の順序で増加した。分子構造の類似性 (立体的条件) をあわせ考えると、このパラメーターは dye II : dye III LB 膜において HA 型凝集体が形成されることを正しく予測している。

2-6 参考文献

- 2-1) D.M.Sturmer and D.W.Heseltine, in "The Theory of the Photographic Process", 4-th ed, T.H.James ed., Macmillan, New York (1977), p.194
- 2-2) W.West and P.B.Gilman, Jr., in "The Theory of the Photographic Process", 4-th ed, T.H.James ed., Macmillan, New York (1977), p.251
- 2-3) 米澤義朗, 化学工業, 44, 613 (1993)
- 2-4) P.W.Bohn, Ann. Rev. Phys. Chem., 44, 37 (1993)
- 2-5) H.Kuhn, D.Möbius and H.Bucher, in "Physical Methods of Chemistry", Vol I, Part 3B, A. Weissberger and B. Rossiter eds., John Wiley & Sons Inc., New York (1972), p. 577
- 2-6) H.Hada, R.Hanawa, A.Haraguchi and Y.Yonezawa, J.Phys. Chem., 89, 560 (1985)
- 2-7) 塙良太郎, 米澤義朗, 原口昭, 大野雅史, 羽田宏, 日本写真学会誌. 51, 364 (1988)
- 2-8) Y.Yonezawa and T.Hayashi, J.Lumin., 47, 49 (1990)
- 2-9) Y.Yonezawa, H.Kurokawa and T.Sato, J. Lumin., 54, 285 (1993)
- 2-10) E.I.Rashba, in "Optical Properties of Mixed Crystals", Modern Problems in Condensed Matter Sciences, vol. 23, R.J.Elliott and I.P.Ipatova eds., North-Holland, Amsterdam (1988), p. 215
- 2-11) Y.Onodera and Y.Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn., 24, 341 (1968)

- 2-12) J. Hoshen and J. Jortner, J. Chem. Phys., 56, 933 (1972)
- 2-13) G. Scheibe, A. Mareis and H. Ecker, Naturwissenschaften, 29, 474 (1937)
- 2-14) T. L. Penner and D. Möbius, Thin Solid Films, 132, 185 (1985)
- 2-15) Y. Yonezawa, D. Möbius and H. Kuhn, 日本写真学会誌, 48, 250 (1985)
- 2-16) Y. Yonezawa, D. Möbius and H. Kuhn, J. Appl. Phys., 62, 2022 (1987)
- 2-17) H. Hada, Y. Yonezawa and H. Inaba, Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 85, 425 (1981)
- 2-18) Y. Yonezawa, R. Hanawa and H. Hada, J. Imaging Sci., 34, 249 (1990)
- 2-19) C. Duschl, D. Kemper, W. Frey, P. Meller, H. Ringsdorf and W. Knoll, J. Phys. Chem., 93, 4587 (1989)

第3章 2種類のシアニン色素混合J凝集体の分光学的性質の推定

3-1 背景

シアニン色素のJ凝集体(JA)は色素分子間の強い励起子相互作用に由来する鋭いJバンドと共鳴蛍光で特徴づけられる(3-1, 2)。米澤らは、混合クラスター、混晶のモデルという観点から、Langmuir-Blodgett法(LB法)によって作成した2種類のシアニン色素(ドナーD、アクセプターA)からなる混合J凝集体の分光学的性質に興味を持っている。ここで2種類のシアニン色素のうち、Jバンドが短波長(高波数)側にあるものをドナー、長波長(低波数)側にあるものをアクセプターと名づける。混合J凝集体は構造によって4種類に分類することができる(3-3)。分離型(S型)凝集体、モザイク型(M型)凝集体ではD分子、A分子はそれぞれ別々のクラスター(D凝集体、A凝集体)を形成し、それらが相互にある程度離れて(S型)、或いはそれらが合体したモザイク構造として(M型)存在する。このとき吸収スペクトル、蛍光スペクトルにはD凝集体、A凝集体に特有のJバンドと共鳴蛍光ピークがそれぞれ2本観察される。一方、置換型乱れをもつ均一混合J凝集体は、電子構造によって融合型(HA型)凝集体、自己主張型(HP型)凝集体に分類される。これらの凝集体の吸収スペクトル、蛍光スペクトルは電子的条件に応じて単一の融合したバンドを与えるか(HA型)、2本のバンドを示す(HP型)。

我々はS型凝集体、HA型凝集体を形成するとみられる何種類かのシアニン色素の組み合わせを見いだしてきた(3-3, 4, 5)。これまでに得られた結果を要約すると次のようになる。

- ① 構造の類似したメソ置換 Thiacyanine 色素(Th)同士、Naphthothiacyanine 色素(Nap)同士は、HA型凝集体を形成しやすい。Th+Napの組み合わせでもHA型凝集体が形成される。
- ② Quinocyanine 色素の組み合わせはM型とHA型の入りまじった複雑な挙動を示す(3-6)。
- ③ Quinocyanine 色素と Th、Nap の組み合わせはS型凝集体を生じやすい。
- ④ Oxacyanine 色素(S9)と Thiacyanine 色素(S11)の組み合わせではHP型凝集体が生成する可能性がある(3-4)。

これらの結果を定性的に理解するため立体的条件(Steric requirement)と電子的条件(Electronic requirement)を導入した。色

素分子の構造が相異なる Quinoyanine 色素 + Th、Nap の組み合わせにおいて、立体的条件の観点から S 型凝集体の生成が説明された。分子構造の類似した Th 同士、Nap 同士、Th+Nap の組み合わせでは、電子的条件の観点から HA 凝集体の生成が推論された。本研究は、HA 型凝集体、HP 型凝集体が生じる条件についてコヒーレントポテンシャル近似 (CPA) (3-7, 8) の立場からくわしく検討し、これらの混合 J 凝集体吸収ピーク位置の色素混合比に対する依存性を明らかにすることを目的として実験を行った。

3-2 実験法

Fig. 3-1 にシアニン色素の構造式を示す。これらは長鎖アルキル基をもたないシアニン色素 ; 5,5'-dichloro-3,3'-diethyl-9-phenylthiacarbocyanine chloride (dye II) 、 3,3'-dimethyl-9-phenyl-4,5,4,5'-naphthothiacarbocyanine chloride (dye III) 、 3,3',9-triethyl-4,5,4',5'-naphthothiacarbocyanine chloride (dye V) 、 5,6,5',6-dibenzo-1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chloride (dye I) 、および、長鎖アルキル基をもつシアニン色素 ; N,N'-dioctadecyloxacyanine perchlorate (S9) 、 N,N'-dioctadecylthiacyanine perchlorate (S11) 、 1-methyl-1'-ocatadecyl-2,2'-cyanine perchlorate (S120) である。シアニン色素は日本感光色素研究所(株)製である。アラキジン酸 (C20)、ヘキサデカン (HD)、クロロホルム (CHCl_3)、メタノール (CH_3OH) は半井化学(株)から購入した。

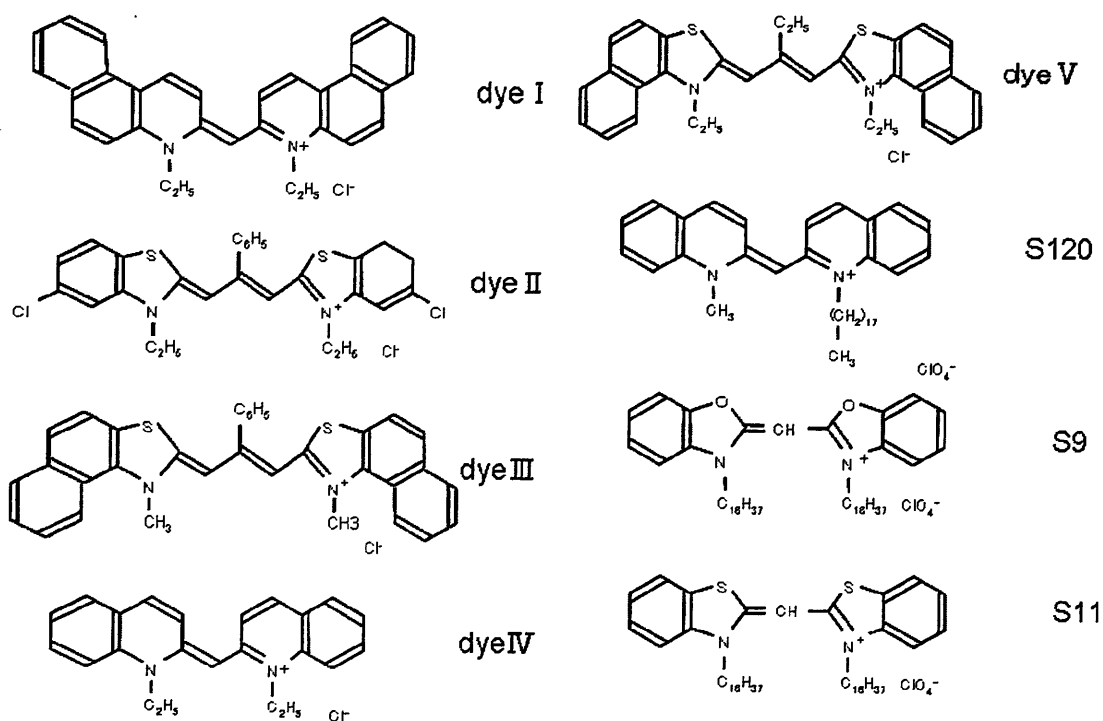


Fig. 3-1. Structure formulas of cyanine dyes.

色素 LB 膜の作成と石英基板 ($40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) への採取は前報と同様に行った。蒸留水の作製、ガラス器具の洗浄、石英基板の前処理は通常の方法に従って行った (3-9, 10)。石英表面の疎水化のためアラキジン酸カドミウム単分子膜を両面に累積した。色素 1 種類を含む単独 LB 膜 dye:C20 (dye II、dye III、dye V、S120、dye I) は色素とアラキジン酸の CHCl_3 - CH_3OH 溶液を展開液に用い作製した。2 種類の色素を含む混合 LB 膜 D:A:C20 の作製にはアラキジン酸と 2 種類の色素 (ドナー D、アクセプター A) をふくむ展開液を用いた。C20 と色素のモル比は 2:1 又は 4:1 である。S9、S11 を含む LB 膜は色素とヘキサデカンの CHCl_3 溶液を展開液にして作製した。S9:HD LB 膜、S11:HD LB 膜、S9:S11:HD LB 膜における HD と色素のモル比は 1:1 とした、垂直浸漬法 (C20 マトリックス) または水平付着法 (HD マトリックス) を用い空気-水界面の単分子膜を基板に採取した。LB 膜中のアクセプターのモル分率 $X = [A]/([D] + [A])$ は展開液の組成から見積もった ($X = 0-1$)。展開液中のマトリックス分子の濃度は $(3-6) \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。

色素 LB 膜の吸収スペクトル、蛍光スペクトルを室温、空气中で測定した。吸収測定には UV260 自記分光光度計 (島津製作所) を用いた。蛍光測定には、PMA-10 システム (浜松ホトニクス)、又は日立 850 型分光

蛍光計を用いた。蛍光検出器感度の波長特性は補正されている。蛍光スペクトルの励起波長は $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ (27400 cm^{-1}) (dye II、dye III、dye V、S120、dye I) 又は 337 nm (29670 cm^{-1}) (S9、S11) である。

3-3 計算法

置換型乱れをもつ二元混晶の電子構造に関するコヒーレントポテンシャル近似によれば、エネルギー E の関数としての自己エネルギー $\Sigma(E)$ は次の有効媒質方程式から求められる。(3-7, 8)

$$\{(1-x)(\epsilon_D - \Sigma)\} / \{1 - (\epsilon_D - \Sigma) f(E - \Sigma)\} + x(\epsilon_A - \Sigma) / \{1 - (\epsilon_A - \Sigma) f(E - \Sigma)\} = 0 \quad (1)$$

CPA 法は混晶、不規則合金、不純物半導体などの電子構造の推定に有効に用いられてきた。我々は D 分子、A 分子が格子置換して均一混合した HA 型凝集体、HP 型凝集体に対してもこの方法が適用できると仮定する。このとき式(1)の記号は次の意味をもつ。E: エネルギー、 ϵ_D 、 ϵ_A : D 分子、A 分子のモノマー遷移エネルギー、 x : A 分子のモル分率。補助関数 $f(z)$ は純物質の J 凝集体の状態密度関数 $\rho(E)$ と次の関係にある。 z は複素変数である。

$$f(Z) = \int \rho(E) / (z - E) dE \quad (2)$$

混合 J 凝集体の状態密度関数 $D(E)$ は $f(E - \Sigma)$ の虚数部 (I_m) から次式で与えられる。

$$D(E) = I_m f(E - \Sigma) / \pi \quad (3)$$

吸収スペクトル関数 $I(E)$ は $\Sigma(E)$ の実数部 (Re)、 $\mu(E)$ 、虚数部 $v(E)$ を用いて表わされる。

$$\mu(E) = \text{Re } \Sigma(E) \quad (4)$$

$$v(E) = I_m \Sigma(E) \quad (5)$$

$$I(E) = 1 / \pi \cdot v(E) / [\{E + T / 2 - \mu(E)^2\} + v(E)^2] \quad (6)$$

ここに、 T は励起子のバンド幅を表わし、後で式(14)、(15)によっ

て定義される。計算の便宜上、以後はエネルギーを T の $1/2$ を単位にして測ることにする。ここで、表記を見やすくするため W 、 V 、 C を導入すると、方程式(1)は式(10)のように書き直される。

$$W = -(\varepsilon_D - \Sigma)(\varepsilon_A - \Sigma) \quad (7)$$

$$V = C - \Sigma \quad (8)$$

$$C = (1 - x) \varepsilon_D + x \varepsilon_A \quad (9)$$

$$W \cdot f(E - \Sigma) + V = 0 \quad (10)$$

補助関数 $f(z)$ は $\rho(E)$ の関数形に応じて異なった式で表わされる。状態密度関数が半楕円型の場合、

$$\begin{aligned} \rho(E) &= (2/\pi) \sqrt{1 - E^2} & |E| < 1 \\ \rho(E) &= 0 & \text{それ以外の場合} \end{aligned} \quad (11)$$

$$f(z) = 2(z - \sqrt{z^2 - 1}) \quad (12)$$

このとき、自己エネルギーの決定方程式は次の代数方程式に帰着する。

$$4WV(E - \Sigma) + 4W^2 + V^2 = 0 \quad (13)$$

特定の E に対して求めた 3 個の根 $\Sigma = \Sigma(E)$ のうち、複素根の実数部、虚数部が $\mu(E)$ 、 $\nu(E)$ に相当する。広い範囲のエネルギー E に対し $\mu(E)$ 、 $\nu(E)$ を求め、これらから E の関数として $D(E)$ 、 $I(E)$ を定めることができる。バンド幅 T は D 凝集体の励起子バンドの幅 T_D 、 A 凝集体の励起子バンドの幅 T_A の算術平均で近似した。 T_D 、 T_A は ε_D 、 ε_A と D 凝集体、 A 凝集体の J バンドの遷移エネルギー ν_D 、 ν_A から見積もった。

$$T_D = 2(\varepsilon_D - \nu_D) \quad (14)$$

$$T_A = 2(\varepsilon_A - \nu_A) \quad (15)$$

$$T = (T_D + T_A) / 2 \quad (16)$$

代表的なシアニン色素 $D + A$ の組み合わせとして、 $\text{dye II} + \text{dye III}$ 、

S9+S11、dye V + dye III、S120+dye I を選んだ。色素の吸収スペクトルのモノマーバンド、J バンドに基づいて ϵ_D 、 ϵ_A 、 ν_D 、 ν_A 、 T_D 、 T_A を推定した。これらと T の値を Table3-1 にまとめる。

Table 3-1. Parameters used for CPA calculation.

donor dye	acceptor dye	donor/eV			acceptor/eV			donor+acceptor/eV
		ϵ_D	ν_D	T_D	ϵ_A	ν_A	T_A	T
dye II	dye III	2.15	1.85	0.60	2.04	1.755	0.57	0.59
S9	S11	3.23	3.095	0.27	2.88	2.72	0.32	0.295
dye V	dye III	2.06	1.875	0.37	2.04	1.755	0.57	0.47
S120	dye I	2.37	2.15	0.44	2.22	2.06	0.32	0.38

3-4 結果

3-4-1 dye II : dye III LB 膜

Fig. 3-2 に dye II : C20 = 1:1:4LB 膜、dye III : C20 = 1:4LB 膜、dye II : dye III : C20 = 1:1:8LB 膜の吸収スペクトルを示す。単独の色素を含む LB 膜では色素凝集体の J バンドが、 $\lambda = 670$ nm (14930 cm⁻¹) (dye II)、 $\lambda = 700$ nm (14290 cm⁻¹) (dye III)に見いだされた。2種類のチアカルボシアニンを含む LB 膜では幅広い単一のピーク ($\lambda = 691$ nm (14470 cm⁻¹))が現れた。

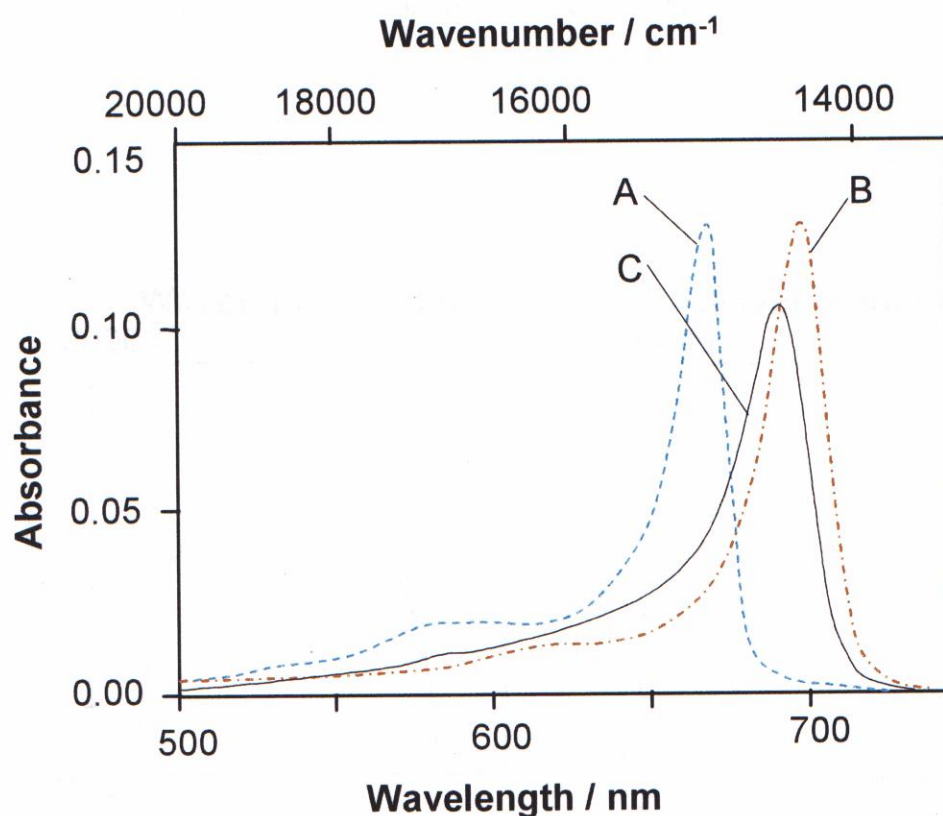


Fig. 3-2. Absorption spectra of the dye II assembly, the dye III assembly and the dye II : dye III assembly. A: molar ratio dye II : C20 = 1 : 4, B: dye III : C20 = 1 : 4, C: dye II : dye III : C20 = 1 : 1 : 8.

種々の混合比のアクセプターを含む混合 LB 膜において単一の吸収ピークが見いだされ、ピーク位置は x の増加とともに dye II 凝集体の J バンドから dye III 凝集体の J バンドへ連続的に変化し、これらの観察より、dye II + dye III の組み合わせでは HA 型凝集体が生成することが予想される。

Fig. 3-3 に $x = 0.5$ の場合の $D(E)$ 、 $I(E)$ の計算結果を与える。 $D(E)$ は幅広い一本の山になり、 $I(E)$ は単一の吸収ピーク ($\nu = 14500 \text{ cm}^{-1}$) の存在を示唆した。このピーク位置は Fig. 3-2 の実測値 ($\nu = 14470 \text{ cm}^{-1}$) とほぼ一致する。Fig. 3-4 に種々の x に対する $I(E)$ を示す。横軸は、 $T/2$ で規格化した。 x が増加するに従って吸収ピークは低波数側にシフトした。dye II : dye III : C20 LB 膜の吸収スペクトルにおけるピーク位置 ν_{ab} の実測値を Fig. 3-5 の A に、計算値を Fig. 3-6 の A に

示し、両者を比較した。計算結果は実測の x 依存性を再現し、この組み合わせにおける HA 型凝集体の生成を支持している。

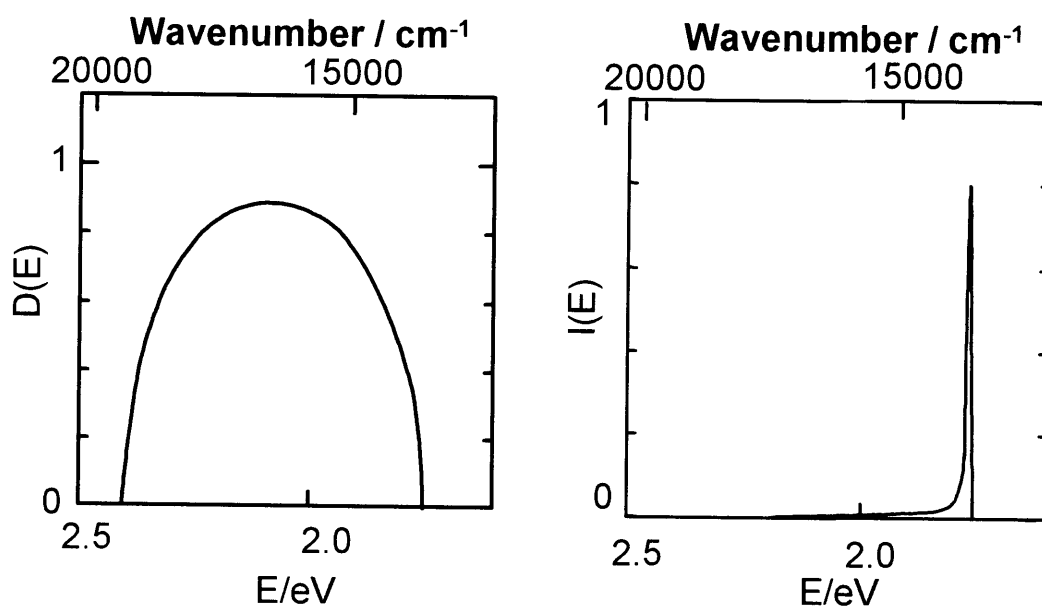


Fig. 3-3. Density of states $D(E)$ and optical absorption spectrum $I(E)$ for the dye II + dye III combination with $x=0.5$. Vertical scales are arbitrary.

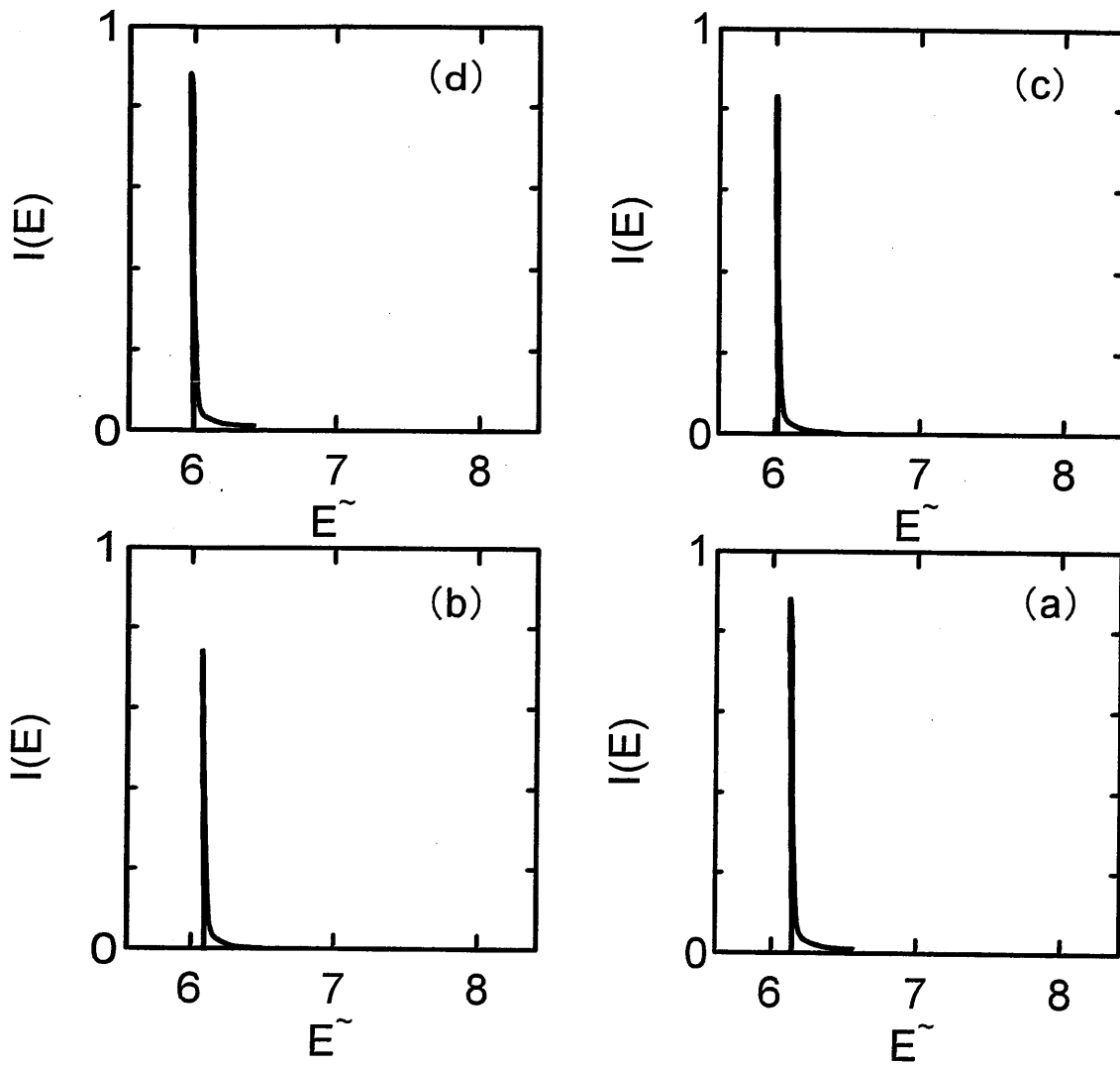


Fig. 3-4. Optical absorption spectrum $I(E)$ for the dye II + dye III combination with $x=0.2$ (a), 0.4 (b), 0.6 (c), 0.8 (d). Vertical scale is arbitrary. Energy $E^\sim$ is in units of $T/2 = 0.295$ eV.

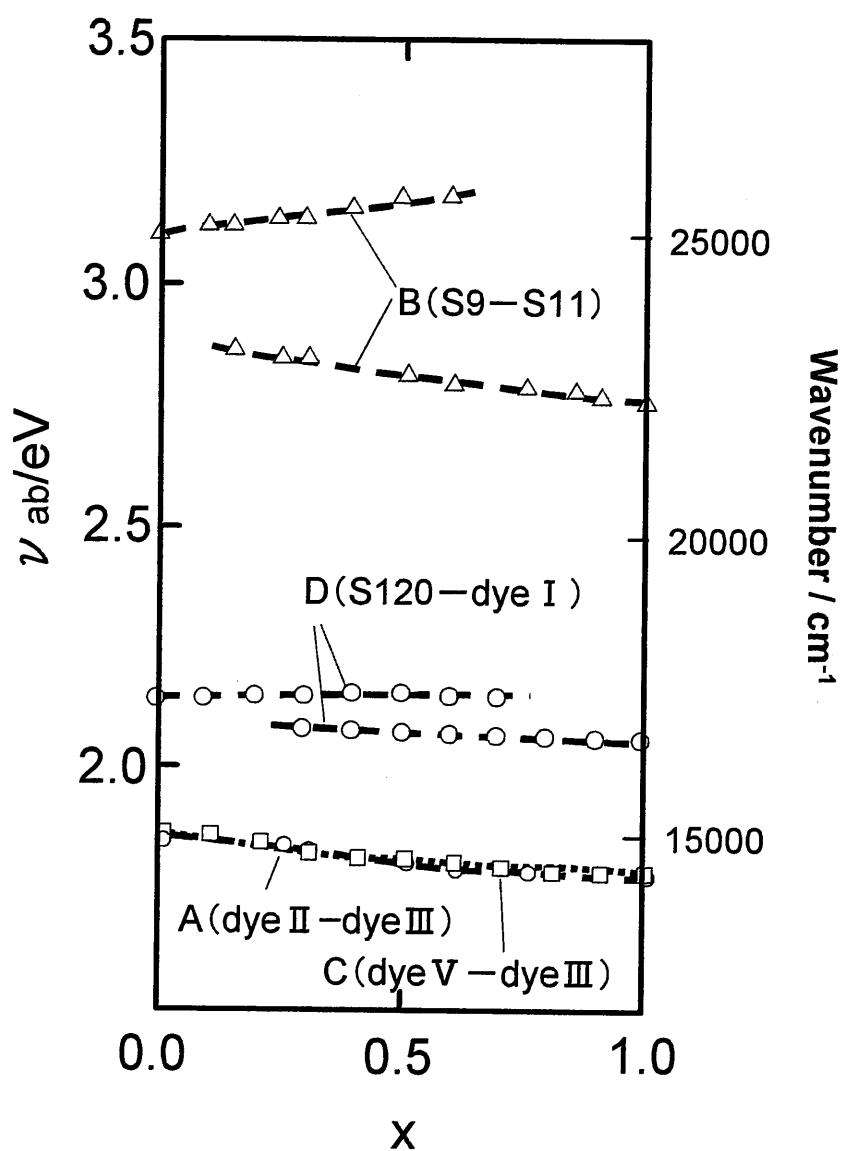


Fig. 3-5. Variations of the positions of observed absorption peaks (ν_{ab}) with x . A: dye II :dye III :C20 assembly, B: S9:S11:HD assembly, C: dye V :dye III :C20 assembly, D: S120:dye I :C20 assembly.

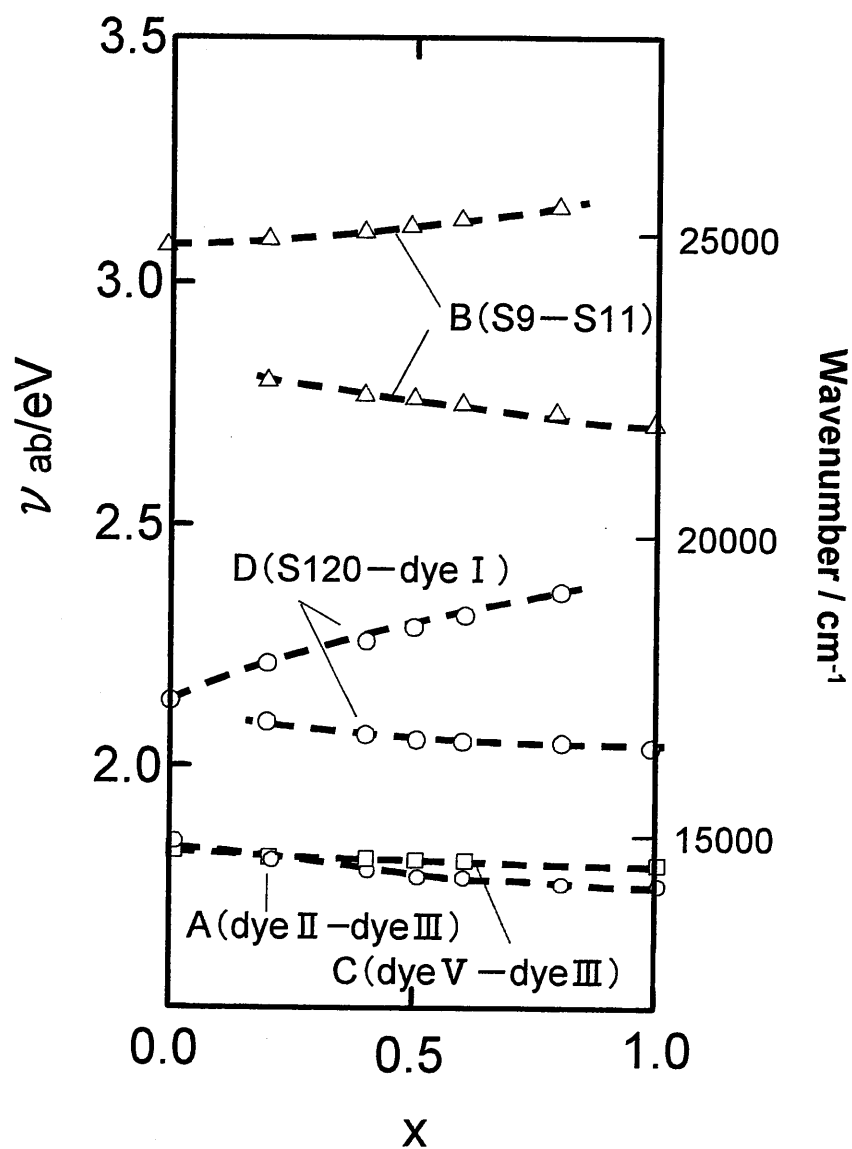


Fig. 3-6. Variations of the positions of absorption peaks (ν_{ab}) evaluated by the CPA calculation with x . A: dye II +dye III combination, B: S9+S11 combination, C: dye V+dye III combination, D: S120+dye I combination.

3-4-2 S9:S11LB 膜

Fig. 3-7 に S9:HD=1:1LB 膜、S11:HD=1:1LB 膜、S9:S11:HD=1:1:2LB 膜の吸収スペクトルを示す。単独の色素を含む LB 膜では色素凝集体の J バンドが $\lambda = 400 \text{ nm}$ (25000 cm^{-1}) (S9)、 $\lambda = 452 \text{ nm}$ (22120 cm^{-1}) (S11) に見い出された。混合 LB 膜の吸収スペクトルは、 $\lambda = 391 \text{ nm}$ (25580 cm^{-1})、 $\lambda = 447 \text{ nm}$ (22370 cm^{-1}) の 2 本の J バンドで特徴づけられた。種々の混合比のアクセプターを含む混合 LB 膜において、広い混合比の範囲で 2 本の J バンドが観察された。x が 0 から増加すると短波長側のバンドは高波数側にシフトし、また x が 1 から減少すると長波長側のバンドは高波数側にシフトした。これらの観察から、S9+S11 の組み合わせでは HP 型凝集体が形成される可能性が高い。

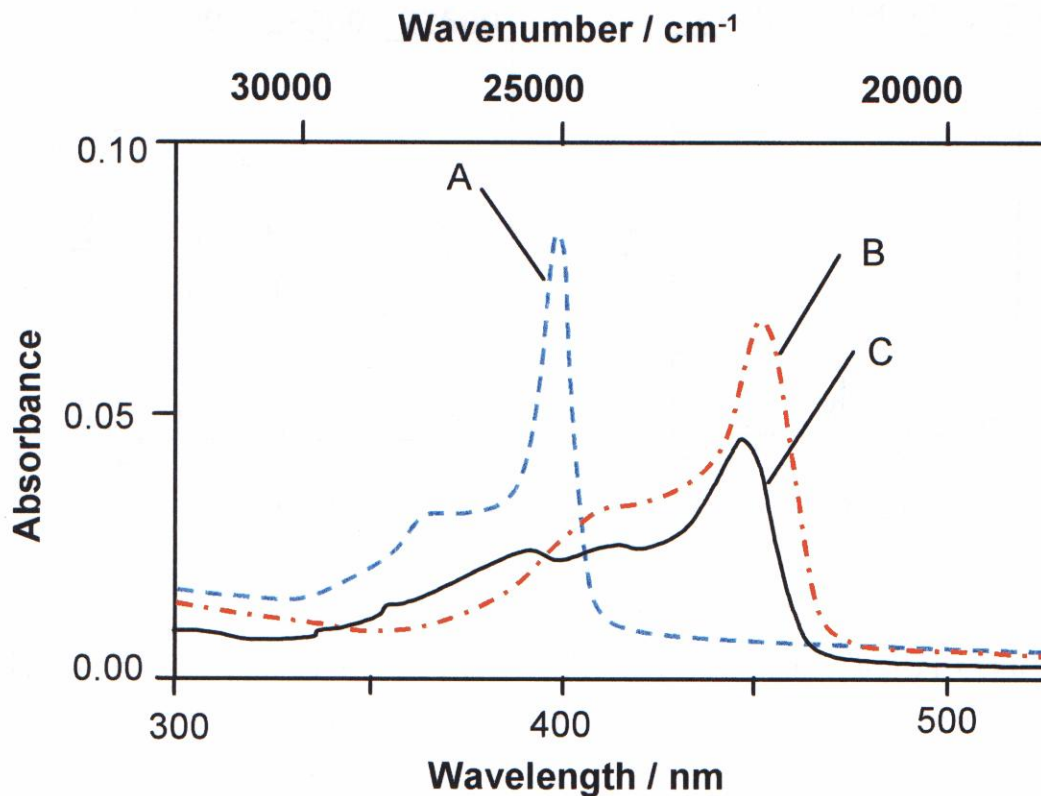


Fig. 3-7. Absorption spectra of the S9 assembly, the S11 assembly and the S9:S11 assembly. A: molar ratio S9:HD=1:1, B: S11:HD=1:1, C: S9:S11:HD=0.8:1.2:2.

Fig. 3-8 に $x = 0.5$ の場合の $D(E)$ 、 $I(E)$ の計算結果を与える。 $D(E)$ は比較的幅の狭い 2 本の山に分かれ、 $I(E)$ より 2 本の吸収ピーク ($\nu = 25240 \text{ cm}^{-1}$ 、 22490 cm^{-1}) の存在が予想された。強度比は別にして、2 本のピーク位置は Fig. 3-7 の実測値 ($\nu = 25580 \text{ cm}^{-1}$ 、および 22370 cm^{-1}) と対応している。Fig. 3-9 に種々の x に対する $I(E)$ を示す。横軸は、 $T/2$ で規格化した。 x の増加とともに $I(E)$ のピーク位置と強度比は次第に変化した。Fig. 3-5 の B、Fig. 3-6 の B に S9:S11:HDLB 膜の吸収ピーク位置の実測値と計算値を示す。両者の一致は比較的良好である。これらの結果は、S9+S11 の組み合わせにおいて HP 型凝集体が生成することを示唆している。

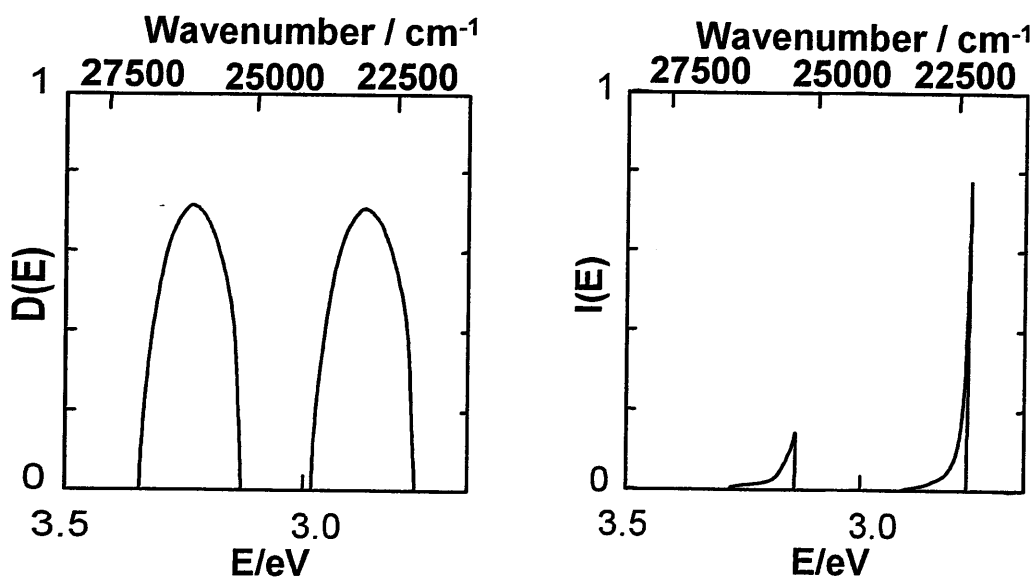


Fig. 3-8. Density of states $D(E)$ and optical absorption spectrum $I(E)$ for the S9+S11 combination with $x=0.5$, Vertical scales are arbitrary.

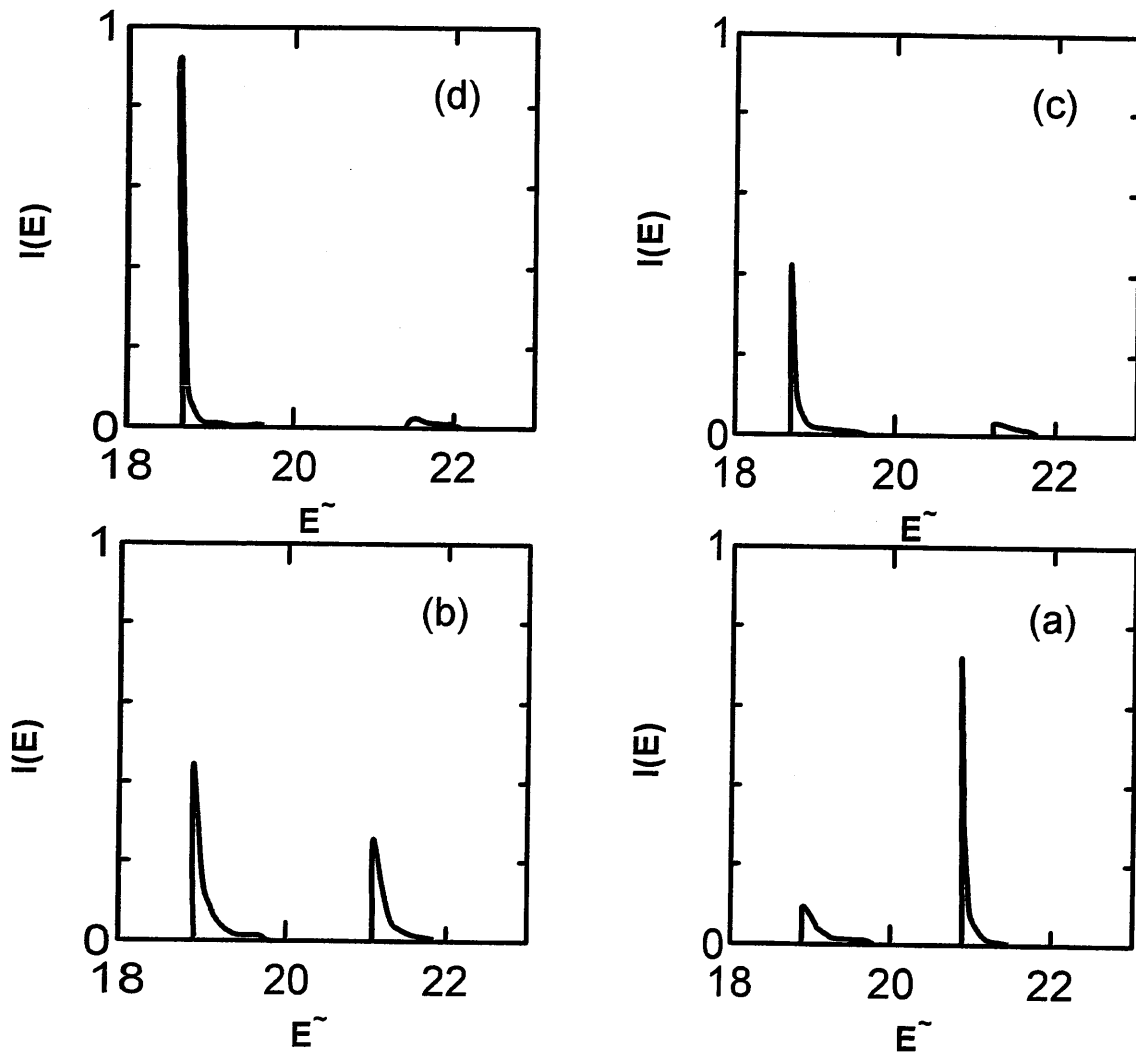


Fig. 3-9. Optical absorption spectrum $I(E)$ for the S9+S11 combination with $x=0.2$ (a) , 0.4 (b) , 0.6 (c) , 0.8 (d). Vertical scale is arbitrary. Energy $E^\sim$ is in units of $T/2=0.148$ eV.

3-4-3 dye V : dye III LB 膜

Fig. 3-10 に dye V : C20 = 1:2LB 膜、dye III : C20 = 1:2LB 膜、dye V : dye III : C20 = 1:1:4LB 膜の吸収スペクトルを示す。単独の色素を含む LB 膜では色素凝集体の J バンドが、 $\lambda = 662 \text{ nm}$ (15110 cm^{-1}) (dye V)、 $\lambda = 700 \text{ nm}$ (14290 cm^{-1}) (dye III)に見い出された。2 種類のナフトチアカルボシアニンを含む LB 膜では幅広い単一のピーク ($\lambda = 688 \text{ nm}$ (14540 cm^{-1})) が現れた。種々の混合比のアクセプターを含む混合 LB 膜の吸収スペクトルにおいて単一の吸収ピークが観察され、それらは x の増加とともに dye V 凝集体の J バンドから dye III 凝集体の J バンドへと連続的に変化した。これらの結果から、dye V + dye III の組み合わせにおいても HA 型凝集体が生成すると考えられる。

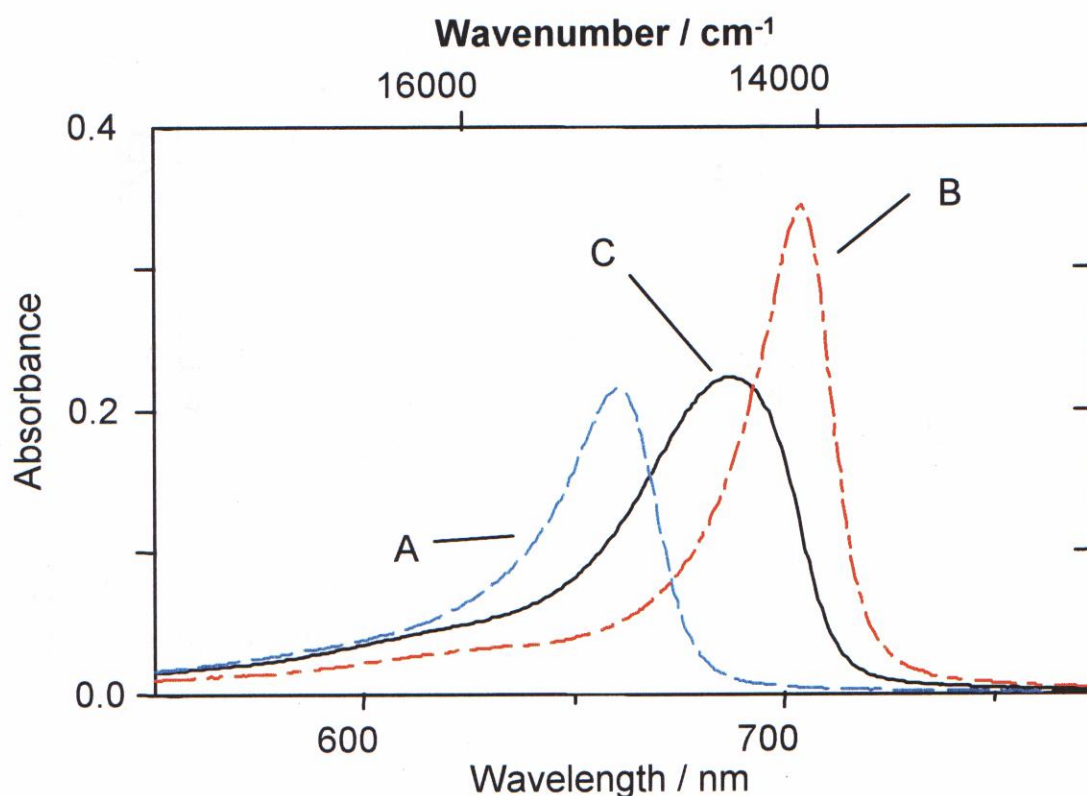


Fig. 3-10. Absorption spectra of the dye V assembly, the dye III assembly and the dye V : dye III assembly. A: molar ratio dye II : C20 = 1:2, B: dye III : C20 = 1:2, C: dye V : dye III : C20 = 1:1:4.

Fig. 3-11 に $x = 0.5$ の場合の $D(E)$ 、 $I(E)$ の計算結果を与える。 $D(E)$ は幅広い一本の山となり、 $I(E)$ は単一の吸収ピーク ($\nu = 14600 \text{ cm}^{-1}$) の存在を示す。ピーク位置は Fig. 3-10 の実測値 ($\nu = 14540 \text{ cm}^{-1}$) とよく一致した。種々の x に対し $I(E)$ を計算し、吸収スペクトルのピーク位置を Fig. 3-5 の C、Fig. 3-6 の C に与えた。計算を行う上で導入した多くの近似を考慮すると、両者の一致は悪くないと考えられる。以上の結果はナフトチアカルボシアニン同士の組み合わせにおいて HA 型凝集体が生成することを支持している。

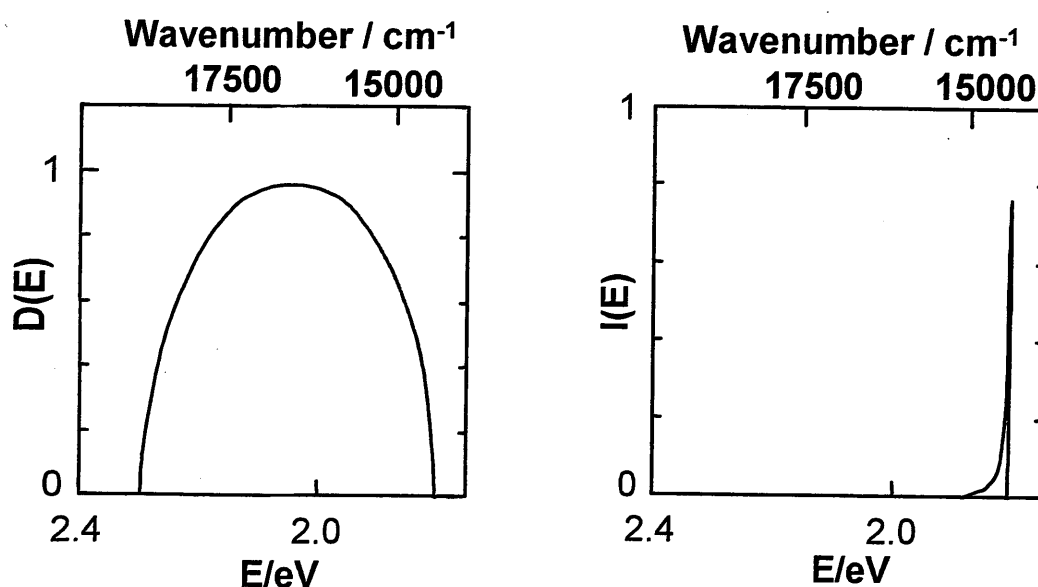


Fig. 3-11. Density of states $D(E)$ and optical absorption spectrum $I(E)$ for the dye V + dye III combination with $x = 0.5$. Vertical scales are arbitrary.

3-4-4 S120:dye I LB 膜

Fig. 3-12 に S120:C20 = 1:4LB 膜、dye I :C20 = 1:4LB 膜、S120:dye I :C20=1:1:8LB 膜の吸収スペクトルを示す。単独の色素を含む LB 膜では色素凝集体の J バンドが $\lambda = 578 \text{ nm}$ (17300 cm^{-1}) (S120)、 $\lambda = 603 \text{ nm}$ (16580 cm^{-1}) (dye I)に見い出された。2 種類のキノシアニン色素を含む LB 膜では 2 本の J バンド($\lambda = 578 \text{ nm}$ (17300 cm^{-1})、 $\lambda = 599 \text{ nm}$ (16690 cm^{-1}))が認められた。

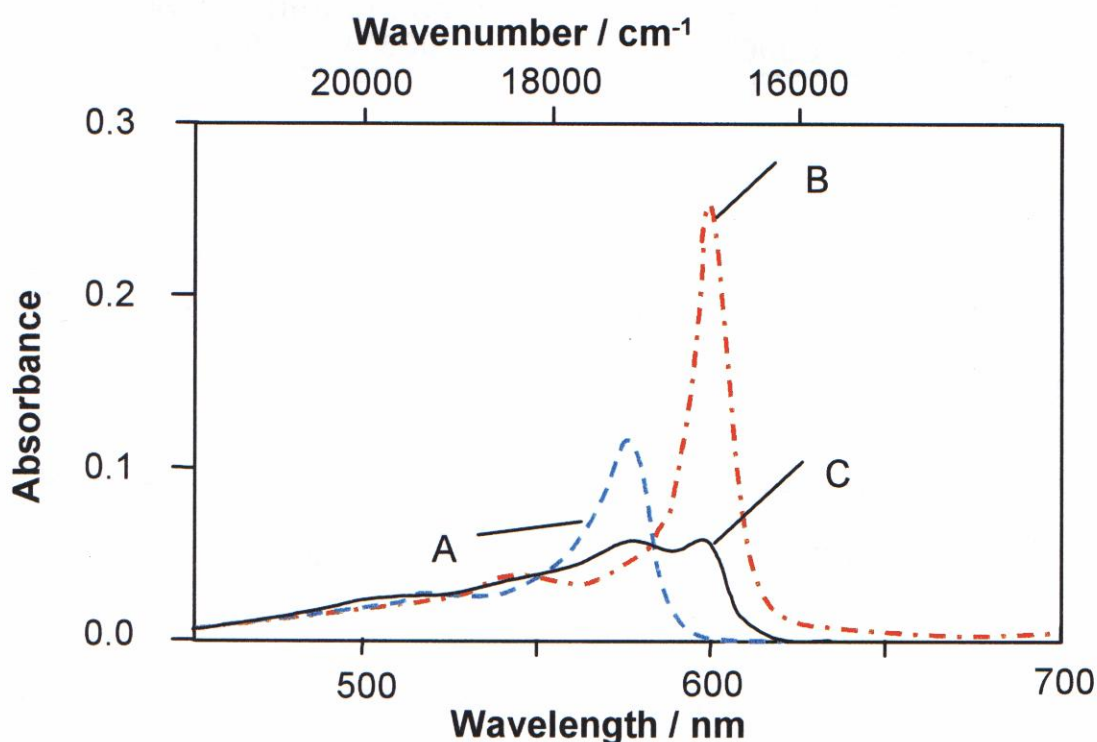


Fig. 3-12. Absorption spectra of the S120 assembly, the dye I assembly and the S120:dye I assembly. A: molar ratio, S120:C20 = 1:4, B: dye I:C20 = 1:4, C: S120:dye I:C20 = 1:1:8.

種々の混合比のアクセプターを含む混合 LB 膜の吸収スペクトルにおいても 2 本の J バンドが見られた。そのうち、長波長（低波数）側のバンドは x が 1 から減少すると高波数側にシフトするが、短波長（高波数）側のバンド位置は x の値によらずほとんど変化しなかった。これらの結果を Fig. 3-5 の D に示す。Fig. 3-13 に $x = 0.5$ の場合の D(E)、

I (E) の計算結果を与える。D(E) は合体した 2 本の山となり、I (E) から強い吸収ピーク ($\nu = 16610 \text{ cm}^{-1}$) と非常に弱い吸収ピーク ($\nu = 18550 \text{ cm}^{-1}$) の存在が予想された。D(E) の形状は、S120+dye I の組み合わせが HP 型凝集体と HA 型凝集体の中間的な性質をもつことを示唆している。低波数側の吸収ピークは Fig.3-12 の実測値 ($\nu = 16690 \text{ cm}^{-1}$) とよく対応する。一方、高波数側のピーク位置は実測値 ($\nu = 17300 \text{ cm}^{-1}$) と合わない。

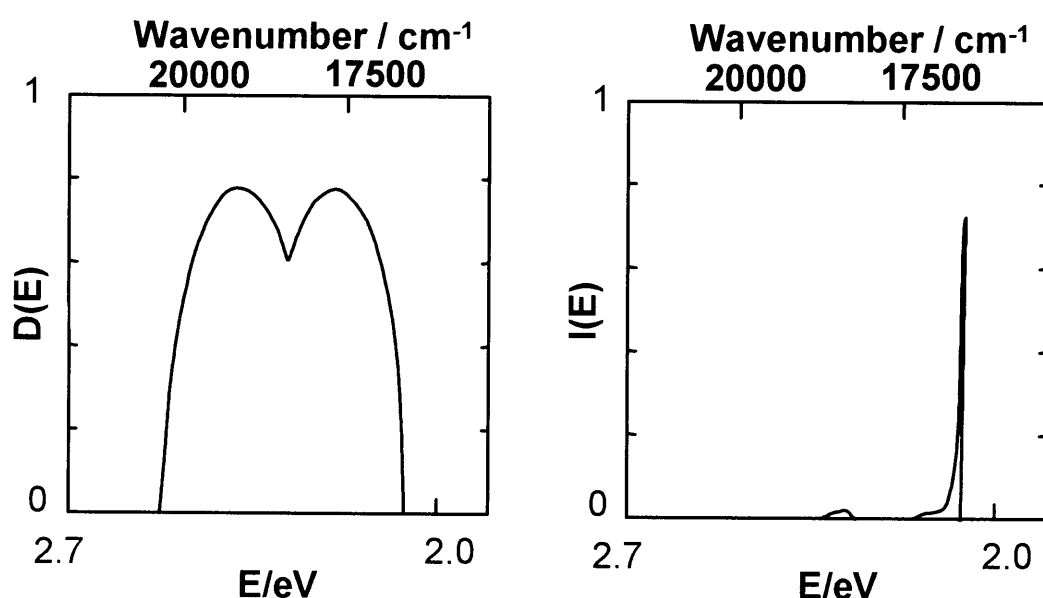


Fig.3-13. Density of states D(E) and optical absorption spectrum I(E) for the S120+dye I combination with $x=0.5$. Vertical scales are arbitrary.

種々の x に対する I(E) を計算し、吸収スペクトルのピーク位置を推定した (Fig.3-6 の D)。長波長側のピークは実測値と比較的よく対応するが、 x の増加とともにブルーシフトする短波長側の弱いピークは実測されていない。Fig.3-12 の混合 LB 膜の吸収ピーク強度がかなり小さいことを考え合わせると、このような挙動は S120:dye I :C20LB 膜が均一な凝集体でなく、S120 単独の J 凝集体と S120:dye I 混合 J 凝集体の両方を含んだモザイク型凝集体を生成することを支持している (3-11)。

3-5 考察

4通りのシアニン色素の組み合わせ：dyeⅡ+dyeⅢ、S9+S11、dyeⅤ+dyeⅢ、S120+dyeⅠに関しCPA法の計算結果と実測の吸収スペクトルを比較してきた。ここで得られた結果は、置換型乱れを持つ、すなわち格子位置を占める色素分子の種類(D分子、A分子)はランダムであるが、格子位置、分子配向の長距離秩序は維持されている色素混合クラスター、混晶において励起子的な状態が存在しうることを具体的に示している(3-12)。CPA計算の結果は純物質のJ凝集体の状態密度関数に依存して変化する可能性がある。そこで代表的な組み合わせ：S9+S11を例にとり、LB膜に担持された2次元結晶を想定し、状態密度関数がEによらない一定値になる場合について調べてみた。このとき $\rho(E)$ 、 $f(z)$ は次の形をとる。

$$\begin{aligned} \rho(E) &= 1/2 & |E| < 1 \\ \rho(E) &= 0 & \text{それ以外の場合} \end{aligned} \quad (16)$$

$$f(z) = (1/2) \ln[(z+1)/(z-1)] \quad (17)$$

Fig. 3-14(A)に $I(E)$ の計算結果を示す。Fig. 3-9の結果と同様に、広い混合比の範囲で2本の吸収ピークの存在が予測された。Fig. 3-9とFig. 3-14(A)で吸収ピーク高さ、バンド幅などはかなり異なるものの、ピーク位置、すなわち ΔE (式(12)の $f(z)$ から計算)と ΔE ~(式(17)の $f(z)$ から計算)には大差がないことが示された(Fig. 3-14(B))。これより、少なくとも定性的には吸収ピーク位置は $f(z)$ の関数型にあまり強く依存しないと言える。ピーク高さに関しては、式(12)の $f(z)$ からの結果の方が実測とよく対応している。我々はこれまでLB膜中の混合J凝集体について論じてきた。混合J凝集体の生成・構造は色素分子とマトリックスの相互作用によって影響を受けることが予想される。本研究では、マトリックスとしてC20、HDが選ばれ、色素のマトリックスに対する比率は充分高かった。一方、色素のマトリックスに対する比率が低く、両者の間の相互作用が強い場合、CPA法の適用は難しいと思われる。実際、長鎖を持たないキノシアニン色素1,1'-diethyl-2,2'-cyanine chlorideとdyeⅠを含むアルギン酸ナトリウム膜(混合比:色素:マトリックス = 1:1000)においてS型凝集体の形成が観察されている(3-13)。

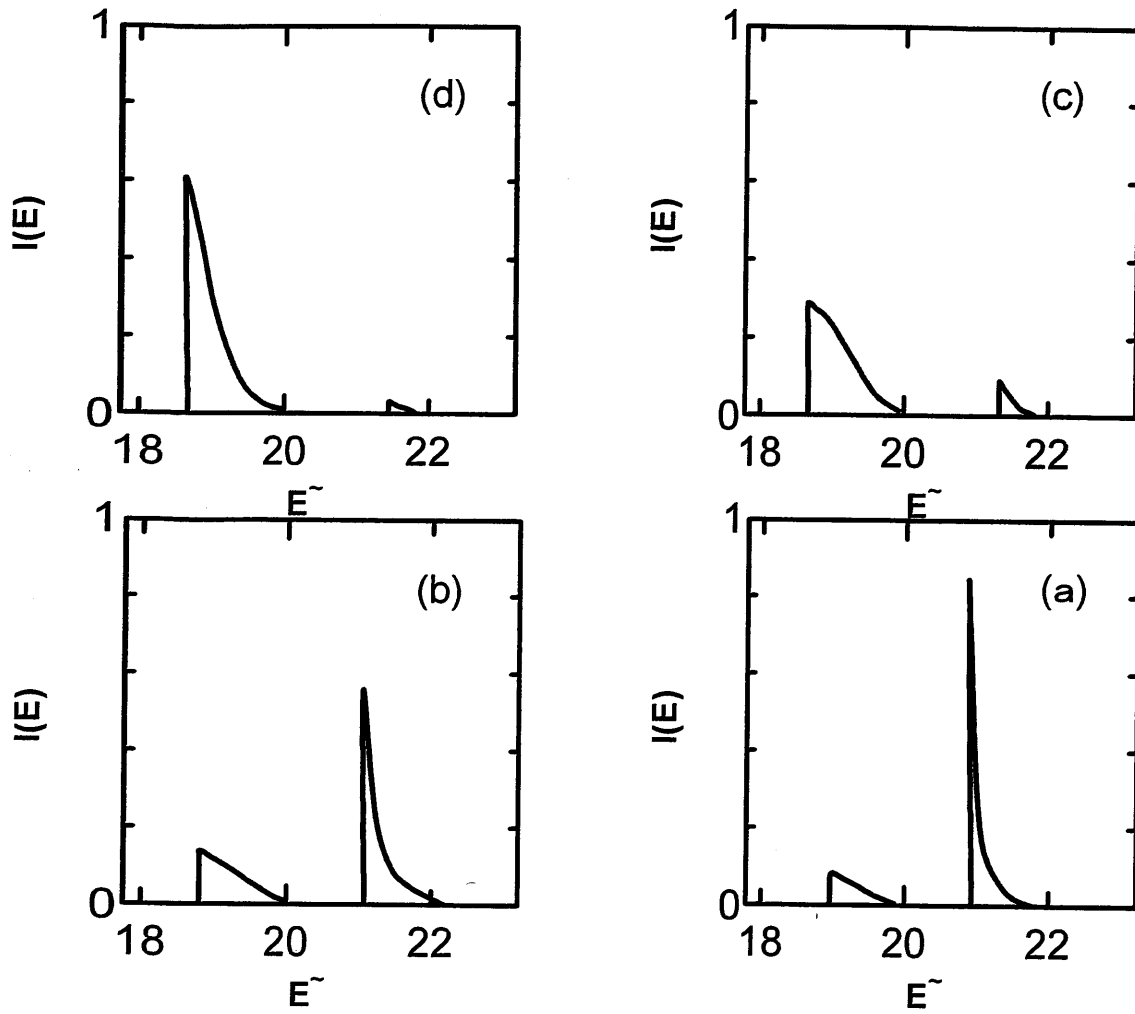
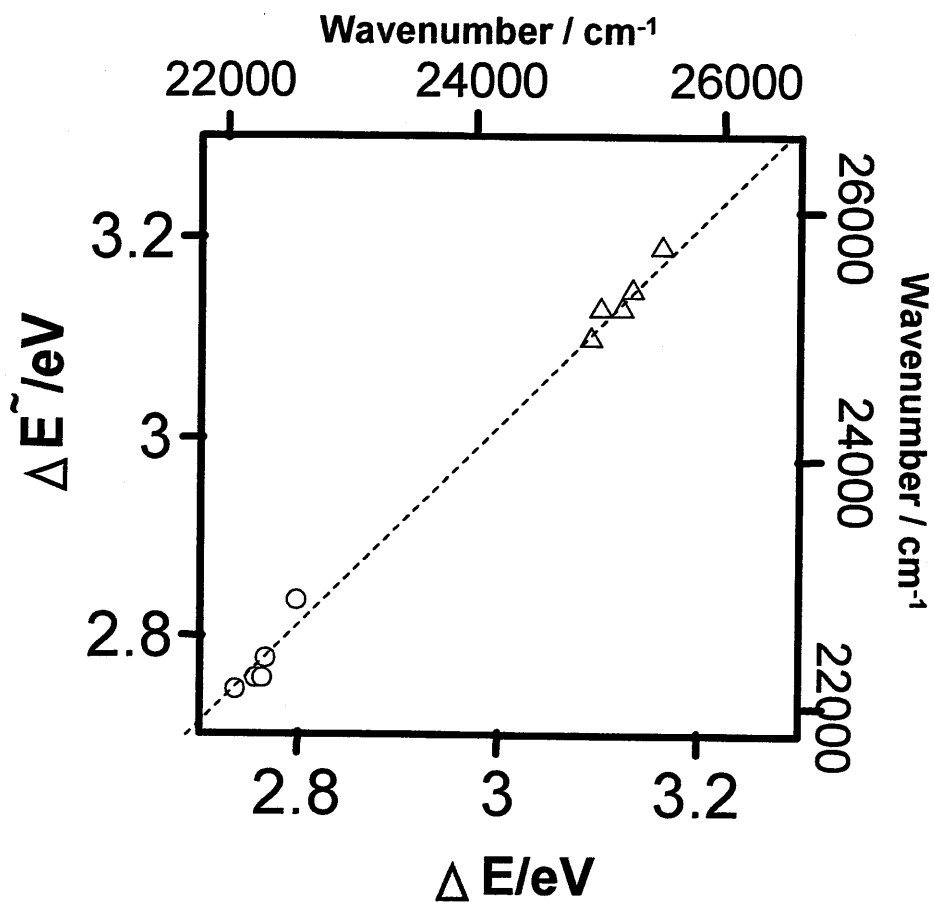


Fig. 3-14. (A) Optical absorption spectrum $I(E)$ for the S9+ S11 combination having $f(z)$ of Eq. (17). $x=0.2$ (a), 0.4 (b), 0.6 (c), 0.8 (d). Vertical scale is arbitrary. Energy $E\sim$ is in units of $T/2 = 0.148$ eV.



3-6 結論

以上の結果をまとめる。

- 1) 立体的条件を満たす2種類のシアニン色素はLB膜中で均一混合しHA型凝集体或いはHP型凝集体を形成することが可能である。これらの凝集体は1本(HA型)または2本(HP型)のJバンドで特徴づけられる。
- 2) 混晶、不規則合金、不純物半導体などの電子構造の推定法として有用なCPA法をHA型凝集体、HP型凝集体にはじめて適用した。
- 3) dye II + dye III、dye V + dye IIIの組み合わせでは状態密度関数 $D(E)$ は1本の幅広い山となり、吸収スペクトル関数 $I(E)$ から1本の吸収ピークの存在が予想された。ピーク位置のアクセプター濃度依存性は実測とよく一致した。これらの結果はHA型凝集体の生成を支持している。
- 4) S9+S11の組み合わせでは $D(E)$ は2本の山となり、 $I(E)$ から2本の吸収ピークの存在が予想された。2本のピーク位置のアクセプター濃度への依存性が実測の依存性と一致したことから、この色素の組み合わせでHP型凝集体が生成していることを示唆している。
- 5) S120+dye Iの組み合わせでは $D(E)$ は合体した2本の山になり、混合凝集体HA型とHP型の間代的性格をもつと判断される。この組み合わせでは、Jバンド位置の混合比依存性、CPA計算を行った結果から、S120-dye Iの組み合わせは、モザイク型ではあるが、Fig.2-1で示したモザイク型のモデル図の構造とは異なるS120単独のJ凝集体とS120:dye I混合J凝集体の両方からなる凝集体形態をとっていると考えられる。

参考文献

- 3-1) 米澤義朗、化学工業、44, 613 (1993)
- 3-2) P.W.Bohn, Ann.Rev. Phys. Chem., 44, 37 (1993)
- 3-3) 米澤義朗、石澤英亮、佐藤智生、御山稔人、日本写真学会誌、58, 329 (1995)
- 3-4) Y.Yonezawa, T.Miyama and H.Ishizawa. J.imaging. Sci. Technol., 39, 331 (1995)
- 3-5) Y.Yonezawa and H.Ishizawa. J. Lumin, 69, 141 (1996)
- 3-6) M.I.Sluch, A.G.Vitukhnovslry, Y.Yonezawa, H.Ishizawa and T. Sato, Phys. Script., in print

- 3-7) Y. Onodera and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn., 24, 341 (1968)
- 3-8) F. Yonezawa and K. Morigaki, Prog. Theor. Phys. Suppl., 53, 1 (1973)
- 3-9) H. Hada, R. Hanawa, A. Haraguchi and Y. Yonezawa, J. Phys. Chem., 89, 560 (1985)
- 3-10) Y. Yonezawa, H. Kurokawa and T. Sato, J. Lumin., 54, 285 (1993)
- 3-11) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bucher, in "Physical Methods of Chemistry", vol. I, Part 3B. A. Weissberger and B. Rossiter eds., John Wiley & Sons Inc., New York (1972), p. 577
- 3-12) E. I. Rashba, in "Optical Properties of Mixed Crystals", Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 23, R. J. Elliott and I. P. Ipatova eds., North-Holland, Amsterdam (1988), P. 215
- 3-13) 国澤鉄也, 佐藤智生, 米澤義朗, M. I. Sluch. A. G. Vitnkhovskiy, 日本写真学会誌. 59, 465 (1996)

付録 Nomenclature

C : quantity defined by Eq. (9)

E : energy

$E^{\sim}$: energy in units of half-bandwidth

T : band width defined by Eq. (15)

T_D : exciton band width of donor aggregate

T_A : exciton band width of acceptor aggregate

V : quantity defined by Eq. (8)

W : quantity defined by Eq. (7)

x : molar fraction of acceptor

z : complex variable

D(E) : density of state function of exciton in mixed aggregate

f(z) : auxiliary function

I(E) : line shape function of optical absorption spectrum

Im : imaginary part

ln : natural logarithm

Re : real part

$\mu(E)$: real part of $\Sigma(E)$

$\nu(E)$: imaginary part of $\Sigma(E)$

ΔE : transition energy of mixed aggregate : S9+ S11 from Eq. (12)

$\Delta E^{\sim}$: transition energy of mixed aggregate : S9+S11 from Eq. (17)

ϵ_D : transition energy of donor molecule

ϵ_A : transition energy of acceptor molecule

λ : wavelength

λ_{ex} : excitation wavelength

ν_D : transition energy of donor aggregate

ν_A : transition energy of acceptor aggregate

ν_{ab} : transition energy of mixed aggregate

π : pai

$\rho(E)$: density of state function of exciton in pure aggregate

$\Sigma(E)$: self energy function

4 章 9-フルオレニルメタクリレート of 立体特異重合：

ポリマーの熱、光物理特性へのタクチシチーの影響

4-1 背景

発色団の規則的な空間配置は、有機物が光物理、電気特性を発現する上で重要な因子である(4-1, 2)。中野らは最近、規則的に側鎖のフルオレン部分がスタック構造を取り、主鎖の炭素-炭素結合がすべてトランス配置を取るポリジベンゾフルベンの合成と分子特性を報告した(4-3, 4)。このポリマーは、その π 電子のスタック構造により、効果的な電荷移動特性を持つことが期待される(4-5)。ポリ(N-ビニルカルバゾール)は、局所的な π スタック構造を持ち、光伝導特性を示す(4-6, 7)。しかしながら、ポリ(N-ビニルカルバゾール)は、高い立体特異性重合ができないラジカル、カチオン重合により生成されているため、ある程度の立体規則性しか発現しない(4-7, 8, 9, 10)。それゆえ、ポリ(N-ビニルカルバゾール)の π スタック発色団配置は、比較的短いモノマーの繰り返しに限定されると考えられる。

側鎖にある発色団持ち、立体規則性の高いビニルポリマーは、発色団の高い規則性配置、および、特徴的な光物理特性を示すことが予想される。本研究ではこの考えに基づき、9-フルオレニルメタクリレート(F1MA)を、アニオン、およびフリーラジカル重合を行い、立体規則性を持つポリマーを得ることとした。異なる反応条件にて、異なるタクチシチーを持つポリF1MAが得られ、その、熱力学、光物理特性を比較した。

アニオン重合は、ラジカル重合やカチオン重合と比較して立体規則性の高いポリマーを重合するのに有利であり、さまざまなメタクリレート、アクリレートの重合に適用されてきているが(4-11, 12, 13)によるポリF1MAの立体構造は、いまだ報告されていない(4-14)。ラジカル重合によるポリF1MAのみが、その立体規則性の分析のために合成されているだけである(4-15)。

4-2 実験

4-2-1 試薬

F1MAはトリエチルアミン (mp 61°C) の存在下、ベンゼン中で、9-hydroxyfluoreneと methacryloyl chlorideから合成された(4-15)。

t-BuMgBr (エーテル溶液、0.58M) は、文献に従い、*t*-BuBr と Mg から合成された(4-16)。*t*-BuLi (ペンタン溶液、1.4 M; Kanto Chemical) と *n*-BuLi (ヘキサン溶液、1.6 M; Nacalai Tesque) は滴定後、そのまま使用した。 α, α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN) はエタノール溶液から再結晶した。溶媒は通常の方法で精製し、tetrahydrofuran (THF) は LiAlH_4 、塩化メチレンは CaH_2 、トルエンは少量の *n*-BuLi の添加により乾燥した。また、使用直前に蒸留を行った。重合は乾燥窒素下でガラス管にて行った。ポリマーはメタノールからの再沈殿により分離した。ポリF1MA は、タクチシチーの分析のためポリメチルメタクリレート (PMMA) に転換した。ポリマーは、まず、窒素雰囲気下、 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (9/1) 中で加水分解し、反応混合物を NaOH (6.25 M) 水溶液で中和し、 CH_2N_2 でメチル化することで、poly(methacrylic acid) が得られた。

4-2-2 測定

^1H NMR スペクトルは、JEOL 製 JNM-ECP500 spectrometer (500 MHz for ^1H) により測定した。分子量、および分子量分布は、Tosoh TSKgel G6000HHR、G3000HHR カラムを連続して接続した Dawn E (Wyatt Technology) multi-angle light scattering (MALLS) detector を用い、size exclusion chromatography (SEC) にて測定した。吸収スペクトルは V-550 (Jasco) spectrophotometer を、蛍光スペクトルは、FP-777 (Jasco) spectrometer を用い、測定直前に、10 分間窒素バブリング後、希釈溶液にて測定した。Differential scanning calorimetry (DSC) と thermogravimetric analysis (TGA) は、それぞれ、DSC-6200 と TG-DTA-6200 (Seiko Instruments, Inc.) を用いて測定を行った。

4-2-3 コンピューターシミュレーション

Molecular mechanics (MM) and molecular dynamics (MD) シミュレーションは、the Material Studio 2.0 (Accelrys) ソフトウェアパッケージの Discover module の Compass (4-17) force field を用いて実行した。ポリマーのモデルは、まず、MM シミュレーションで、Fletcher-Reeves (4-18) conjugate gradient algorithm を用い、平均剰余根が、0.01 kcal/mol/Å 以下になるまで、最適化した。最適化した構造は、その後、原子数、体積、熱力学温度が一定である c コンスタ

ントNVTコンディションにて、MDシミュレーションを行った。

Bearden's thermocouple(4-19)は、熱浴へのカップリングに用いた。ステップ時間は 1 fs、減衰定数は0.1 psとした。

4-3 結果、考察

4-3-1 アニオン、ラジカル重合

アニオン重合、フリーラジカル重合の条件はTable 4-1 に要約する。THF、トルエン中での重合においては、いくつかの生成物が発生したが、塩化メチレン中での反応は、より均一であった。

-78℃でのアニオン重合で、比較的高収率でポリマーが得られたが、0℃ではポリマー収率は低かった。0℃では、いくつかの副反応が起こった可能性があった。THF中での有機リチウムを用いたMMAのアニオン重合や、トルエン(4-16)、塩化メチレン中(4-20, 21)での *t*-BuMgBrを用いたMMAのアニオン重合は、リビング重合であることが知られているが、poly(F1MA) は、同じ条件下で、初期モノマーと開始剤濃度とポリマー収率から計算される理論値より、かなり大きい数平均分子量(重合度)を持った。さらに、分子量分布は、THF中での *t*-BuLi により得られたものを除き、比較的広がった。ラジカル重合では、ポリマーは高い収率で得られた。

Table 4-1. Anionic and free-radical polymerization of FlMA.^a

Run	Initiator	Solvent	$\frac{[\text{monomer}]_0}{[\text{initiator}]_0}$	Temperature (°C)	Yield (%) ^b	M_n ($\times 10^{-3}$) ^c	M_w/M_n ^c	Diad Tacticity (m/r)	Triad Tacticity (mm/mr/rm) ^e
1	<i>t</i> -BuLi	THF	7	-78	86	11.3	1.17	9/91	1/10/89
2	<i>t</i> -BuLi	Toluene	7	-78	67	6.3	1.20	90/10	
3	<i>t</i> -BuMgBr	Toluene	10	-78	31	4.7	3.72	62/38	
4	<i>t</i> -BuMgBr	Toluene	10	0	7	11.4	3.17	73/27	
5	<i>t</i> -BuMgBr	CH ₂ Cl ₂	10	-78	74	11.9	2.16	58/42	
6	<i>t</i> -BuMgBr	CH ₂ Cl ₂	10	-78-0 ^f	45	17.8	3.69	94/6	97/2/1
7	<i>t</i> -BuMgBr	CH ₂ Cl ₂	10	0	9	21.7	3.25	98/2	
8	AIBN	THF	100	60	>99	43.0	3.69	n.d. ^g	
9	AIBN	Benzene	100	60	99	84.4	3.19	n.d. ^g	
10	AIBN	Toluene	100	60	70	123.8	1.98	n.d. ^g	1/10/89

^a Amount of monomer = 0.30-0.64 g; [monomer] = 0.20-0.26 (runs 1-7) or 0.67 M (runs 8-10); reaction time = 24 h.

^b MeOH-insoluble part.

^c Determined by SEC with a MALLS detector.

^d Determined on the basis of the -CH₂- peak pattern in the ¹H NMR spectra of poly(FlMA).

^e Determined on the basis of the α-CH₃ peak pattern in the ¹H NMR spectra of PMMA derived from poly(FlMA).

^f The reaction was initiated and run for 5 min at -78 ° C, and then the system was warmed to 0 ° C.

^g Not determined. No clear signals based on the *m* dyad were observed.

4-3-2 ポリマーの立体化学

生成物の立体構造は、もとのポリFlMA、および、そのPMMAに変換したのに関して、¹H NMRにより測定した。(Fig. 4-4) ポリFlMAのスペクトル (Fig. 4-3) において、主鎖のメチレンに起因するスペクトルパターンは、重合条件にもっとも敏感であった。メチレンのピークは、より長い立体規則性の情報を含んでいる可能性があるが、Fig. 4-3のように、仮に*m*、*r*連子に帰属した。メチレン (H_a) のピークに基づき、2連子タクチシチーを見積もった。詳細な情報は得られないものの、フルオレン基の9位にあるプロトン (H_b) と芳香族プロトンもまた立体

規則性を反映していた。現在の実験条件で、このスペクトル領域において、ピークの分解能の限界のため、 α -メチルのピークに基づき、3連子タクチシチーを決定することは困難であった。

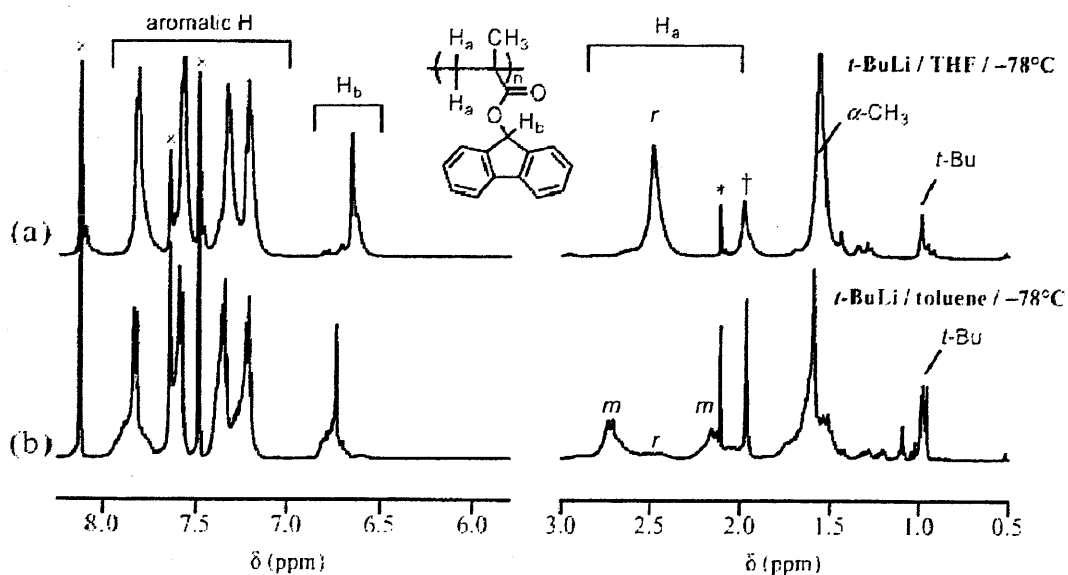


Fig. 4-1. ^1H NMR spectra of poly(FlMA)s prepared with $t\text{-BuLi}$ (a) in THF (Table 4-1, run 1) and (b) in toluene (Table 4-1, run 2; 500 MHz, nitrobenzene- d_5 , 110°C). The signals marked with $\times$, $*$, and $\dagger$ are due to the remaining protons of nitrobenzene- d_5 , acetone, and water, respectively.

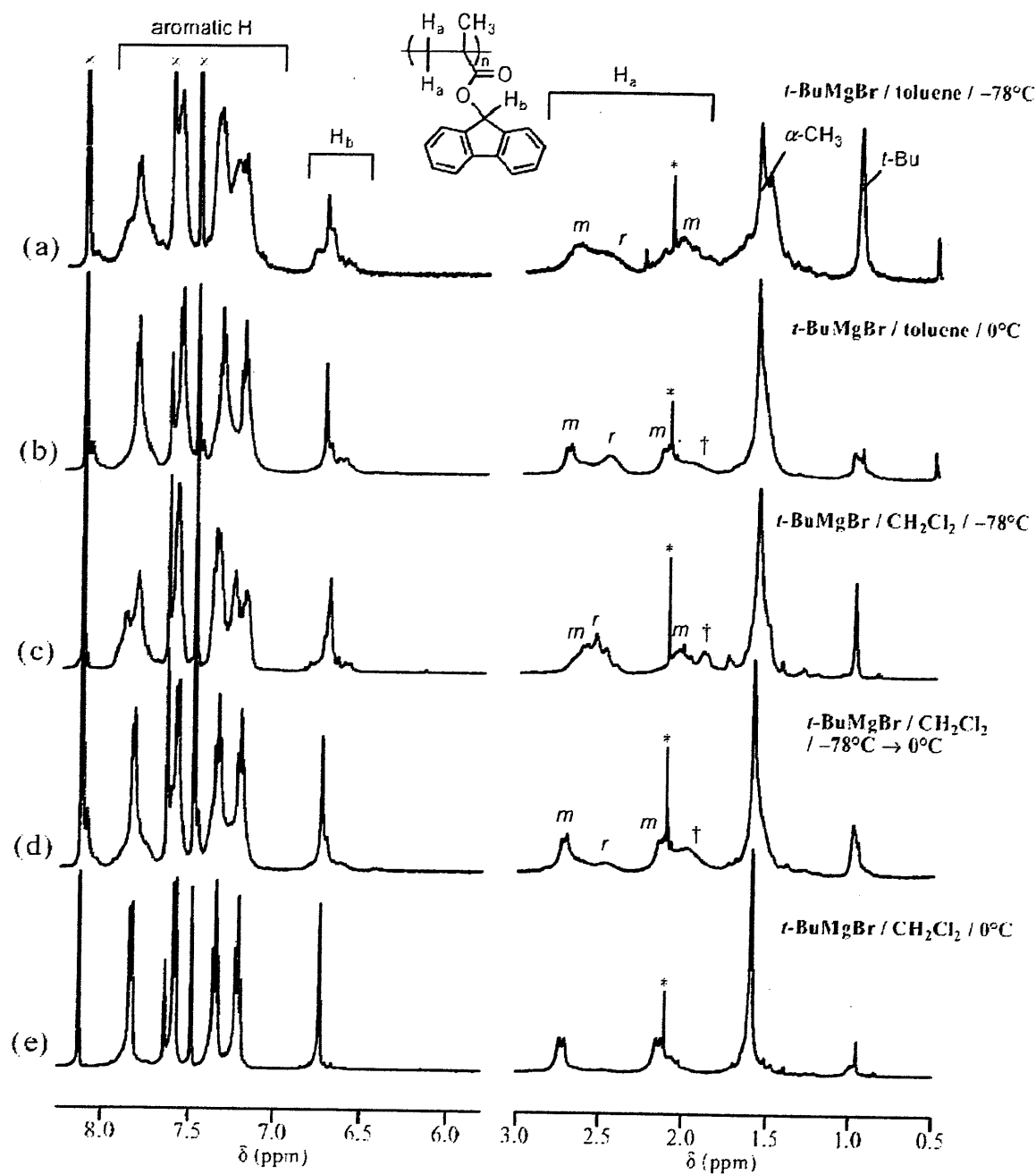


Fig. 4-2. ^1H NMR spectra of poly(FlMA)s prepared with $t\text{-BuMgBr}$ in toluene (a) at -78°C (Table 4-1, run 3) and (b) at 0°C (Table 4-1, run 4) and in CH_2Cl_2 (c) at -78°C (Table 4-1, run 5), (d) first at -78°C (5 min) and then at 0°C (24 h; Table 4-1, run 6), and (e) at 0°C (Table 4-1, run 7; 500 MHz, nitrobenzene- d_5 , 110°C). The signals marked with $\times$ and $*$ are due to the remaining protons of nitrobenzene- d_5 and acetone, respectively.

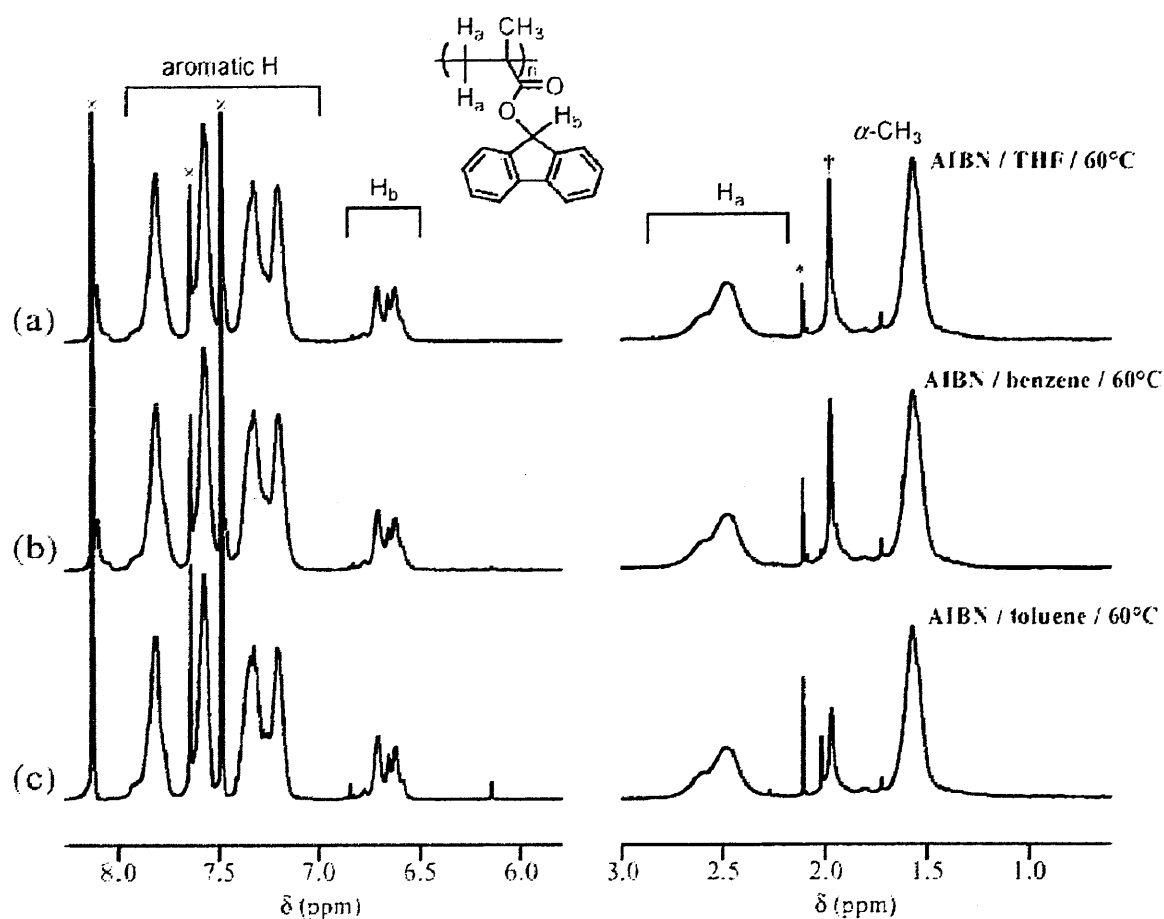


Fig. 4-3. ^1H NMR spectra of poly(FIIMA)s prepared with AIBN (a) in THF (Table 4-1, run 8), (b) in benzene (Table 4-1, run 9), and (c) in toluene (Table 4-1, run 10; 500 MHz, nitrobenzene- d_5 , 110 $^{\circ}\text{C}$). The signals marked with $\times$, $*$, and $\dagger$ are due to the remaining protons of nitrobenzene- d_5 , acetone, and water, respectively.

いくつかのポリマーは、硫酸によるエステル結合の加水分解、およびその後のジアゾメタンによるメチル化により、PMMAに変換した。3連子タクチシチーは、PMMAのNMRスペクトル (Fig. 4-4) により明確に決定した。ポリFIIMAのスペクトルと、それらをPMMAに変換したスペクトルの比較より、ポリFIIMAのメチレンのピーク帰属が正しいことが支持された。

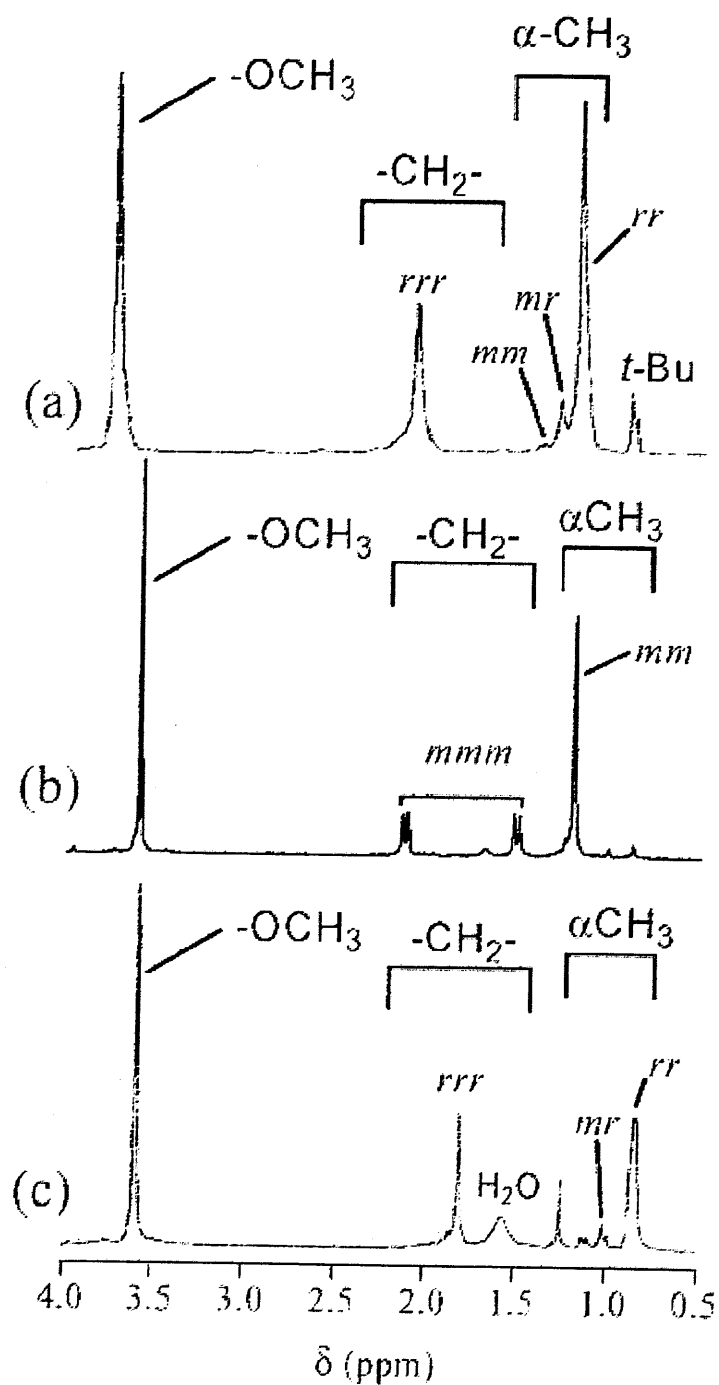


Fig. 4-4. ^1H NMR spectra of PMMA's derived from poly(FIIMA)s prepared (a) with *t*-BuLi in THF (Table 4-1, run 1), (b) with *t*-BuMgBr in CH_2Cl_2 (Table 4-1, run 6), and (c) with AIBN in THF [Table 4-1, run 8; 500 MHz, (a) in nitrobenzene- d_5 and (b, c) in CDCl_3].

t-BuLi と FLiLi を用いたアニオン重合により得られたポリマーの立体規則性は、溶媒に強く依存することが分かった。高いシンジオタクチックポリマー (*rr*>90%) が、THF中で得られ、高いイソタクチックポリマーがトルエン中で得られた。溶媒の極性による、類似の立体規則反応依存性は、PMMAの重合で報告されている(4-11, 12, 13)。

トルエン中での *t*-BuMgBrを用いた重合では、イソタクチシチーが高いポリマーが得られ、0℃での重合で、よりイソタクチシチーが高くなる。しかしながら、同じ開始剤、溶媒を用いたMMAの重合(4-16)よりも、イソタクチシチーのレベルがかなり低い。イソタクチックポリマーは同じ開始材を用い塩化メチレン中でも得られた。この溶媒では、温度の効果はより顕著であった。-78℃ではある程度のイソタクチックポリマーだけが得られたが、0℃では、高いイソタクチックポリマー (*mm*>97%) が得られた。

ラジカル重合では高いシンジオタクチックポリマーが得られた。シンジオタクテシチーのレベルを先述のアニオン重合で得られたものと比較した。ラジカル重合では、タクチシチーの溶媒による依存性は見受けられなかった。また、ラジカル重合で得られたポリマーのフルオレン基の9位プロトンに基づくピークは、少なくとも5成分からなり、比較的幅が広く、アニオン重合で得られたシンジオタクチックポリマーはシャープであった。このことは、シンジオタクチックポリマーのラジカルとアニオン重合は、非常に似た2連子タクチシチーを持っているように見受けられるが、より長い連鎖では異なったの立体規則性を持っていることを示唆している。

4-3-3 ポリマーの温度特性におけるタクチシチーの効果

塩化メチレン中で *t*-BuMgBrを用い重合したイソタクチックポリマー (run 6 in Table 4-1) と、THF中で *t*-BuLiを用いて重合したシンジオタクチックポリマー (run 1 in Table 4-1) と、THF中でAIBNを用いて重合したポリマー (run 10 in Table 4-1) を用い、熱分析を行った。イソタクチック試料 (数平均分子量 = 7.2×10^3 MALLSによる測定) は、熱分析を行う前にオリゴマーを除去するために、SECにより分取した。アニオン重合により得られたイソタクチックポリマーとシンジオタクチックポリマーは、おのおの149℃、139℃付近でガラス転移温度を示し、一方、ラジカル重合により得られたシンジオタクチックポリマー

は明確な転移を示さなかった。これらの3つのサンプルは、TGAにおいて明確な差異を示した。*t*-BuMgBr, *t*-BuLi, と AIBNで重合したポリマーの熱分解開始温度は、それぞれ、264.7℃、288.3℃、274.0℃であった。このように、イソタクチックポリマーよりシンジオタクチックポリマーの方が熱分解開始温度が高かった。これらの結果は、タクチシチーに依存して異なった固体状態での形態をとっていることを示唆している。

4-3-4 光物理特性におけるタクチシチーの効果

Fig. 4-5に異なった立体規則性を持ったポリFIMAの光吸収スペクトルを示す。FIMAモノマーと9-フルオレノールのスペクトルも比較として示す。これらのポリマーは、タクチシチーに依存せず似たスペクトル形状、ピーク強度を示した。(Fig. 4-5(a-c)). FIMAモノマーと9-フルオレノールも、似たスペクトル形状、ピーク強度を示した。(Fig. 4-5(d,e)) 明確な淡色効果、波長シフト(4-3, 4, 22, 23)は観察されず、ポリFIMAの側鎖のフルオレン基が、立体規則性に依存して、溶液中で強い電子相互作用を示すほど近接していないことを示唆していた。これらの3種のポリマーが、 π スタック構造(4-3, 4, 5)の様な特別な構造をとっていないと考えられる。これは、かなり立体規則性のあるポリ(*N*-vinylcarbazole)が、 π スタック構造の形成や、吸収スペクトルでの淡色効果を示すのと明確な対比である。ポリ(FIMA)の側鎖フルオレニル基は、積層構造を取るには主鎖よりかなり離れていると考えられる。フルオレニル基と主鎖との間にある3つの1重結合の回転が連続したポリマー鎖の比較的柔軟性のある構造を許容していると考えられる。

ポリマーと比較的分子量の低い化合物の蛍光スペクトルをFig. 4-6に示す。すべてのポリマーはモノマー蛍光を示し、エキシマー発光は観察されなかった。(Fig. 4-6(a-c)) このことは、フルオレニル基がスタック構造を取っていないという先述の結果を支持する。さらに、蛍光特性において明確なタクチシチーの効果は確認されなかった。これゆえ、ポリマーの蛍光特性はFIMAモノマーや9-フルオレノールに極めて似通っていた。

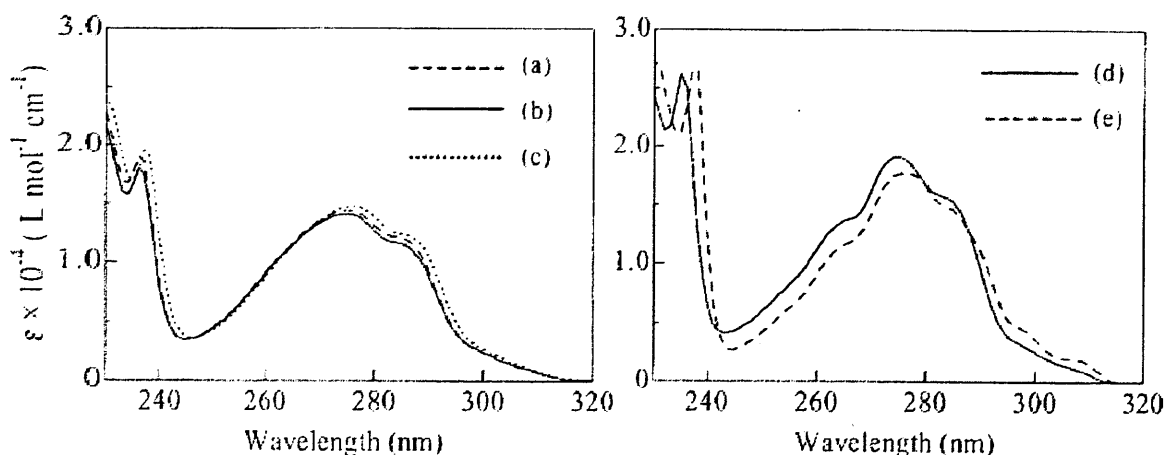


Fig. 4-5. Absorption spectra of poly(FlMA)s prepared (a) with *t*-BuLi in THF (Table 4-1, run 1), (b) with *t*-BuMgBr in CH₂Cl₂ (Table 4-1, run 7), and (c) with AIBN in THF (Table 4-1, run 8) and absorption spectra of (d) FlMA and (e) 9-fluorenone (CH₂Cl₂, 5.0–5.5 × 10⁻⁵ M, room temperature).

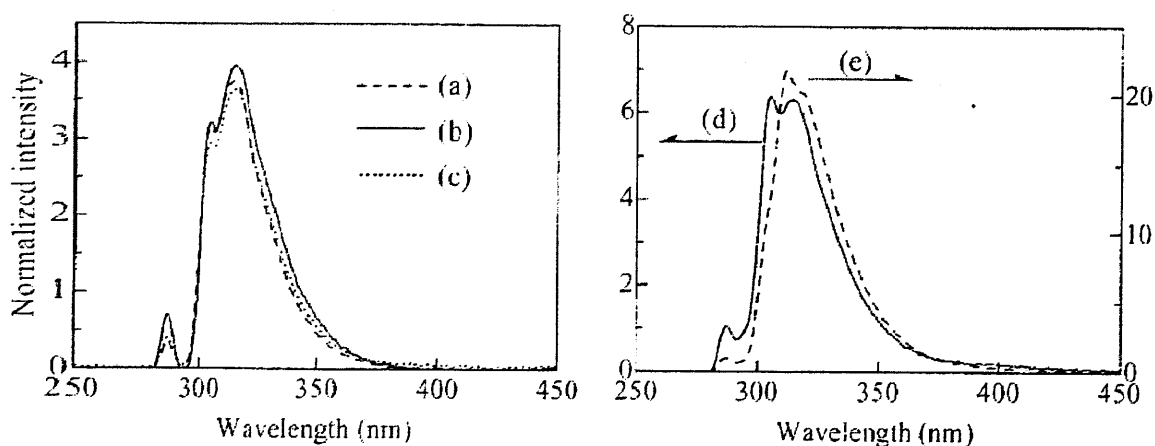


Fig. 4-6. Emission spectra of poly(FlMA)s prepared (a) with *t*-BuLi in THF (Table 4-1, run 1), (b) with *t*-BuMgBr in CH₂Cl₂ (Table 4-1, run 7), and (c) with AIBN in THF (Table 4-1, run 8) and emission spectra of (d) FlMA and (e) 9-fluorenone (THF, 4.0–8.0 × 10⁻⁵ M, room temperature, λ_{ex} = 287 nm). The intensity was normalized to a constant absorbance at 287 nm.

このため、溶液中で光物理特性を発現しうる特別な構造は取っていないように思われた。この結果は、シンジオタクチック、およびイソタクチックポリマーの10ユニットモデルのMD計算とも一致した。Fig. 4-7に約10 nsでのシミュレーションにより得られた構造を示す。どちらのモデルでも、 π スタック構造(4-3, 4, 5)、ヘリカル構造(4-24, 25)の様な特別な構造は確認されなかった、しかしながら、局所的にかなり緩やかなスタックの様な構造が見受けられた。よりバルキークな側鎖官能基は、特別な構想を実現するために、必要であると思われる。特に、より大きな、平面構造をもつ発色団が規則的な π スタック構造、立体規則性のあるポリメタクリレートを得るために効果的であると考えられた。

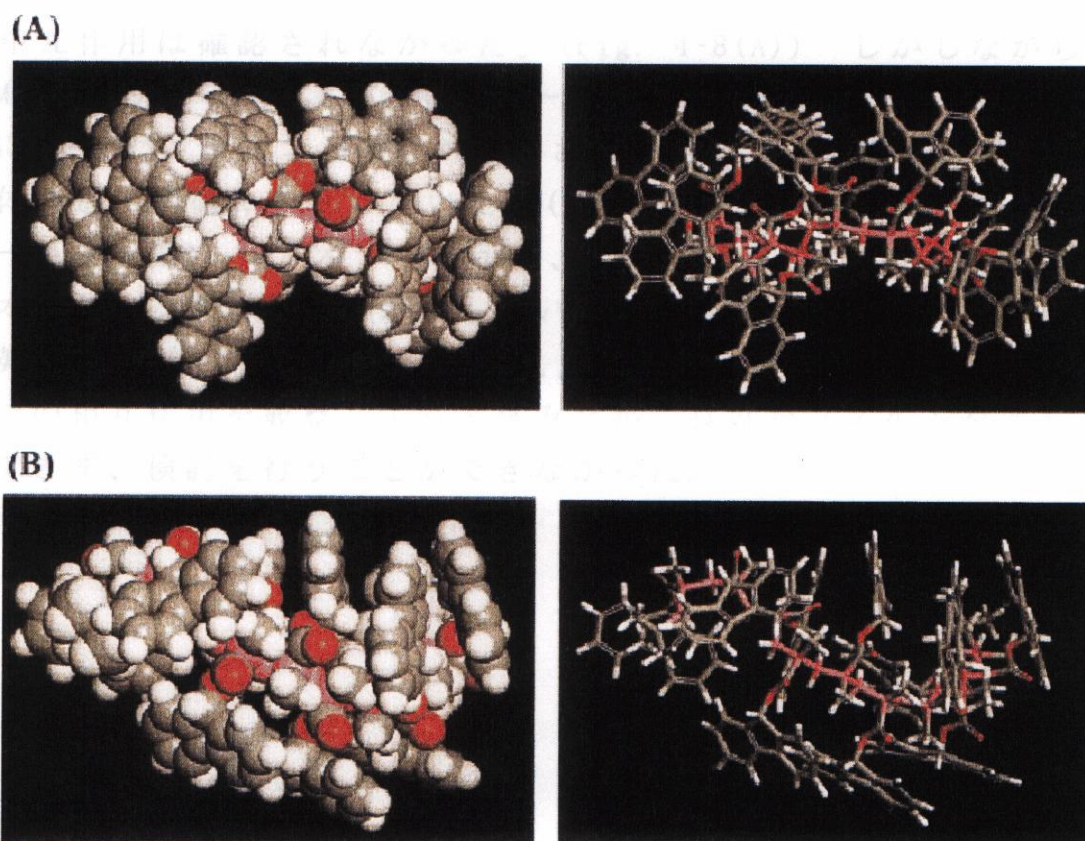


Fig. 4-7. Conformations of (A) isotactic and (B) syndiotactic 10-mer models of poly(FlMA) in CPK (left) and stick (right) styles obtained through MD simulation at 300 K for 9.99 ns. Hydrogen, carbon, and oxygen atoms are shown in white, gray, and red, respectively. The main-chain carbon atoms are in pink.

4-3-5 ポリマーとアクセプター相互作用におけるタクチシチーの効果

発色団間のドナー-アクセプター (D-A) 相互作用は、光励起における電荷分離を起こす有機半導体材料の研究の観点から重要で、そのような相互作用をもつ分子は、しばしば、光励起における電荷分離を起こす (4-1, 2)。ここで、吸収スペクトル、および ^1H NMR により測定した、ポリマーと 2,4,7-トリニトロ-9-フルオレニリデンマロノニトリル (TNFMN) の相互作用におけるタクチシチーの効果を示す。THF、塩化メチレン、クロロホルムで、電荷移動錯体の吸光スペクトルを測定した結果、ピーク形状等に大きな差異は見受けられなかった。そこで、TNFMN の溶解度の高い塩化メチレンを選択し実験を行った。Fig. 4-8 に異なったタクチシチーを持つ 3 つのポリ FIMA の吸収スペクトルを示す。 $[\text{TNFMN}]_0 = [\text{モノマー単位}]_0 = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ では、明確な D-A 相互作用は確認されなかった。(Fig. 4-8(A)) しかしながら、 $[\text{TNFMN}]_0 = 2.9 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 $[\text{モノマー単位}]_0 = 4.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ で、500 nm 付近に D-A バンドによる吸収が確認され、そのバンド強度はポリマーの立体構造に明確に依存していた。(Fig. 4-8(B)) イソタクチックポリマーが最も強い D-A バンドを示し、アニオン重合により得られたシンジオタクチックポリマーが最も弱い D-A 吸収を示した。

石英基板にポリ FIMA と TNFMN の塩化メチレン溶液を塗布し、フィルム状態での相互作用を観察しようと試みたが、良好なフィルムをえることができず、検討を行うことができなかった。

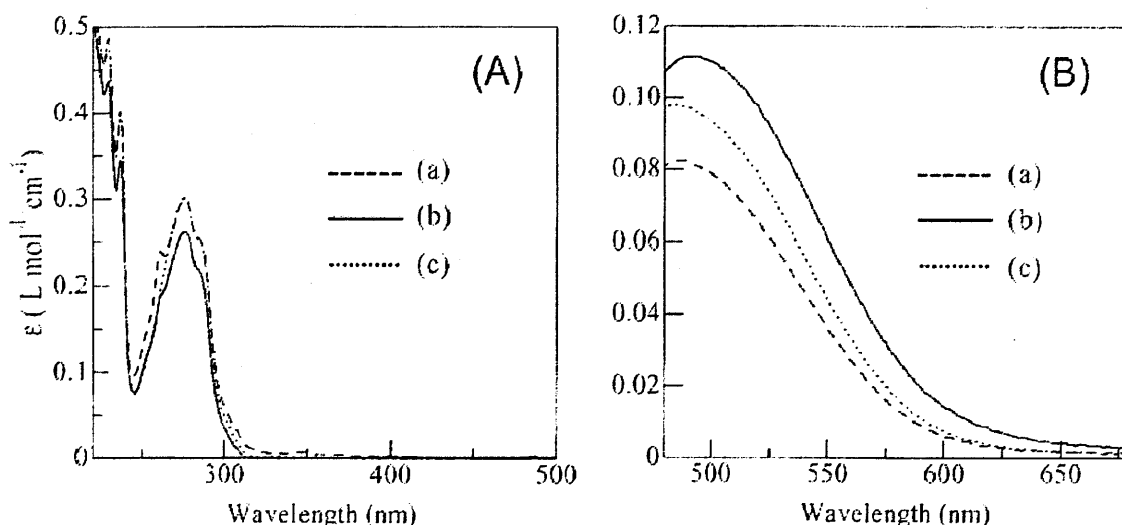


Fig. 4-8. Differential absorption spectra (with the contribution of TNFMN subtracted) of mixtures of TNFMN and poly(FlMA)s prepared (a) with *t*-BuLi in THF (Table 4-1, run 1), (b) with *t*-BuMgBr in CH₂Cl₂ (Table 4-1, run 7), and (c) with AIBN in THF (Table 4-1, run 8): (A) [TNFMN] = 1.6×10^{-3} M and [monomeric unit of [polymer]] = 1.6×10^{-3} M and (B) [TNFMN] = 2.9×10^{-2} M and [monomeric unit of polymer] = 4.0×10^{-2} M (CH₂Cl₂, room temperature).

D-A相互作用におけるタクチシチーの効果は、¹H NMRでも観察された。(Fig. 4-9) ポリFIMAとTNFMNの混合において、TNFMNの芳香族プロトンの高磁場シフトが見受けられた。シフト量は、イソタクチックポリマーで最も大きく、アニオン重合により得られたシンジオタクチックポリマーが最も弱かった。この順序は光吸収スペクトルで観察されたものと一致した。

これゆえ、ポリマーとTNFMNとの相互作用において、タクチシチーの異なるポリマーで、相互作用の強さが異なることが分かった。しかしながら、ポリマーの分子形状の差異を、溶解性、分子量の限界などから実験的に決めるのは困難であり、計算上も明確な違いは見受けられなかった。タクチシチーの異なるポリマーでTNFMNとの差異は、溶液中での動的な性質の違いである可能性もあるが、今後詳細な検討が必要であると思われる。

また、本研究室のいままでの研究から、TNFMNとポリマー側鎖モデルであるフルオレンとの塩化メチレン中での平衡定数 $K = 4.0 (\text{mol}^{-1})$ 、 $\epsilon = 8.5 (\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$ であることがわかっている。これは、塩化メチレ

ン中で、TNFMN のモル濃度：0.01mol/l、フルオレンのモル濃度：0.05mol/l
～0.2mol/l の条件で、Benesi-Hildebrand の式 $Ca_0/A = 1/K\varepsilon \cdot 1/Cd_0 + 1/\varepsilon$ を
用い、490nm の吸光度から計算した。(Fig.4-10)

Ca₀：TNFMN の初期濃度 Cd₀：フルオレンの初期濃度

K：平衡定数 ε ：電荷移動錯体のモル吸光係数

同様に、Table 4-1 run7 のポリマーを用い、塩化メチレン中で、
TNFMN のモル濃度：0.01mol/l、フルオレンのモル濃度：0.04mol/l～
0.2mol/l の条件で、490nm の吸光度を測定し、電荷移動錯体のモル吸光
係数 $\varepsilon = 8.5(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$ として、平衡定数を求めたところ、 $K =$
 $1.2(\text{mol}^{-1})$ であった。(Fig.4-11)

このことから、フルオレンと TNFMN との電荷移動錯体の平衡定数と
比較しても、ポリマー側鎖と TNFMN の平衡定数が小さいことからすべ
ての分子が電荷移動錯体を形成わけではなく、ポリマーの局所的な部
位で、溶液中での動的な性質の違い等により、相互作用の差異が発現
していると考えられる。

4-4 結論

異なった条件下でのアニオン重合、ラジカル重合により、異なった
タクチシチーを持つポリFIMAを作成することができた。主鎖のタクチ
シチーに由来する、ポリマーの明確な構造の差異は溶液中で見受けら
れなかったD-A相互作用に影響を与えることが確認された。これらの結
果は、有機半導体に用いられるような、光物理特性を発現しうる官能
基を持つビニルポリマーのデザインにおける立体規則性の重要性を立
証した。

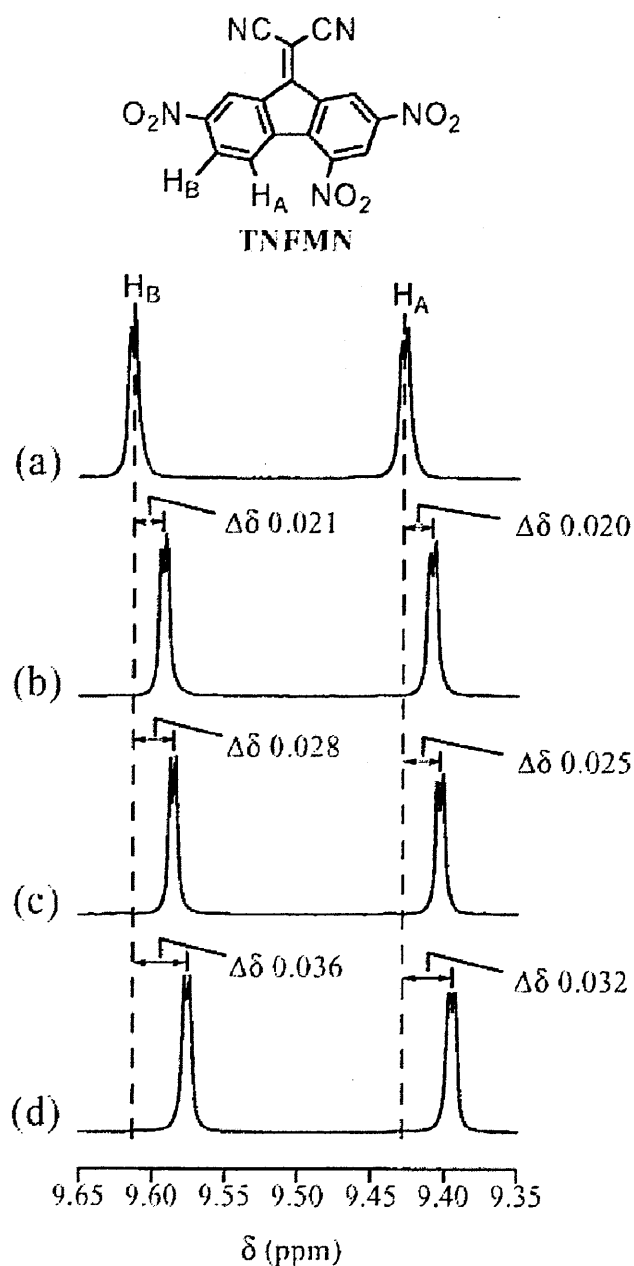


Fig. 4-9. Partial ^1H NMR spectra of TNFMN (a) in the absence of poly(FlMA)s and (b-d) in the presence of poly(FlMA)s prepared (b) with *t*-BuLi in THF (Table 4-1, run 1), (c) with AIBN in THF (Table 4-1, run 8), and (d) with *t*-BuMgBr in CH_2Cl_2 (Table 4-1, run 7; $[\text{TNFMN}] = 2.9 \times 10 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{monomeric unit of polymer}] = 4.3 \times 10 \times 10^{-2} \text{ M}$; 500 MHz, CD_2Cl_2 , room temperature).

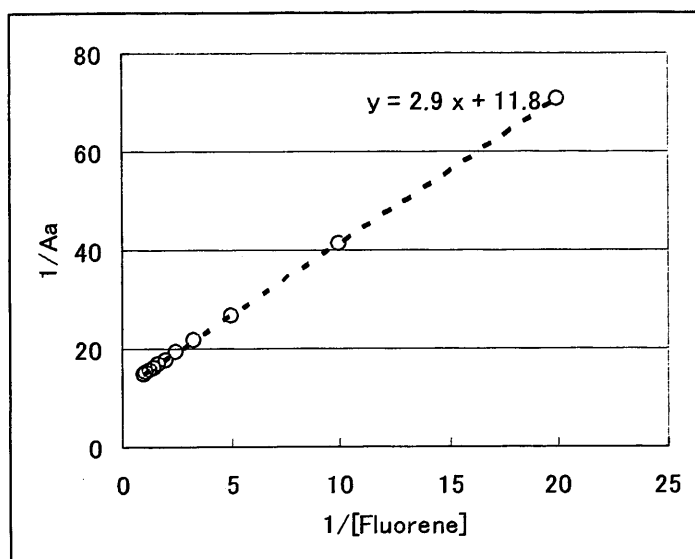


Fig. 4-10. Differential absorbance (with the contribution of TNFMN subtracted) of mixtures of TNFMN and Fluorene : $[\text{TNFMN}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ and $[\text{Fluorene}] = 5.0 \times 10^{-2} \sim 1 \text{ M}$ (CH_2Cl_2 , room temperature). Aa: Differential absorbance at 490nm.

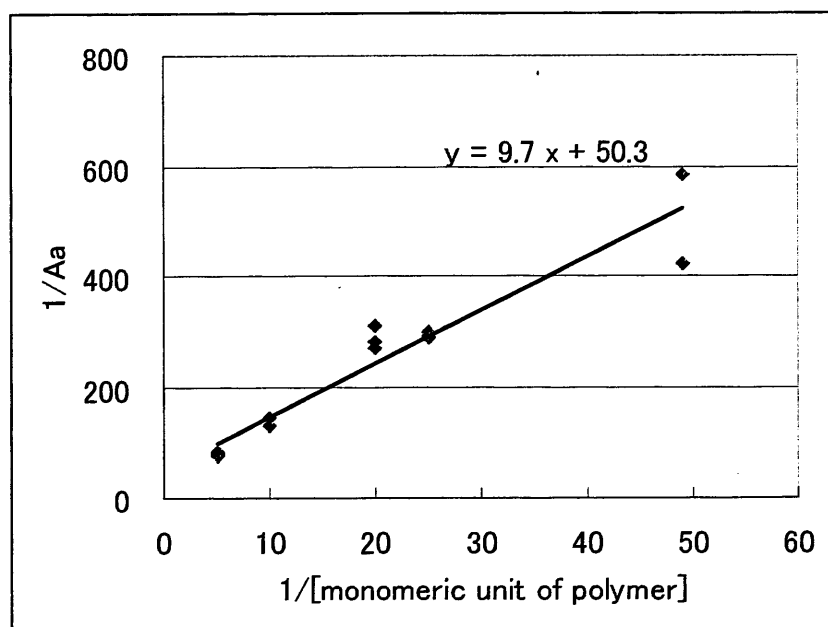


Fig. 4-11. Differential absorbance (with the contribution of TNFMN subtracted) of mixtures of TNFMN and poly(FlMA)s prepared with *t*-BuMgBr in CH_2Cl_2 (Table 4-1, run 7): $[\text{TNFMN}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ and $[\text{monomeric unit of polymer}] = 4.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ (CH_2Cl_2 , room temperature). Aa: Differential absorbance at 490nm.

4 - 5 参考文献

- 4-1) R. Farchioni, G. Grosso, Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids (Springer Series in Materials Science 41); Springer-Verlag: Berlin, 2001.
- 4-2) J. Guillet, Polymer Photophysics and Photochemistry; Cambridge University Press: Cambridge, England, 1985.
- 4-3) T. Nakano, K. Takewaki, T. Yade, Y. Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 123, 9182 (2001)
- 4-4) T. Nakano, T. Yade, J. Am. Chem. Soc., 125, 15474 (2003)
- 4-5) T. Nakano, T. Yade, M. Yakoyama, N. Nagayama, Chem. Lett., 33, 296 (2004)
- 4-6) K.-I. Okamoto, A. Itaya, S. Kusabayashi, Chem. Lett., 1167 (1974)
- 4-7) J. M. Pearson, M. Stolka, Poly(N-vinylcarbazole); Gordon & Breach: New York, 1981.
- 4-8) A. Tsuchida, A. Nagata, M. Yamamoto, H. Fukui, M. Sawamoto, T. Higahimura, Macromolecules, 28, 1285 (1995)
- 4-9) T. Kawamura, M. Sakuma, K. Matsuzaki, Makromol. Chem. Rapid. Commun., 3, 475 (1982)
- 4-10) K. Okamoto, M. Yamada, A. Itaya, T. Kimura, S. Kusabayashi, Macromolecules, 9, 645 (1976)
- 4-11) T. Nakano, Y. Okamoto, In Catalysis in Precision Polymerization; S. Kobayashi, Ed.; Wiley: Chichester, England, Chapters 6.1-6.2 (1997)
- 4-12) H. Yuki, K. Hatada, Adv. Polym. Sci., 31, 3 (1979)
- 4-13) K. Hatada, K. Kitayama, K. Ute, Prog. Polym. Sci., 13, 189 (1988)
- 4-14) T. Ohishi, M. Fujimoto, T. Hirota, S. Kajigaeshi, J. Macromol. Sci. Chem., 23, 687 (1986)
- 4-15) J. Nishino, H. Nakahata, Y. Sakaguchi, Polym. J., 2, 555 (1971)
- 4-16) K. Hatada, K. Ute, T. Kitayama, Y. Okamoto, Polym. J., 17, 977 (1985)

- 4-17) H. Sun, J. Phys. Chem., 102, 7338 (1998)
- 4-18) R. Fletcher, C. M. Reeves, Comput. J., 7, 149 (1964)
- 4-19) H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren,
A. DiNola, J. R. Haak, J. Chem. Phys., 81, 3684 (1984)
- 4-20) Y. Okamoto, T. Asakura, K. Hatada, Chem. Lett., 1105 (1991)
- 4-21) T. Kitayama, N. Fujimoto, K. Hatada, Makromol. Chem.
Macromol. Symp., 66, 137 (1993)
- 4-22) I. Tinoco, J. Am. Chem. Soc., 82, 4785 (1960)
- 4-23) W. Rohdes, J. Am. Chem. Soc., 83, 3609 (1961)
- 4-24) Y. Okamoto, T. Nakano, Chem. Rev., 94, 349 (1994)
- 4-25) T. Nakano, Y. Okamoto, Chem. Rev., 101 (2001)

第 5 章 結語

有機材料を用いた電子デバイスの機能発現機構、および高効率化には、分子レベルでの配列制御と機能発現機構の解明が必要であり、活発に研究開発が行われている。

本研究では、2種類のクロモファー分子間の相互作用から、分子配列を制御する因子の解明を試みた。以下に、本研究の成果を統括する。

(1) 2種類のシアニン色素を含む単分子膜集合体の吸収・発光特性 ：混合 J 凝集体の形成

2種類のシアニン色素からなる混合 J 凝集体の構造を、吸収・発光スペクトル形状、ピーク位置の混合比依存性から、分離型(S型)、モザイク型(M型)、自己主張型(HP型)、融合型(HA型)に分類した。

また、立体的条件を満たし、分子が均一混合した構造を取る自己主張型(HP型)、融合型(HA型)に対し、パラメーター $\theta_{DA} = \Delta_{DA} / T_{DA}$ を導入し、吸収・発光スペクトル形状を決定する電子的条件として有用であることを提案した。

(2) 2種類のシアニン色素混合 J 凝集体の分光学的性質の推定

HA型凝集体は、1本のJバンドを、HP型凝集体は、2本のJバンドを示す。この、分光学的性質を説明するため、不純物半導体などの電子構造の推定法として有用なCPA法をHA型凝集体、HP型凝集体にはじめて適用した。その結果、HA型凝集体は、吸収スペクトル関数 $I(E)$ から1本の吸収ピークの存在が、HP型凝集体は、2本の吸収ピークの存在が計算結果として得られた。また、ピーク位置のアクセプター濃度依存性も、実測とよく一致した。これらの結果から、CPA法でJ凝集体の分光学的性質を推定できることを見出した。

(3) 9-フルオレニルメタクリレート of 立体特異重合

：ポリマーの熱、光物理特性へのタクチシチーの影響

異なった条件下でのアニオン重合、ラジカル重合により、異なったタクチシチーを持つポリFIMAを作成し、立体規則性の高い($rr=89\%$ or $mm=97\%$) ポリマーを合成した。主鎖のタクチシチーに由来する、ポリマーの構造の明確な差異は溶液中で見受けられなかったが、ポリマーの立体構造が温度特性、溶液中でのTNFMNとのD-A相互作用に影響を与えることが確認された。これらの結果は、有機半導体に用いられる

ような、光物理特性を発現しうる官能基を持つビニルポリマーのデザインにおける立体規則性の重要性を立証した。

謝 辞

本論文を結ぶに当たり、終始厳しく親切なるご指導とご鞭撻を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 垣内喜代三教授、並び、大阪市立大学大学院 工学研究科化学生物系専攻 米澤義朗教授（元 京都大学大学院 工学研究科 分子工学専攻 助教授）に深甚なる感謝をし、心からお礼を申し上げます。

また、本論文をまとめるに際し、詳細なる検討と貴重なご助言を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 藤木道也教授、菊池純一教授、中野環助教授に深厚な感謝を致します。

最後に、奈良先端科学技術大学院大学での研究の機会を与えて頂いた積水化学工業株式会社に感謝の意を表し、謝辞を結びます。

研究業績リスト

「学位に用いた学術雑誌掲載論文」

1. 米澤義朗, 石澤英亮, 佐藤智生, 御山稔人

2 種類のシアニン色素を含む単分子膜集合体の吸収・発光特性：混合 J 凝集体の形成.

日本写真学会誌, 58(4), 329-339 (1995)

2. Y. Yonezawa, H. Ishizawa

Luminescence properties of the mixed J-aggregate consisting of two kinds of thiacyanine dyes or naphthothiacyanine dyes having meso-substituent.

Journal of Luminescence, 69(3), 141-150 (1996)

3. 米澤義朗, 朝見賢二; 石澤英亮

2 種類のシアニン色素の混合 J 凝集体の分光学的性質の推定

日本写真学会誌, 60(4), 248-256 (1997)

4. Y. Yonezawa, H. Ishizawa

Luminescence properties of amalgamation-type J-aggregate of cyanine dyes. A model of mixed molecular clusters.

Journal of Luminescence, 72/74, 555-556, (1997)

5. H. Ishizawa, T. Nakano, T. Yade, M. Tsuji, O. Nakagawa, T. Yamaguchi,

Stereospecific Polymerization of 9-Fluorenyl Methacrylate:

Tacticity Effects on the Thermal and Photophysical Properties of the Polymers

Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 42, 4656-4665 (2004)

「参考とする学術雑誌掲載論文」

1. Y. Yonezawa, T. Miyama, H. Ishizawa
Monolayer Assemblies Incorporating Two Types of Cyanine Dyes:
Possibility of Formation of an Amalgamation-Type J-Aggregate.
Journal of Imaging Science and Technol., 39(4), 331-340 (1995)
2. M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky, Y. Yonezawa, H. Ishizawa, T. Sato
Anomalous Behavior of the J-Aggregate of Quinocyanine Dyes in the
Mixed Langmuir-Blodgett Films.
Physica Scripta., 56(1), 125-1287 (1997)
3. H. Ishizawa, T. Sato, Y. Yonezawa, M. I. Sluch, A. G. Vitukhnovsky
Preparation and fluorescence properties of mixed J-aggregates of
quinocyanine dyes.
Thin Solid Films., 284/285, 134-137 (1996)

「主な特許」

1. 石澤英亮、中野 環
アクリル系重合体及び電荷輸送材料、特開 2004-2610

「国内学会発表」

1. 第 51 回高分子学会年次大会 2002 年 5 月 29 日 パシフィコ横浜
「立体規則性ポリメタクリル酸 9-フルオレニルの合成と物性」
石澤英亮、中野 環、中川 修、岡本佳男
2. 第 51 回高分子学会討論会 2002 年 10 月 2 日 九州工業大学
「メタクリル酸 9-フルオレニルの立体特異性アニオン重合と生成ポリマーの性質」
石澤英亮、中野 環、中川 修、岡本佳男

「国際学会」

1. ACS Annual Meeting Fall 2002, Boston

Synthesis of Polybenzofulvene having stacked pi-electron systems:

A new potential polymer for photonics and electronics.

T. Nakano, T. Yade, H. Ishizawa, O. Nakagawa, Y. Okamoto