HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	LB膜中における色素分子の電場変調光物性と分子素子への応用
Author(s)	岡崎, 茂俊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第3651号
Issue Date	1995-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3082654
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50166
Type	doctoral thesis
File Information	000000285105.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

LB膜中における色素分子の電場変調光物性と分子素子への応用

北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科
合成化学工学講座

河崎 貴俊

1995

ＬＢ膜中における色素分子の電場変調光物性と分子素子への応用

北海道大学大学院工学研究科
合成化学工学専攻

岡崎 茂俊

目　次

第１章　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　1

第２章　シアニン系色素ＬＢ膜のエレクトロクロミズム　・・・・・・・・　4

２．１　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　4
２．２　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　4
２．２．１　試料の作製　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　5
２．２．２　電場変調吸収分光光度計　・・・・・・・・・・・・・・・・　7
２．３　結果及び考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　8
２．３．１　表面圧－面積曲線　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　8
２．３．２　吸収スペクトル　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　10
２．３．３　電場変調吸収スペクトル　・・・・・・・・・・・・・・・・　11
２．４　結語　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　19

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　21
電場変調吸光光度計制御プログラム　・・・・・・・・・・・・・・・・　22

２．５　シアニン系色素のＬＢ膜中における分子配向　・・・・・・・・・　38

２．５．１　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　38
２．５．２　原理　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　38
２．５．３　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　42
２．５．４　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　43
２．６　結語　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　45

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　46

第３章　ＬＢ多層膜における層間の励起エネルギー移動　・・・・・・・・　54

３．１　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　54

3．2　実験　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　55
3．3　結果および考察　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　56

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　63

第4章　フォトクロミックＬＢ膜による光スイッチング並列演算素子
の製作　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　73

4．1　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　73
4．2　ＬＢ多層膜中における連続的励起エネルギー移動　・・・・・・・　74
4．3　フォトクロミックＬＢ膜中での励起移動のスイッチング　・・・・　76
4．4　２Ｄ光スイッチングデバイスとしての応用性　・・・・・・・・・・　79

Appendix A.　連続的励起エネルギー移動ＬＢ多層膜の作製法　・・・・　81
Appendix B.　フォトクロミックＬＢ多層膜の作製法　・・・・・・・・・　81

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　83

第5章　光子計数型マルチチャンネル検出器を用いた高感度蛍光分光
光度計の製作　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　98

5．1　序論　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　98
5．2　装置の構成　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　100
5．2．1　マルチチャンネル検出器　・・・・・・・・・・・・・・・・・　100
5．2．2　補助照射部　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　102
5．2．3　装置制御およびデータ処理のためのコンピューター・・・・・　102
5．3　波長校正　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　104
5．4　測定および結果　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　104
5．5　結語　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　106

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　107

第6章　総括　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・　118

第1章　序　　論

近年、光機能分子材料の開発が盛んに行われ、そこで用いられる機能性色素の光物理化学的性質を調べることが重要になっている。ここで問題とする機能性色素とは、色素本来の性質以外に、光導電性、可逆的光化学反応（フォトクロミック反応）、非線形光学現象、光起電力などの特殊な機能を有する色素の総称である。これらの色素分子に対して、特殊な官能基を導入したり、色素骨格そのものを変えることの他に、色素分子を一定の配向と配列をもった特定の集合体をつくることによって、高度な機能性を発現させることが可能となる。多数の分子が一定の配列・配向をもって並べられた分子組織体は、高分子フィルム、液晶、ラングミュア・ブロジェット（LB）膜を用いることによってつくることができるが、中でも種々異なる分子のヘテロ積層構造をつくるためにはLB膜の方法が用いられる。LB膜は、ステアリン酸などの両親媒性化合物を清浄な水面上に単分子膜として展開し、一方から加圧することにより凝縮膜を形成させ、これを固体基板上に移し取ってつくられる累積多層膜である。この手法によれば比較的任意にヘテロ分子積層体を作製することができることから、最近では基礎から応用に至る広い分野において興味がもたれている。このLB膜の物理化学的性質についてはすでに多くの研究がなされているが、未だ多くの問題が残されている。

本研究では、先ずLB膜中の色素分子の基本的な性質、すなわち色素分子の分散構造、エネルギー準位構造に関するStark効果、および励起エネルギー移動について調べ、次いで励起エネルギー移動およびフォトクロミック反応を利用した光スイッチング素子を試作し、その適応性に関する評価を行った。本論文はこれらの研究結果をまとめたものであるが、以下にその概要を記す。

第2章においては、典型的な色素であるシアニン系色素について、LB膜中において形成される会合状態を、Stark効果すなわちLB膜の両面に蒸着したアルミニウム薄膜電極を通して印加した外部電場によるエネルギー準位構造の変化を調べ、基

底状態から励起一重項状態への光励起に伴って起こる、色素分子の電気双極子モーメントの変化を、いくつかの特徴的な吸収帯について求めた。その結果、LB膜中においてはいくつかの二量体および高次会合体が形成されることを見いだすと共に、それらの光励起に伴う電気双極子モーメントや分極率の変化をはじめて明らかにした。

第3章においては、シアニン系色素であるオキサシアニンを用いてLB多層膜における層間の励起エネルギー移動について、ピコ秒時間分解蛍光スペクトルを測定・解析し、励起エネルギー移動のサイト選択性について調べた。その結果、エネルギー移動によってなされる励起と通常の光励起の場合とでは異なる蛍光スペクトルを与えることがわかり、層間エネルギー移動においてはサイト選択が起こることが明らかとなった。

第4章においては、シアニン系色素LB多層膜の中にフォトクロミック分子を含む単分子膜を組み込み光スイッチング並列演算素子の試作を行った。フォトクロミック分子としてスピロピラン／メロシアニンを用い、ＵＶ光あるいは可視光照射によって決まる光化学反応に応じて、励起エネルギー移動をスイッチすることができ、これを2次元並列演算素子として用いた場合の特性について検討した。その結果、ドナー層、アクセプター層からの蛍光はUV光または可視光の照射により変調され、励起エネルギー移動のスイッチングが行われていることが判り、そのスイッチング速度は適当な光源を用いた場合$10^4\ s^{-1}$と求められた。この光スイッチング素子の演算性能Ｐを見積ると、$P = 1 \times 10^{12}$ NOT 演算 s^{-1} となり、現在研究が進められている光スイッチング素子、すなわち液晶ライトバルブ（$P = 7 \times 10^{9}$）、光双安定素子（$P = 7 \times 10^{12}$）、光・電子ハイブリッドデバイス（$P = 6 \times 10^{14}$）およびOPALS（$P = 1 \times 10^{19}$）等の光スイッチング素子とほぼ同等の性能を持ち、ここで試作したフォトクロミックLB膜は光スイッチング分子素子、とりわけ光コンピューターにおける2次元光変調器として応用できることがわかった。

第5章においては、本研究において必要となる極微弱蛍光に対するスペクトル測

定のための高感度蛍光分光光度計の作製について述べた。作製した装置は光子計数型マルチチャンネル検出器を用いることにより市販の装置よりも100倍程度高い感度をもち、LB膜などの極端条件下における蛍光分光測定が可能となった。

最後に、第6章においては本研究における総括を行い、分子の配列・配向に関して極めて異方性が高いLB膜における光物性研究の意義を明確にした。

第2章　シアニン系色素ＬＢ膜のエレクトロクロミズム

2．1　序　論

Langmuir-Blodgett（LB）法は分子の配向、配列を制御でき、また他の真空蒸着法やスピンコーティング法では作製が困難な超薄膜の作製が可能であるため様々な研究、応用がなされている。Kuhnら[1]はこのLB膜中にオクタデシル基を導入した種々のシアニン系色素を組み込み、数多くの光化学的過程の研究を行っている。また、Kimuraら[2]はステアリン酸単分子膜をゲルマニウム基板上に累積し、赤外吸収を測定することによりLB膜中におけるステアリン酸の配向を求めている。さらに近年、LB膜中における色素の会合状態に関して興味が持たれてきており、Nakaharaら[3]はメロシアニン系色素とn-オクタデカンおよびアラキン酸メチルとの混合LB膜において容易にJ会合体を形成することを示し、その遷移モーメントの変化より会合数を求めている。またYamazakiら[4,5]は、時間分解蛍光分光法を用いてLB膜中におけるローダミンBおよびオキサシアニンの会合状態について検討している。またBuecherら[6]はLB膜中におけるオキサシアニンのＪ会合体（オキサシアニンが煉瓦状に会合した分子集合体）の基底状態と励起状態間の電気双極子モーメントの変化($\Delta\mu$)、および分極率の変化（$\Delta\alpha$）を電場変調吸収分光法により求めている。この手法により求めた$\Delta\mu$、$\Delta\alpha$よりLB膜の構造を評価することも可能である[7]。

本研究ではオクタデシル基を導入したオキサシアニン、チアシアニン、オキサカルボシアニン（図２.１）のLB膜を種々の濃度において作製し、その電場変調吸収スペクトルを測定し、これらの色素分子のLB膜中の会合状態および電気的特性について検討した。

2．2　実　験

2．2．1　試料の作製

試薬

オクタデシル基を導入したシアニン系色素であるオキサシアニン（3-Octadecyl-2-[(3-octadecyl-2-benzoxazolinylidene)methyl]benzoxazolium perchlorate）（以後OCと略す）およびチアシアニン（3-Octadecyl-2-[(3-octadecyl-2-benzothiazolinylidene)methyl]benzothiazolium perchlrorate）（以後TCと略す）は日本感光色素研究所より入手したものを特に精製せずそのまま使用した。オキサカルボシアニン（3-Octadecyl-[(3-octadecyl-2-benzoxazolidene)-1-propenyl]benzoxazolium perchlorate）（以後OCCと略す）は日本感光色素研究所より入手したものをトルエン溶液から３回再結晶して使用した。マトリックス分子として使用したアラキン酸（AA）（Kodak）およびアラキン酸メチル（MA）（Merck）はアセトン溶液から３回再結晶して使用した。ヘキサデカン（HD）は和光純薬から入手したものをそのまま使用した。展開溶媒のジクロロメタンは和光純薬特級試薬を五酸化二リンで脱水後蒸留して使用した。LB膜作製のための下層溶液作製用の塩化カドミウム（和光純薬 99.9%）および炭酸水素ナトリウム（和光純薬pH測定用）は特に精製せずそのまま使用した。また水はすべて単蒸留後Milli-Qシステム（Millipore社）で精製して（比抵抗17 $M\Omega cm^{-1}$以上）使用した。

基板の洗浄法

使用した石英基板（70 x 20 x 1 mm）およびパイレックス製スライドガラス（76 x 26 x 0.8 mm）は次の手順により洗浄した。まずアセトン中で10分間超音波洗浄をした後蒸留水で充分にすすぐ。次にこの基板をクリーンエース（昭光通商）の10%水溶液中で10分間超音波洗浄した後蒸留水で充分すすぐ。さらにこの基板をアルカリアルコール水溶液（飽和水酸化ナトリウム水溶液に同量のメタノールを加えたもの）中に30分間浸し、蒸留水およびMilli-Q水で充分すすいだ後、ヒートガン

で手早く乾燥させる。次にこの基板をプラズマクリーナーによりプラズマ洗浄し（空気雰囲気、100 mTorr 以下、75 W、10分間）、これを保存容器中に保存する。これらの基板は使用直前にもう一度プラズマ洗浄して使用する。

基板へのアルミニウム電極の真空蒸着法

基板には電場印加のための電極としてアルミニウムを真空蒸着する。洗浄した基板に図２.２(a) に示すアルミ箔製のマスクをかぶせ、真空蒸着装置の試料ホルダーに乗せる。加熱用のボート（タンタル製）にアルミニウム線（ 0.8 ϕ x 5mm ）をのせ、ベルジャーを被せ、内部をオイル回転ポンプで 10^{-3} Torr 以下まで減圧する（約３分）。その後オイル拡散ポンプでさらに吸引し10^{-6} Torr 以下まで減圧する（約 30 分）。減圧後、ボートに約 20 Aの電流を流し加熱し、アルミニウムを基板に蒸着する（蒸着時間は蒸着が始まってから約１分）。電流が流れかつ光が透過する厚さまで蒸着した後、ボートに流していた電流を止め、約 10 分放置、冷却する。冷却後内部の真空を常圧に戻し、基板を取り出す。この際基板を汚染しないように注意する。アルミニウム電極を蒸着した基板にはその上に目的のLB膜を累積しさらにもう一度アルミニウム電極を蒸着する。この場合の真空蒸着法は上記の方法とほぼ同一であるが、使用するマスクが図２．２(b) に示す形態をしていること、および蒸着時間が10秒蒸着しては30秒冷却する操作を繰り返す点で異なる。これは累積したLB膜が熱により破壊されることを防ぐためである。

LB膜の作製

作製したLB膜は、OC 2, 10, 20 および30 mol%（マトリックスは AA : MA ＝ 1 :1 ）およびＪ会合体（ OC : HD ＝１：１）、TC 2, 10 および 20 mol% （マトリックスは AA : MA ＝１：１）およびＪ会合体 （ TC : HD ＝１：１）、OCC 2, 10, 20 および 30 mol%（マトリックスは AA : MA ＝１：１）である。これらの作製法を以下に記す。まずOC 2, 10, 20 および 30 mol% （以後OC(M)、Mは濃度）、TC 2,

10 および 20mol% （ TC(M) ）、OCC 2, 10, 20 および 30 mol% （ OCC(M) ）の場合、基板として電極を蒸着した基板２枚と蒸着していない基板一枚を一組としてまず疎水処理としてアラキン酸単分子膜を５層累積する。累積条件は、水層として塩化カドミウム 3×10^{-4} M および炭酸水素ナトリウム 5×10^{-5} M 水溶液を用い、温度20℃、pH 6.7 に保ち、表面圧 25 mN/m、累積速度 5 mm/min において累積した。ここで展開された単分子膜はカドミウム塩として基板表面に累積される。次に色素を含む単分子膜（マトリックス分子 AA/MA ）を１層、基板を下降させながら累積する（表面圧 25 mN/m ）。基板が沈んだ状態でトラフ水面上をクリーニングし残留化合物を除去し、AA を展開圧縮後、スペーサーとして3層累積する。さらに色素層、スペーサー層と、色素層が５層となるまで累積し、最後に AA を５層累積する。このように累積することによりLB膜中において色素はすべて同じ配向をしていることになる。OC のＪ会合体 および TC のＪ会合体のLB膜作製においては、上記同様３枚の基板に疎水処理として７層 AA 単分子膜を累積し、その上に色素とHDを１：１の割合で混合した単分子膜（表面圧 35 mN/m ）を１層、基板を下降させながら累積し、その上にさらにスペーサーとして AA を７層累積した。これらの試料を J-OC、J-TC と略記する。このようにして作製した試料について、上記の蒸着法によりアルミニウム電極を蒸着し、測定に使用した。また測定の際、電極とリード線間の結合は銀ペースト(ニラコ)で行った。作製したLB 膜の構造を図２.３に示す。

２．２．２　電場変調吸収分光光度計

電場変調吸収分光光度計は文献[1,7] に従い作製した。この装置の構成を図２.４に示す。この装置は、光源（ 250 Wハロゲンランプ）、光源点灯用電源（菊水電子）、波長駆動装置付分光器（ニコン P-250）、光電子増倍管（浜松ホトニクス R106 ）、光電子増倍管用電源、プリアンプ（自作）、バッファーアンプ（自作）、ロックインアンプ（ NF LI-574およびP-51 ）、ファンクションジェネレーター（岩通 FG-350）、A/D変換ボード（カノープス電子 Analog Pro I ）およびパーソナルコン

ピューター（ NEC PC-9801RX ）より構成される。光源のハロゲンランプからの光は分光器で分光され、試料を透過し光電子増倍管（印加電圧 100 V ）に入射される。試料にはファンクションジェネレーターより最大 8.4 V、200 Hz の正弦波交流電圧を印加する。光電子増倍管で検出される光は電場により変調された交流成分と電場に依存しない直流成分が含まれている。これらの信号をプリアンプで増幅後、直流成分はバッファーアンプを経由して A/D 変換ボードへ入力され、交流成分はロックインアンプに入力される。ロックインアンプでは入力された信号中のファンクションジェネレーターからのトリガー信号に同期する成分（１Ｆ）またはトリガー信号の２倍の周波数に同期する成分（２Ｆ）を取り出し増幅する。増幅した信号はバッファーアンプを経由してA/D 変換ボードへ入力される。A/D 変換ボードへ入力されたデータはすべてパーソナルコンピューターで処理され、保存される。この装置で得られるデータは透過光強度（Ｉ）、透過光強度の電場による変化量（ΔＩ）であり、これらを吸光度に変換することにより電場変調吸収スペクトルを得ることができる。なおこの測定に用いた制御用プログラムを章末に示す。

２．３　結果および考察

２．３．１　表面圧一面積（π－A）曲線

本研究で用いた色素、OC, TC および OCC に関する単分子膜のπ－A 曲線をそれぞれ図２.５、２.６および２.７に示す。OC においては、高い濃度では膨張膜を形成し、30 mol%では表面圧は0.65 nm^2/分子から緩やかに増加し、約 16 mN/m で一度表面圧が一定となりさらに圧縮することにより表面圧は急激に上昇し凝縮膜を形成していることがわかる。従って試料の作製は凝縮膜を形成している 25 mN/m で行った。また、これらのπ－A 曲線より累積時の表面圧における OC の分子占有面積を求めた。マトリックス分子の１分子あたりの分子占有面積をA_M、色素分子１分

子あたりの占有面積をA_Dとし、色素のモル比をrとすると、π－A曲線より求められる一分あたりの平均占有面積Aは、

$$A = A_D r + A_M(1-r) \qquad (2.1)$$

と表される。よって色素分子1分子あたりの占有面積A_Dは、

$$A_D = \frac{A - A_M(1-r)}{r} \qquad (2.2)$$

と表すことができる。A_Mはマトリックス分子のみのπ－A曲線より求めることができる。その結果、OCの25 mN/mにおける占有面積は2, 10, 20, 30 mol%において各々0.596, 0.457, 0.460, 0.471 nm^2/分子と求められた。2 mol%を除けば濃度の増加と共に占有面積は多少大きくなり、膜が若干膨張していることがわかる。アルキル基一本の占有面積は約0.2 nm^2/分子であることから考えても若干膨張していることは明らかである。なお2 mol%において占有面積が大きくでているがこれはOCの割合が少ないため測定誤差が大きかったためと考えられる。J-OCのπ－A曲線は、0.9 nm^2/分子から表面圧が上昇し、膨張膜状態のまま約35 mN/mでほぼ一定になり、さらに圧縮することにより再び方面圧が上昇する。この単分子膜はJ会合体を形成させることが目的であるため、いくつかの表面圧において累積を行いJ会合体の形成を見た結果、35 mN/mで累積した試料がJ会合体の形成が多かったため累積は表面圧35 mN/mで行った。

次にTCのπ－A曲線（図2.6）においてはOCとは異なり濃度が増加しても膜が膨張することはなく、安定した凝縮膜を形成している。従って、TCもOC同様25 mN/mの表面圧で累積を行った。また、OCと同様にTCの25 mN/mにおける分子占有面積を求めるといずれの濃度においても0.395 nm^2/分子となり、凝縮膜を

形成していることが示されている。TC に関しては Kuhnら[1]が極限分子占有面積を求めており、彼らが示した 0.40 nm^2/分子という値と今回求めた値はよく一致している。またＪ会合体を形成させるため TC と HD を 1：1 で混合したもののπ－A 曲線は、0.55 nm^2/分子から表面圧が上昇し膨張膜を形成するが、表面圧が 30 mN/m を越えるとほぼ凝縮膜となる。よって、TC のＪ会合体は35 mN/m で累積した。

次に OCC のπ－A 曲線（図2.7）においては、濃度の増加とともに膜が膨張していることがわかる。しかし OC とは異なり圧縮中に表面圧が上昇しない領域は見られない。OCC はマトリックスとして AA を用いた場合、相分離が起きることが知られているが、今回のマトリックスとして AA / MA を用いた場合においては相分離は見られなかった。また、OCC も他の色素同様 25 mN/m の表面圧で累積した。OCCの 25 mN/m における色素占有面積は 2, 10, 20, 30 mol% において各々 0.295, 0.325, 0.380, 0.481 nm^2/分子と求められた。よって OCC においては、濃度の増加と共に膜が少し膨張していることがわかる。

2．3．2　吸収スペクトル

作製した試料の $S_0 \rightarrow S_1$ 領域における吸収スペクトルを測定した。OC, TC, OCC の吸収スペクトルを各々図2.8、2.9、2.10に示す。OC の吸収スペクトルにおいて、2 mol% では 26000 cm^{-1} および 27200 cm^{-1} に２つの吸収ピークが存在する。この２つのピークは色素濃度が増加しても大きくはシフトしない。30 mol% では 26000 cm^{-1} のピークが 25800 cm^{-1} にシフトする程度である。またこの２つの吸収帯の相対強度は、20 mol% までは高波数側の吸収帯が増加するが、30 mol% では減少している。よって 30 mol% においては20 mol% 以下の場合とは異なった種が存在していることが予想される。Yamazakiら[5]はこの OC の LB 膜を作製し、その吸収スペクトル、蛍光スペクトルおよび時間分解蛍光スペクトルを測定し、3 mol% 以上

の濃度においてOCのダイマーが形成され、それ以下の濃度ではモノマーのみで存在していると報告している。J-OCのスペクトルにおいては他の吸収スペクトルには観られない比較的鋭い吸収帯が24700 cm^{-1}付近に観られる。この吸収はKuhn[6]らによりOCのJ会合体と帰属されている。また、J会合体の吸収とともに30 mol%と同様の吸収がある。これはJ-OC中にはJ会合体と共に30 mol%と同様の種が含まれていることを示している。

TCの吸収スペクトル（図2.9）においては、2 mol%では23100 cm^{-1}および24400 cm^{-1}に2つの吸収帯が現れている。これらのピーク波数は濃度が増加しても殆ど変化しないが、24400cm^{-1}付近の吸収帯は濃度の増加と共に大きくなる。よって濃度の増加と共に低濃度の場合とは異なる種が生成していることがわかる。またJ-TCにおいては上記の2つの吸収帯と共に22200 cm^{-1}付近にショルダーが現れる。このショルダーはTCのJ会合体と帰属され、今回作製した試料においてはその生成量が少なかったためショルダーとして現れたと考えられる。

OCCの吸収スペクトル（図2.10）においては、2 mol%では20500 cm^{-1}および21500 cm^{-1}に2つの吸収帯が存在する。20500 cm^{-1}の吸収帯は濃度の増加と共に赤方シフトし、30 mol%では20000 cm^{-1}となった。また21500 cm^{-1}の吸収帯は濃度が増加しても殆どシフトせずその強度が増加する。また、20 mol%では22200 cm^{-1}にショルダーが現れ、30 mol%ではそのショルダーが減少している。これらの結果よりOCCでは低濃度領域で観られる種、20 mol%付近で見られる種およびさらに高濃度で観られる種の少なくとも3つの種が存在すると考えられる。

2．3．3　電場変調吸収スペクトル

一般に有機色素分子に電場を印加するとその吸収スペクトルがシフトする。この現象は通常、エレクトロクロミズムと呼ばれ、電場の下で分子の電子状態エネルギー準位が変化する現象、いわゆるStark効果[8]に密接に関係している。一般に電子状態

間の遷移エネルギーにおけるStarkシフト（ΔE）は電界強度をF_zとすると次のように表すことができる：

$$\Delta E = -\Delta\mu_z F_z - \frac{\Delta\alpha_{zz} F_z^{\,2}}{2} \qquad (2.3)$$

ただし

$$\Delta\mu_z = \mu_z^{\,*} - \mu_z$$
$$\Delta\alpha_{zz} = \alpha_{zz}^{\,*} - \alpha_{zz} \qquad (2.4)$$

ここで、μ_zおよびα_{zz}は基底状態における電気双極子モーメントおよび分極率のz軸方向成分であり、$\mu_z^{\,*}$及び$\alpha_{zz}^{\,*}$は励起状態におけるそれぞれの量である。外部電場による吸収スペクトルの変化として、ここではある遷移エネルギーEにおける吸光度Aの変化として考える。外部電場による吸光度の変化を摂動とみなすとき、励起エネルギーEにおける電場Fz存在下の吸光度 $A(E,F_z)$ は次のように展開することができる：

$$A(E,F_z) = A(E,0) + \frac{dA(E,F_z)}{dF_z} F_z + \frac{1}{2}\frac{d^2A(E,F_z)}{dF_z^{\,2}} F_z^{\,2} + \cdots\cdots \qquad (2.5)$$

また、

$$\frac{d}{dF_z} = \frac{d}{dE}\frac{dE}{dF_z}$$
$$\frac{d^2}{dF_z^{\,2}} = \frac{d^2}{dE^2}\left(\frac{dE}{dF_z}\right)^2 + \frac{d}{dE}\left(\frac{d^2E}{dF_z^{\,2}}\right) \qquad (2.6)$$

であり、さらに定義より、

$$\frac{dE}{dF_z} = -\Delta\mu_z$$
$$\frac{d^2E}{dF_z^2} = -\Delta\alpha_{zz} \qquad (2.7)$$

であるから、（2.5）において3次以降を無視すると、

$$A(E,F_z) = A(E,0) - \frac{dA}{dE}\Delta\mu_z F_z + \frac{1}{2}\left[\frac{d^2A}{dE^2}\Delta\mu_z^2 - \frac{dA}{dE}\Delta\alpha_{zz}\right]F_z^2 \qquad (2.8)$$

ここで、実際の測定で直接求める量は、吸光度の変化(ΔA)ではなく透過光強度(Ｉ)および透過光強度の変化（ΔI）であり、これを ΔA に変換している。透過率の変化が充分小さい場合、すなわち ΔI(E) / I(E) ‹‹ 1であれば、試料に入射する光の強度を I_0、電場を印加しない場合の透過光強度をI、電場を印加した場合の透過光強度をI+ΔIとすると、吸光度と透過光強度の関係は、

$$A_{(F_z=0)} = \log\frac{I_0}{I}, \quad A_{(F_z)} = \log\frac{I_0}{I+\Delta I} \qquad (2.9)$$

であり、吸光度の電場による変化は、

$$\begin{aligned} -\Delta A &= A(0) - A(F_Z) \\ &= \log\left(\frac{I_0}{I}\right) - \log\left(\frac{I_0}{I+\Delta I}\right) \\ &= \log\left(\frac{I+\Delta I}{I}\right) \\ &= \log\left(1+\frac{\Delta I}{I}\right) \\ &= \ln\left(1+\frac{\Delta I}{I}\right)\log e \end{aligned} \qquad (2.10)$$

となる。ここで、

$$\ln(1+x)=x-\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{3}-\frac{x^4}{4}+\cdots \qquad (2.11)$$

であり、$x \ll 1$ の場合、2次以降は無視して、

$$\ln(1+x)\simeq x \qquad (2.12)$$

となる。よって、

$$\Delta A=-\frac{\Delta I}{I}\log e \qquad (2.13)$$

となる。さらに実際には観測値 $\Delta I / I$ は電極間における光の内部多重反射による影の補正が必要となり[1)]、$\Delta A(E,F_z)$ は、観測値を用いて、

$$\Delta A(E,F_z)=-\frac{\Delta I}{I}\log e \times p \qquad (2.14)$$

となる。ここで p はアルミニウム電極間での多重反射による補正項である。補正項は多重反射による吸光度の増加より決定することができるが、今回は同じ条件で作製しかつアルミニウム電極を蒸着していない試料との吸光度の違いより補正項を求めた。また、測定においてロックインアンプを用いているため、式（2.8）における吸光度変化の電場に対して1次の成分と2次の成分が分離して検出される。よって電場に対して1次の吸光度変化より$\Delta\mu_z$、電場に対して2次の成分より $\Delta\alpha$ を求めることができる。

図2.11, 2.12, 2.13 にOC, TC, OCC LB 膜の一次の電場変調スペクトルを、吸収スペクトル及びその一次微分スペクトルと合わせて各々示す。OC の一次の電場変

調スペクトル（図2.11）において、ΔA のスペクトルと吸収スペクトルの一次微分の相似形をしている。このことは吸収スペクトルの電場効果は主に一次のStark シフトに起因していることを示している。さらに 30 mol% においては ΔA のスペクトルが他の場合と反対方向に現れている。これは 30 mo l% の Stark シフトが他のものと反対方向を向いていることを意味している。図2.3に示した電場方向において、外部電場は 30 mol% の吸収スペクトルに長波長（低波数）シフトを誘起し、他の試料においては短波長（高波数）シフトを誘起する。これらの結果は、図2.3に示した電場方向に沿って、30 mol% では$\Delta\mu_z$は増加しているのに対し、10 mol%, 20 mol%, J会合体においては $\Delta\mu_z$は減少していることを示している。LB膜中における OC のS_1への励起に伴う$\Delta\mu_z$の大きさは、図2.11に示した実験結果に式（2.8）を適用することにより見積もることができる。

実際の計算においては、観測した ΔA の最も大きいピークと一次微分スペクトルを対応させた。2 mol% から 30 mol% においては観測した吸収スペクトルの一次微分をそのまま dA/dE として使用したが、J-OC においては、観測した吸収スペクトルがJ会合体と 30 mol% にみられる種の混合したものになっているため、J-OC の吸収スペクトルから 30 mol% のスペクトルを差し引いてJ会合体のみの吸収スペクトルを抽出し、その一次微分を dA / dEとして使用した。J-OC においてはJ会合体とその他のスペクトルの強度比は実験条件に非常に敏感である。但し上記の操作をすることによりJ会合体と他のスペクトルの強度比の異なる試料においてもJ会合体においては同様の$\Delta\mu_z$の大きさの結果が得られた。一次の Stark シフトより得られた$\Delta\mu_z$の大きさ及びその方向を表2.1に示す。方向の反転に加え$\Delta\mu_z$の大きさは、30 mol% （ 0.21 D ）では10 mol% や20 mol% （ 0.05～0.06 D ）に比較して非常に大きい。表2.1に示したように、J会合体の$\Delta\mu_z$の大きさは、方向は反対であるが、ほぼ 30 mol% の大きさと等しい。

図2.11に示した ΔA の一次の電場変調スペクトルを詳細に見ると、30 mol% 以外

は吸収の一次微分とは一致していない。例えば 10 mol% 及び 20 mol% の ΔA のピークは 25700 cm^{-1} で、一次微分のスペクトルのピークと比較して、約 300 cm^{-1} 低波数シフトしている。さらに、10 mol%, 20 mol% および J-OC の ΔA スペクトルでは一次微分スペクトルには観られない小さなくぼみがの高波数側に見られる。この高波数側に見られるくぼみは、反対方向の $\Delta\mu_z$ を持つ種がこれらの試料の主となる種の高波数側に存在していることを示している。これらの小さな成分は 30 mol% の主成分に相当する種が寄与していると思われる。 30 mol% においては ΔA が一次微分スペクトルと殆ど同じ形をしているという事実より、この試料においては単一種のみの存在が示唆される。Yamazakiらの報告[5] によると、ピコ秒時間分解蛍光測定の結果より LB 膜中において OC 濃度が 3 mol% 以上ではダイマーの存在が優位を占めていることが示唆されている。本研究においては、OC は LB 膜中において 10 mol% 以上の濃度領域で吸収スペクトルでは明確には区別できない、少なくとも 2 種類以上の完全に電気的性質の異なる種が存在するという結果が得られた。ここで 2 mol%, 10 mol%, 20 mol% で優位に観られる種をモノマー、30 mol% で優位に観られる種をダイマーと帰属する。後者の種は10 mol%, 20 mol% および J-OC においても少量存在していることがわかった。

LB膜中において OC 分子の配向が突然変化することは非常に考えにくい。図2.5に示したπ－A 曲線においても 2 mol% から30 mol% まで凝縮膜を形成し、OC 分子が反転している挙動はみられない。OC の安定型は平面構造であり、基板平面に対し分子平面はその短軸を垂直に、また分子長軸はほぼ並行にして存在していると考えられる。ただし実際には分子長軸がやや傾いており、基板に対して約 10 ～ 15 度傾いている[9]。電場の方向は z 軸方向であり、どの試料においても OC の面内短軸の方向とほぼ一致している。よって今回の測定結果より 2 mol% ～ 20 mol% で優位を占めているモノマーの電気双極子モーメントは S_1 への励起において面内短軸方向に対し0.05～0.06 D 減少し、また 30 mol% に優位を占めているダイマーにおいては

0.21 D増加することがわかる。J会合体においてはモノマーと同様に減少し、その大きさはほぼダイマーのものと等しい。今回求めたJ会合体の $\Delta\mu$ は、Buecherら[6]の求めた値と実験誤差範囲内で一致している。以上の結果よりOCはLB膜中において電気的性質の異なる3つの種、モノマー、ダイマー、J会合体が存在することがわかった。

次に、TCの一次の電場変調吸収スペクトル（図2.12）においては、10 mol%において ΔA のスペクトルの形と吸収スペクトルの一次微分の形がよく一致している。濃度が20 mol%に増加すると、24200 cm^{-1} 付近のピークが増加し、吸収の一次微分の形からずれてくる。これは22700 cm^{-1} 付近にピークを持つ成分と24200 cm^{-1} にピークを持つ成分では $\Delta\mu$ の大きさが異なることを示している。この24200 cm^{-1} 付近にピークを持つ成分はTCの濃度の増加と共に大きくなることから、TCのダイマー成分であると帰属できる。また、22700 cm^{-1} 付近にピークを持つ成分はTCのモノマー成分であると帰属できる。これらの成分はOCの場合とは異なり、S_1 励起に伴う $\Delta\mu$ の方向はいずれも同一方向を向いている。すなわち、図2.4に示した電場方向におけるTCのStarkシフトはいずれも同一方向を向いていることになる。よって外部電場はTCの吸収スペクトルに短波長（高波数）シフトを誘起することになる。J-TCにおいては吸収スペクトル（図2.9）で明らかな様に、J会合体と他の種とが混在し、J会合体の生成量は比較的少ない。J-TCの一次の電場変調吸収スペクトルは20 mol%と同様のスペクトルに併せて21700 cm^{-1} 付近にJ会合体と考えられるピークを示す。またこのスペクトルも吸収の一次微分スペクトルと形が異なる。よってJ会合体と他の種の $\Delta\mu$ は方向は同じであるが大きさが異なることがわかる。ここでOCの場合と同様に式（2.8）を用いて $\Delta\mu$ の大きさを求めた。実際、OCと同様 ΔA のピークと吸収の一次微分スペクトルを対応させた。その結果を表2.2に示す。20 mol%においてモノマーの $\Delta\mu$ は他の $\Delta\mu$ より大きくなっている。吸収スペクトルの一次微分および ΔA を注意深く検討すると、20 mol%におけるモノ

マー成分に相当するピークの幅が他のものと比較してブロードになっている。この様な現象は、OCにおいては見られなかった。これは TC の 20 mol% において少量ではあるが J 会合体が形成しているためと考えられる。すなわち J 会合体の $\Delta\mu$ は他のものと比較して大きく、それが加わったため 20 mol% の $\Delta\mu$ が大きく見積もられたものと考えられる。以上より TC においても OC の場合と同様、LB 膜中において電気的性質の異なる 3 つの種、モノマー、ダイマー、J会合体が存在することがわかった。

OCC の一次の電場変調スペクトル（図 2.13）において、2 mol% では ΔA が OC 2 mol%, TC 2 mol% 同様吸収スペクトルの一次微分と相似の形をしている。10 mol%, 20 mol% においては 21300 cm^{-1} 付近のピーク強度が増加し、吸収スペクトルの一次微分の形からずれてくる。これは TC 同様、濃度の増加と共に 2 mol% に見られる種とは異なった種が形成してきていることを示している。すなわち濃度の増加と共に $\Delta\mu$ が 2 mol% の場合より大きな値を示す種が形成することがわかった。さらに濃度が増加すると（ 30 mol% ）、2 mol% に見られる19800 cm^{-1} 付近のピーク強度が極端に小さくなり、また21100 cm^{-1} 付近のピークも小さくなる。これは 20 mol% のスペクトルとも大きく異なり、30 mol% ではさらに別の種が形成されたものと考えられる。この様な傾向は図 2.10に示した吸収スペクトルからも観測され、20 mol% で見られた 22700 cm^{-1} 付近に観測された吸収の肩が 30 mol% では殆ど消滅している。よって、30 mol% には 20 mol% の場合とは明らかに異なった種が存在すると考えられる。よってここで他の色素同様に、2 mol% で優位を占めている種をモノマー、20 mol% で優位を占めている種をダイマー、30 mol% で優位を占めている種を高次会合体と帰属する。尚、今回の実験においては OCC の J 会合体形成は観測されなかった。OCC に関しても他の色素同様、式（2.8）を用いて OCC の各濃度における $\Delta\mu$ の大きさを求めた。その結果を表2.3 に示す。これらの結果より、OCC は LB 膜中において電気的性質の異なる 3 つの種、モノマー、ダイマー、高次

会合体が存在することがわかった。

二次の電場変調スペクトルは、一般に式（2.5）の第2項に示されるように吸収スペクトルの二次微分と一次微分の和の形で表される。よってこの式を用いて測定した二次の電場変調スペクトルを解析することにより光励起に伴う $\Delta\alpha$ を求めることができる。OC の二次の電場変調スペクトルにおいては図2.14 に示すようにどの試料においても吸収の一次微分と相似の形をしている。これは二次の Stark シフトにおける $\Delta\mu$ の寄与が殆ど無視できるほど小さいことを示している（式（2.8））。このスペクトルは吸収スペクトルが二次の Stark 効果により長波長（低波数）シフトが誘起されていることを示し、S_0 から S_1 への励起の際、分極率が増加していることを示している。さらに、式（2.8）より $\Delta\alpha$ の値を見積もった。その結果を表2.1に示す。OC 30 mol% の $\Delta\alpha$ は 5.1（$4\pi\varepsilon_0$Å^3）となり、他の試料の約2倍の大きさである。J 会合体におけるこの 2.5 という値は Buecher らが示した値より小さい。この結果からも LB 膜中において3つの種が存在することがわかった。

TC、OCC の二次の電場変調スペクトルは、吸収スペクトルの一次微分形とは異なった形をしている。これは二次の電場変調スペクトルにおける $\Delta\alpha$ の寄与が小さいことを示している。その結果、今回の測定においては、TC および OCC の $\Delta\alpha$ を求めることはできなかった。

2．4　結　語

本研究において、LB膜中ではシアニン系色素は電気的性質の異なるいくつかの会合体を形成することがわかり、その光励起に伴う電気双極子モーメントの変化を求めることができた。すなわち OC においてはモノマーとダイマーでは光励起に伴う電気双極子モーメントの変化はその方向は反転しており、またその大きさは、ダイマーのにおいてモノマーの約4倍となった。またJ会合体においては方向はモノマーと同一方向でその大きさがモノマーの約3倍となることがわかった。また、TC や

OCC においてはモノマーおよびダイマーの光励起に伴う電気双極子モーメントの変化は方向はいづれも同一方向を向いていたが、ダイマーにおけるその大きさがモノマーに比較して TC、OCC いづれも約５倍となることがわかった。

参考文献

1) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher, in *Physical Method of Chemistry*, eds. by A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, Part IIIB, pp 577-702.

2) F. Kimura, J. Umemura and T. Takenaka , *Langmuir*, **2**, 96 (1986).

3) H. Nakahara, K. Fukuda, D. Moebius and H. Kuhn, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6144 (1986).

4) N. Tamai, T. Yamazaki and I. Yamazaki, *Can. J. Phys.*, **68**, 1013 (1990).

5) N. Tamai, H. Matsuo, T. Yamazaki and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6550 (1992).

6) H. Bücher and H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.*, **6**, 183, (1970).

7) S. Nishikawa, Y. Tokura, T. Toda and K. Iriyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**, L701 (1986).

8) W. Liptey, in *Excited States*, ed. by E. Lim (Academic Press, New York, (1974), pp 129-229.

9) N. Ohta, S. Matsunami, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Langmuir*, **10**, 3909 (1994).

電場変調吸光光度計制御プログラム

```
100 ' PROGRAM FOR SPECTROMETER
110 '
120 *DISPINIT
125 CLEAR
130 CONSOLE ,,0,1
140 WIDTH 80,25
150 CLS 3
160 SCREEN 3,0,0,1
170 '
180 *ADINIT
190 DIM CSQ%(7),COR%(7)
200 FQC%=&H1C
210 CHN%=4
220 DLN%=100
230 CSQ%(0)=0:CSQ%(1)=1:CSQ%(2)=2:CSQ%(3)=3
240 CSQ%(4)=4:CSQ%(5)=5:CSQ%(6)=6:CSQ%(7)=7
250 COR%(0)=2:COR%(1)=5:COR%(2)=3:COR%(3)=6
260 COR%(4)=1:COR%(5)=4:COR%(6)=6:COR%(7)=7
270 ADR%=&HC0
271 CHSEL%=ADR%
272 STCNV%=ADR%+2
273 FRQSEL%=ADR%+4
274 HBYTE%=ADR%
275 LBYTE%=ADR%+2
280 '
290 *MONINIT300 MADR%=&HD0
310 '
400 *GRAPHINIT
410 CONSOLE 0,25,0,1
420 SCREEN 3,,,1
430 WINDOW(0,0)-(10000,50000!)
440 VIEW(20,40)-(420,390),,6
450 LINE (0,10000)-(10000,10000),6
460 LINE (0,30000)-(10000,30000)
470 LINE (0,5000)-(10000,5000)
1000 *ABSOP
1010 CLS 1
1020 LOCATE 10,0:PRINT "AD ABSOPTION MEASUREMENT MODE"
1030 LOCATE 55,3:PRINT "SET PITCH  "
1040 LOCATE 55,5:PRINT "A = 1/8 nm  B = 1/4 nm "
1041 LOCATE 55,6:PRINT "C = 1/2 nm  D = 1 nm"
1050 LOCATE 55,7:INPUT "PITCH = ";A$
1060 IF A$="A" THEN PCH =1/8
1070 IF A$="B" THEN PCH =1/4
1080 IF A$="C" THEN PCH =1/2
1090 IF A$="D" THEN PCH =1
1100 LOCATE 55,9:INPUT "START WAVELEMGTH =";A$
1110 SNMSTA =VAL(A$)
1120 LOCATE 55,10:INPUT "MEASUREMENT WIDTH =";A$
1130 SPAN =VAL(A$)
```

```
1140 NKAI%=INT(SPAN /PCH)1150 SNMEND =SNMSTA +SPAN
1170 LOCATE 55,12:PRINT SNMSTA ;"nn - ";SNMEND;"nn"
1180 LOCATE 55,13:INPUT "OK ";A$
1190 SNM0 =0
1200 SNM1 =SNMSTA
1210 SNM2 =PCH *32
1220 SNM3 =0
1230 '
1240 DIM MDATA(CHN%,NKAI%)
1245 ON STOP GOSUB *MEND:STOP ON
1250 FOR J%=0 TO NKAI%
1260 GOSUB *SYMLT
1270 FOR JJ%=0 TO CHN%-1
1280 MDATA(JJ%,J%)=((DT(JJ%)/100)-2047)/4096*20  ':PRINT DT(JJ%)/100;
1290 NEXT
1300 MDATA(CHN%,J%)=SNMSTA+PCH *J% ':PRINT MDATA(CHN%,NKAI%)
1303 GOSUB *GWRITE
1305 GOSUB *MMOVE
1310 NEXT
1320 LOCATE 55,19: PRINT "MEASURE END "
1330 GOSUB *MEND
1340 GOTO 100
1350 '
1360 '
2000 *MEND
2005 STOP OFF2010 LOCATE 55,20:INPUT " SAVE  /N ";A$
2020 IF A$="N" THEN RETURN 100
2030 LOCATE 55,22:INPUT "FILENAME ";FFN$
2040 OPEN FFN$ FOR OUTPUT AS #1
2050 FOR J%=0 TO NKAI%
2060 FOR JJ%=0 TO CHN%-1
2070 PRINT #1,MDATA(JJ%,J%),
2080 NEXT
2090 PRINT #1,MDATA(CHN%,J%)
2100 NEXT
2110 CLOSE
2115 LOCATE 55,24:INPUT "OK";A$
2120 RETURN 100
2130 '
3000 *MMOVE
3010 SNM0=SNM0+(SNM2-INT(SNM2))
3020 K =INT(SNM0)
3030 IF K>=1 THEN SNM0=SNM0-K
3040 K=INT(SNM2+K)
3050 JMOT%=&H11
3060 FOR L%=0 TO K
3070 OUT MADR%,JMOT%
3080 FOR L1%=1 TO 100
3090 NEXT L1%
3100 NEXT L%
3110 SNM3=SNM3+K3120 RETURN
3130 '
5000 *SYMLT
```

```
5001 FOR I%=0 TO CHN%-1:DT(I%)=0:NEXT
5010 OUT FRQSEL%,FQC%
5030 OUT CHSEL%,CSQ%(0) OR &H10
5040 FOR I%=0 TO DLN%-1
5050   IF (INP(HBYTE%) AND &H40)<>0 THEN 5050
5060   IF (INP(HBYTE%) AND &H40)=0 THEN 5060
5070   DS%=INP(HBYTE%)
5080   IF (DS% AND &H80)=0 THEN 5070
5090   DT(0)=(DS% AND &HF)*256+INP(LBYTE%)+DT(0)
5100   FOR K%=1 TO CHN%-1
5110     OUT CHSEL%,CSQ%(K%) OR &H10
5120     OUT STCNV%,0
5130     DS%=INP(HBYTE%)
5140     IF (DS% AND &H80)=0 THEN 5140
5150     DT(K%)=(DS% AND &HF)*256 + INP(LBYTE%)+DT(K%)
5160   NEXT
5170 OUT CHSEL%,CSQ%(0) OR &H10
5180 NEXT
5190 OUT CHSEL%,CSQ%(0)
5200 RETURN
6000 *GWRITE
6010 IF J%=0 THEN *GW0 ELSE *GWN6020 '
6030 *GW0
6035 SAX=10000/NKAI%
6040 GWP(0)=(MDATA(0,0)*(-1))*400 +30000
6050 GWP(1)=(MDATA(1,0)*(-1))*2000 +30000
6060 GWP(2)=(MDATA(2,0)*(-1))*2000 +30000
6070 GWP(3)=(MDATA(3,0)*(-10000)+5000)
6080 RETURN
6090 '
6100 *GWN
6140 GWC(0)=(MDATA(0,J%)*(-1))*2000+30000
6150 GWC(1)=(MDATA(1,J%)*(-1))*2000 +30000
6160 GWC(2)=(MDATA(2,J%)*(-1))*2000 +30000
6170 GWC(3)= MDATA(3,J%)*(-5000)+5000
6180 '
6190 FOR G%=0 TO 3
6200 LINE ((J%-1)*SAX,GWP(G%))-(J%*SAX,GWC(G%)),COR%(G%)
6210 GWP(G%)=GWC(G%)
6215 NEXT
6220 RETURN
```

表2.1　ＬＢ膜中におけるオキサシアニンの$S_1 \leftarrow S_0$遷移に伴う
電気双極子モーメントと分極率の変化

LB膜試料	$\Delta \mu_z$ (D)	$\Delta \alpha_{zz}$ ($4\pi\varepsilon_0 Å^3$)
OC + AA/MA		
2 mol%	0.055 ± 0.020	
10 mol%	0.052 ± 0.010	2.5 ± 0.5
20 mol%	0.057 ± 0.010	2.4 ± 0.5
30 mol%	−0.21 ± 0.03	5.1 ± 0.4
OC + HD (J-OC)		
J会合体	0.19 ± 0.02	2.5 ± 0.3

表2.2　ＬＢ膜中におけるチアシアニンの$S_1 \leftarrow S_0$遷移に伴う
電気双極子モーメントの変化

LB膜試料	$\Delta \mu_z$(D)	
	ν_{obs}=22500 cm^{-1}	ν_{obs}=24100cm^{-1}
TC + AA/MA		
2 mol%	0.043 ± 0.010	
10 mol%	0.041 ± 0.010	0.080 ± 0.010
20 mol%	0.076 ± 0.010	0.19 ± 0.03
TC + HD (J-TC)		
J会合体	0.14 ± 0.02	

表2.3　ＬＢ膜中におけるオキサカルボシアニンの$S_1 \leftarrow S_0$遷移に伴う電気双極子モーメントの変化

LB膜試料	$\Delta \mu_z$(D)	
	ν_{obs}=19700 cm^{-1}	ν_{obs}=21200 cm^{-1}
OCC + AA/MA		
2 mol%	0.11 ± 0.02	
10 mol%	0.09 ± 0.02	0.44 ± 0.01
20 mol%	0.10 ± 0.02	0.49 ± 0.01
30 mol%	0.03 ± 0.02	0.23 ± 0.02

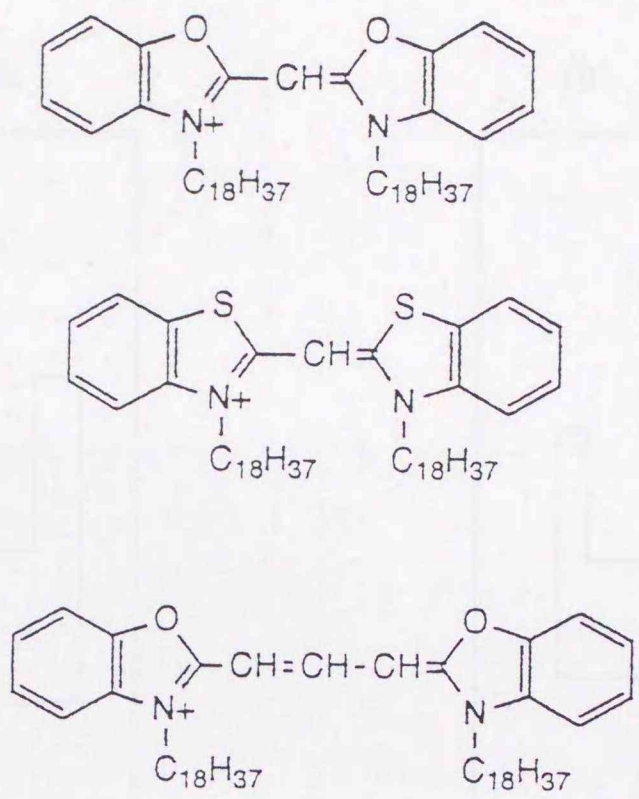


図２.１　使用した色素の構造. 上からオキサシアニン(OC)、チアシアニン(TC)、オキサカルボシアニン(OCC)。なお対イオン(ClO_4^-)は省略している。

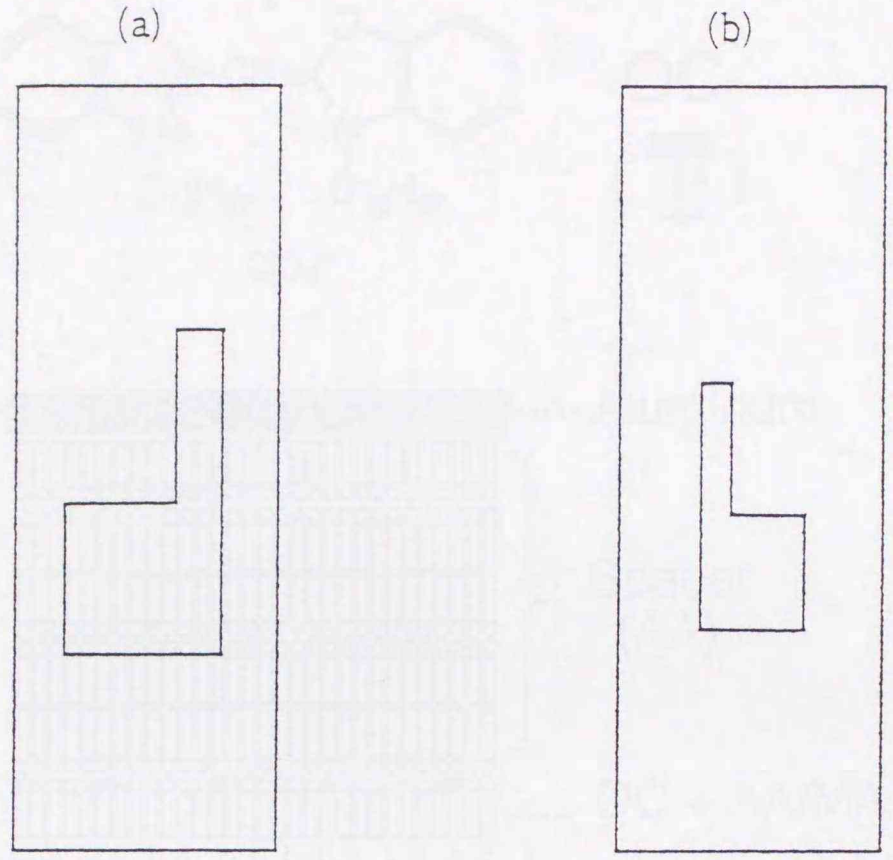


図２.２　アルミニウム電極蒸着用のマスクの構造。(a)：基板上に蒸着するためのマスク。(b)：ＬＢ膜上に蒸着するためのマスク。

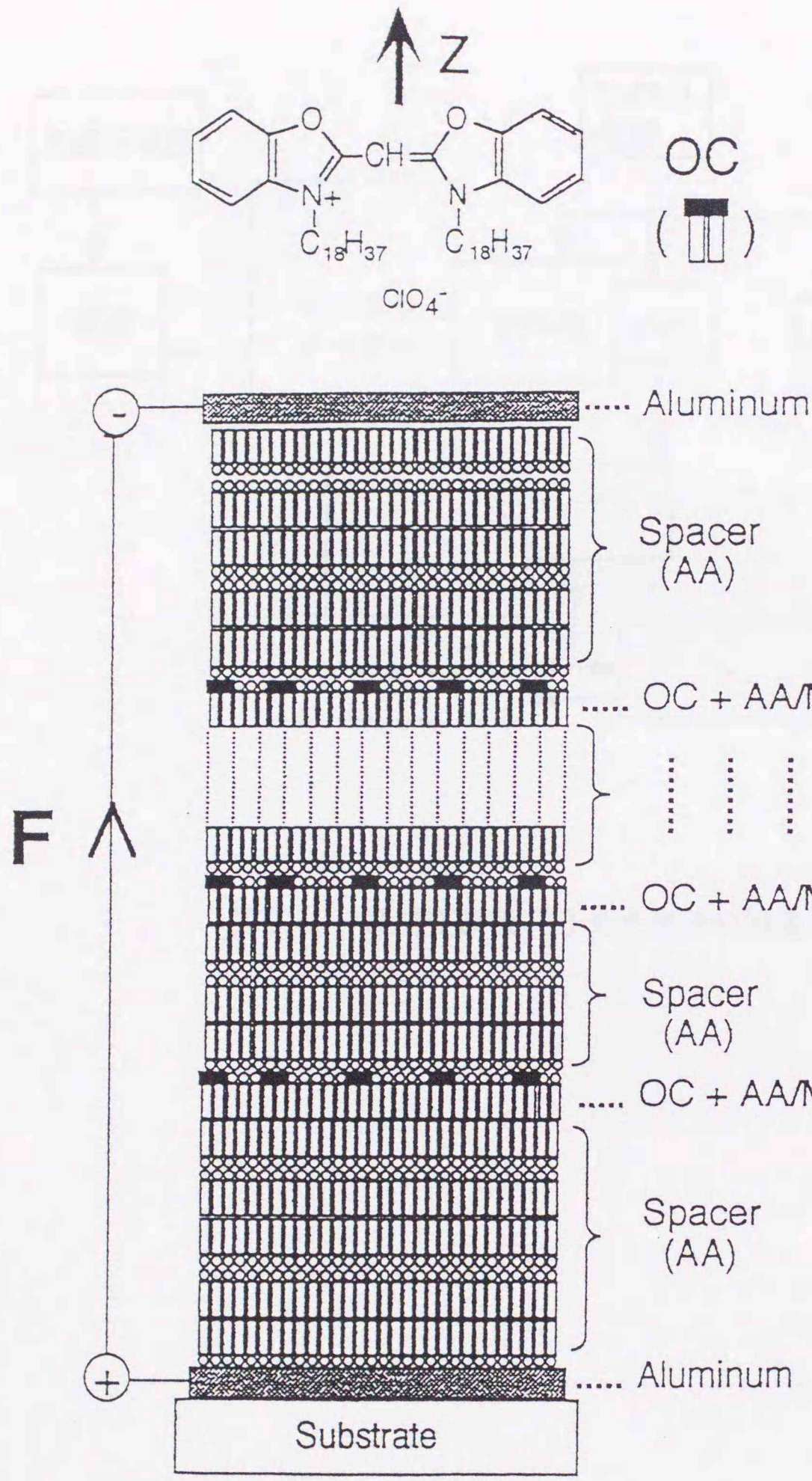


図2.3　作製したＬＢ膜の構造

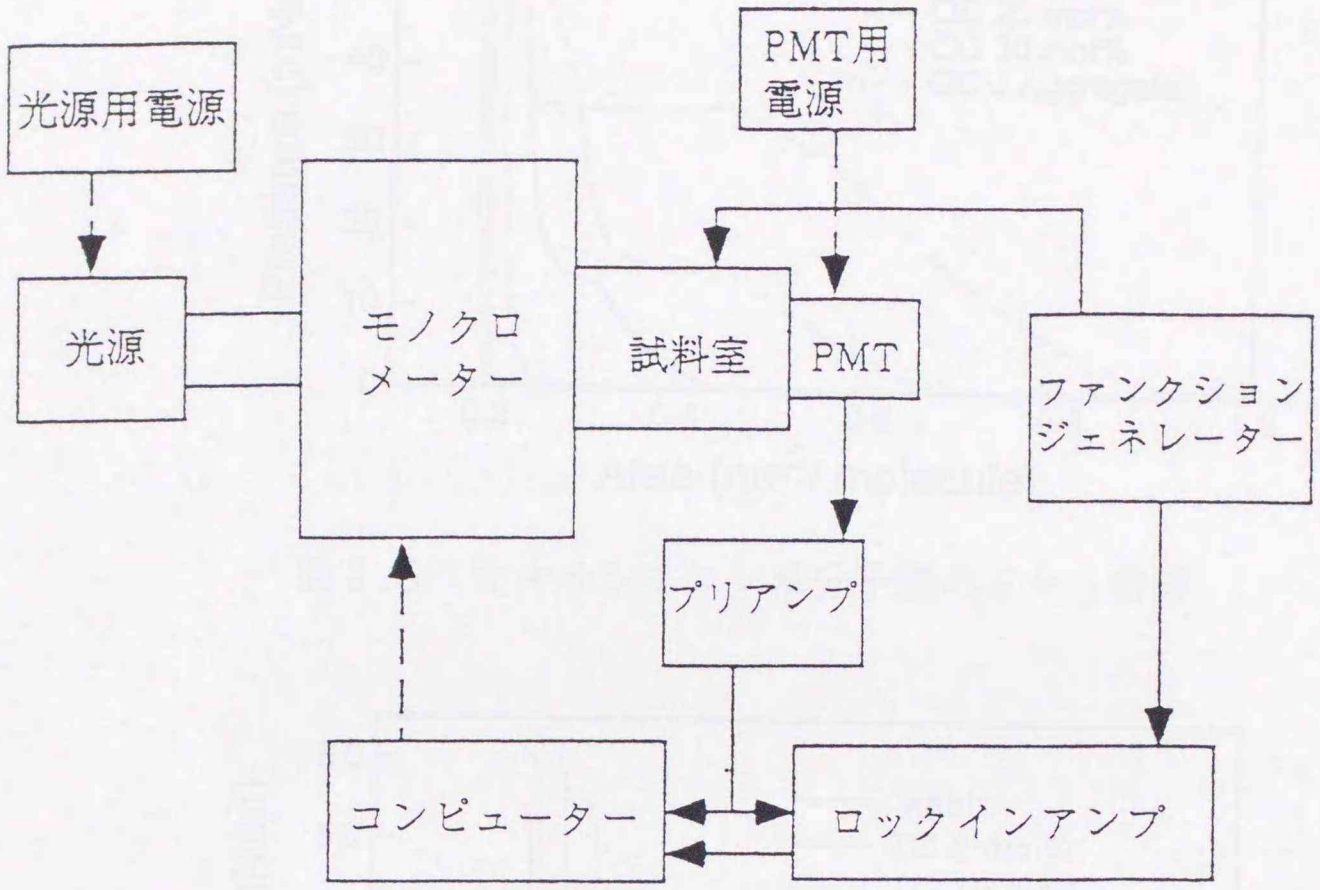


図２.４　電場変調吸収分光光度計の構造

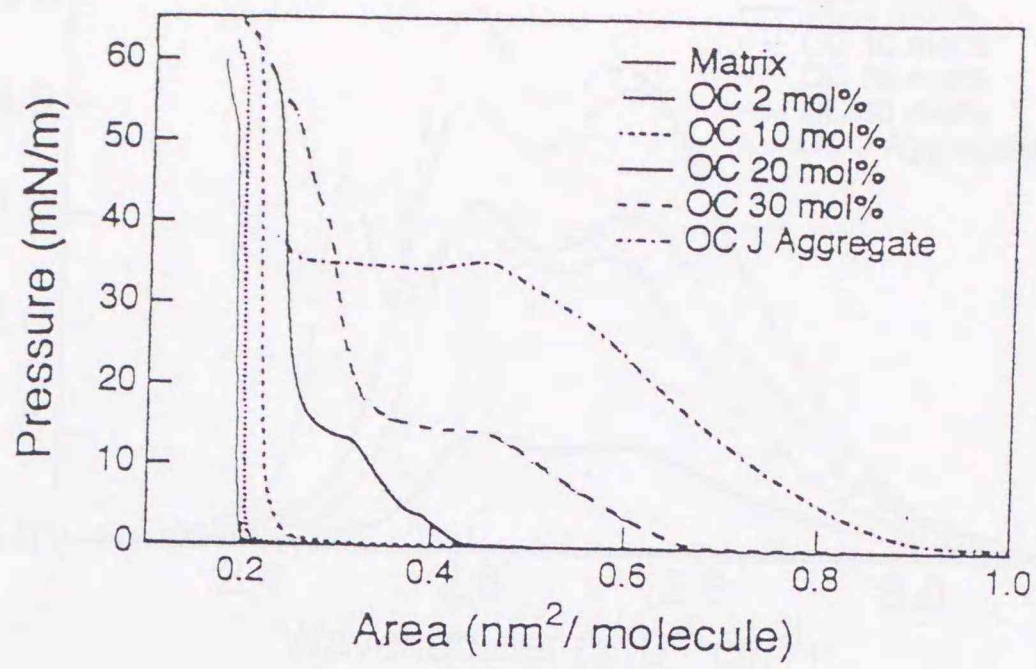


図2.5　オキサシアニン単分子膜のπ－A曲線

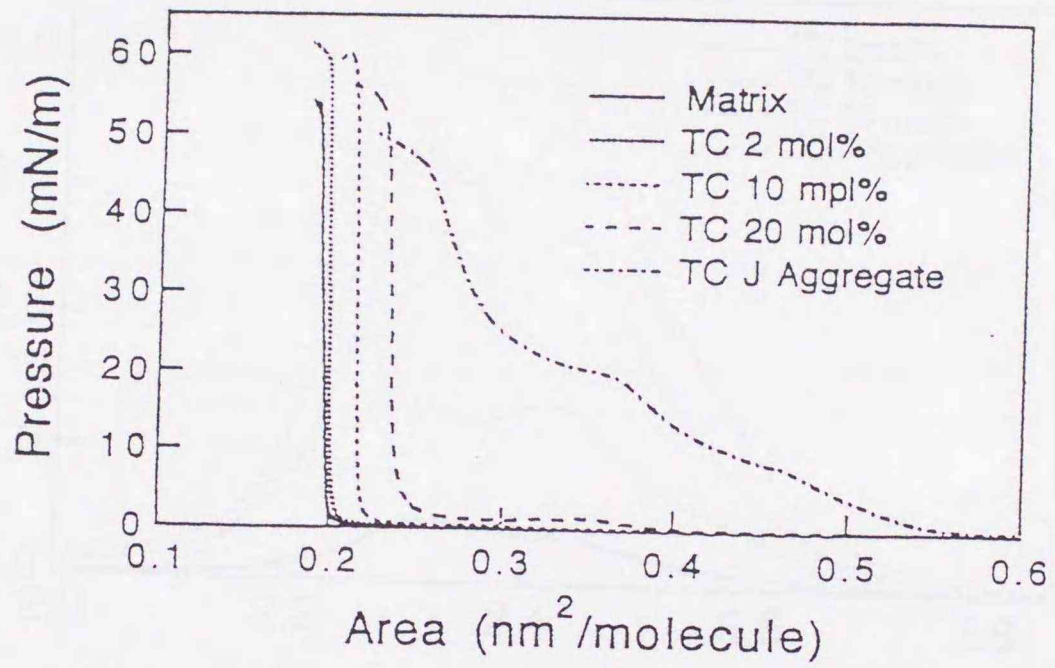


図2.6　チアシアニン単分子膜のπ－A曲線

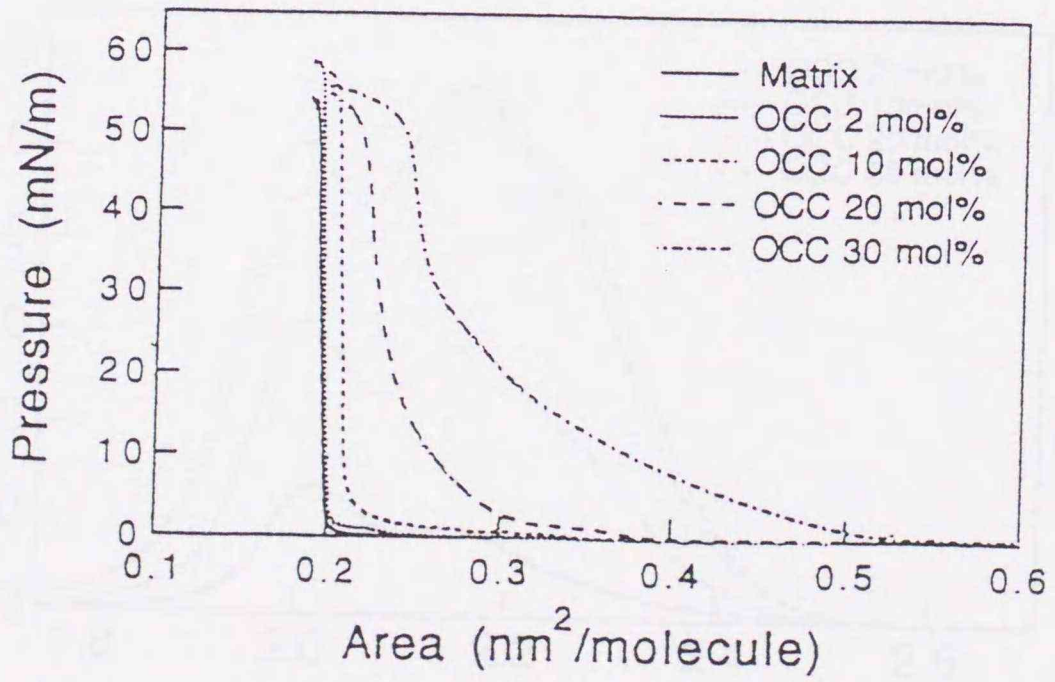


図2.7　オキサカルボシアニン単分子膜のπ－A曲線

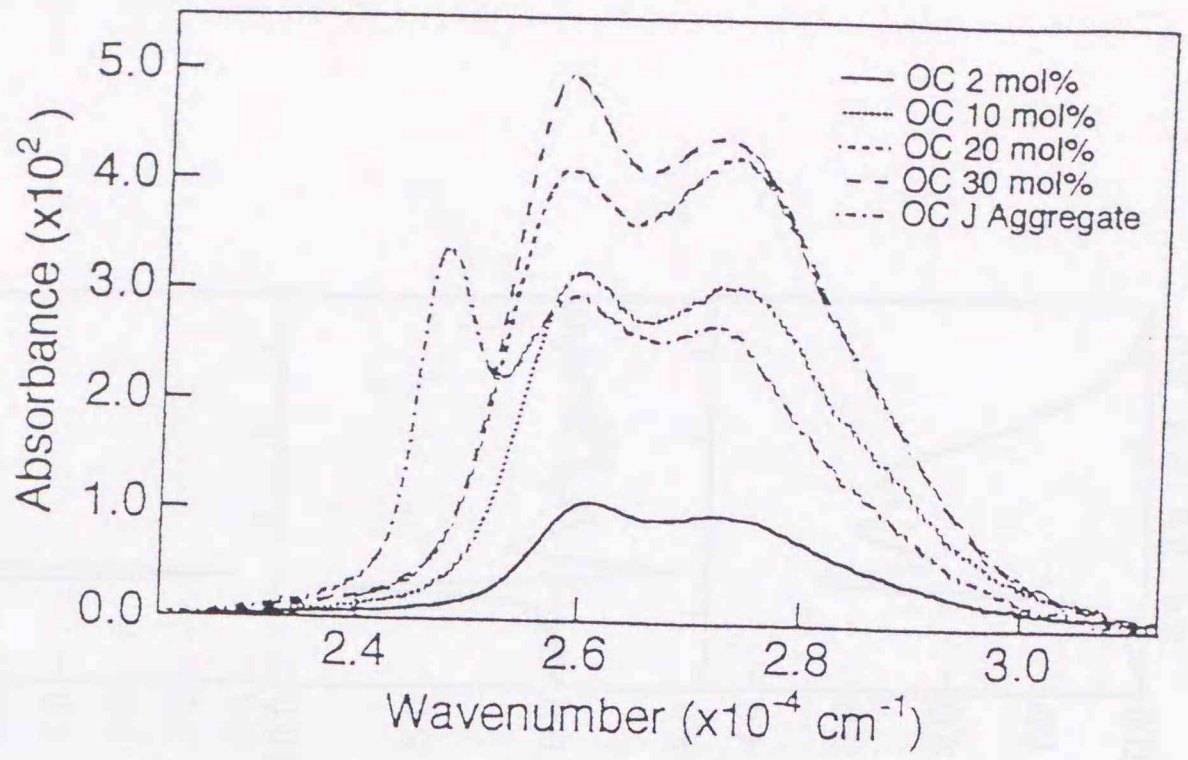


図２.８　オキサシアニンＬＢ膜の吸収スペクトル

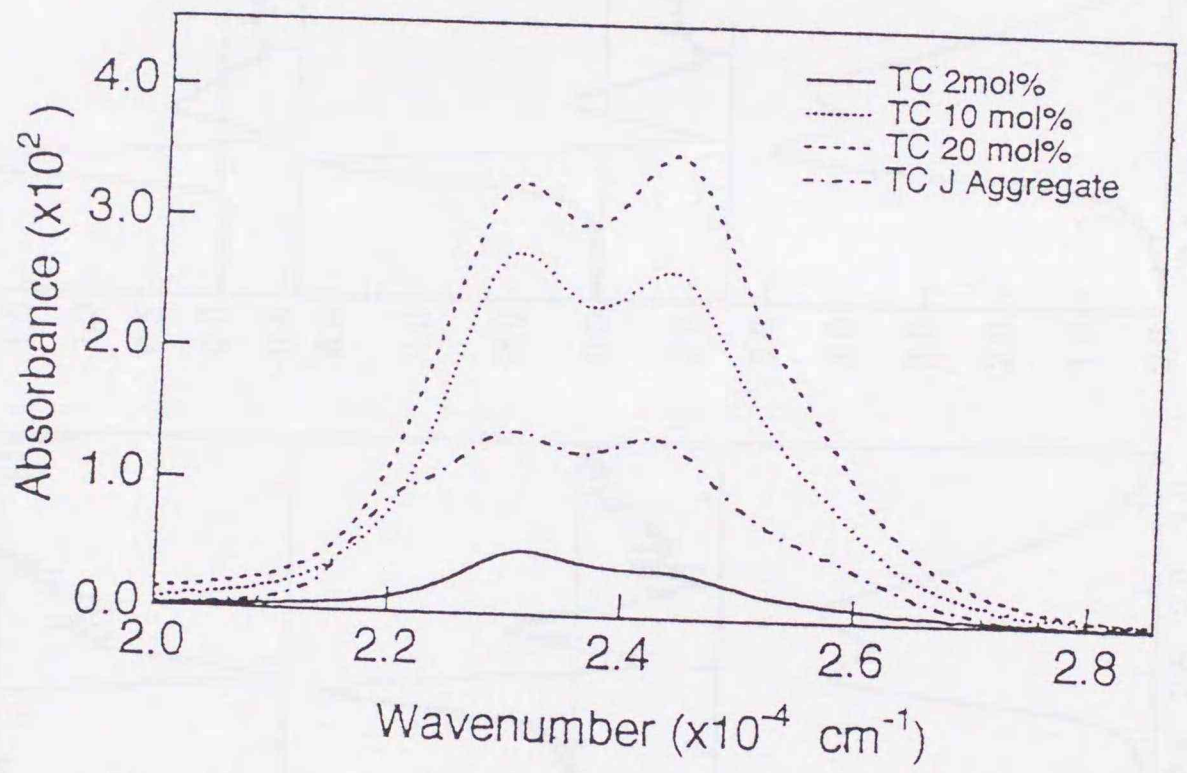


図２.９　チアシアニンＬＢ膜の吸収スペクトル

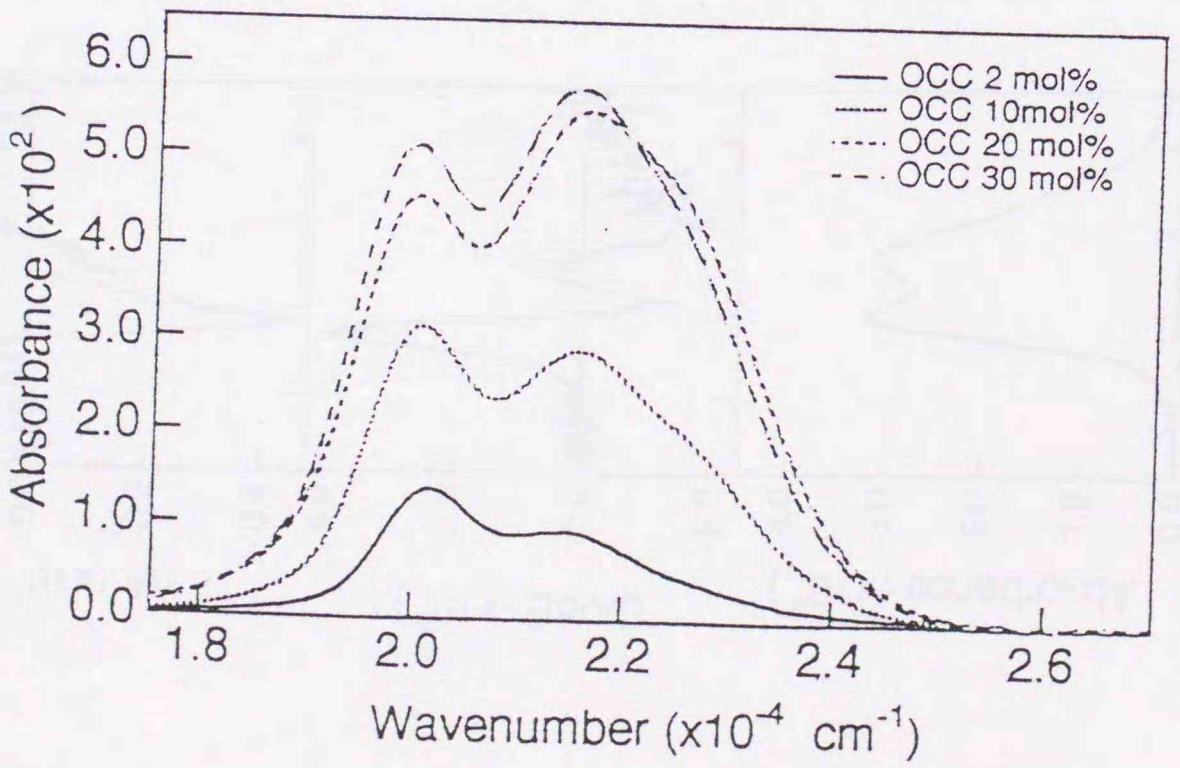


図２.１０　オキサカルボシアニンＬＢ膜の吸収スペクトル

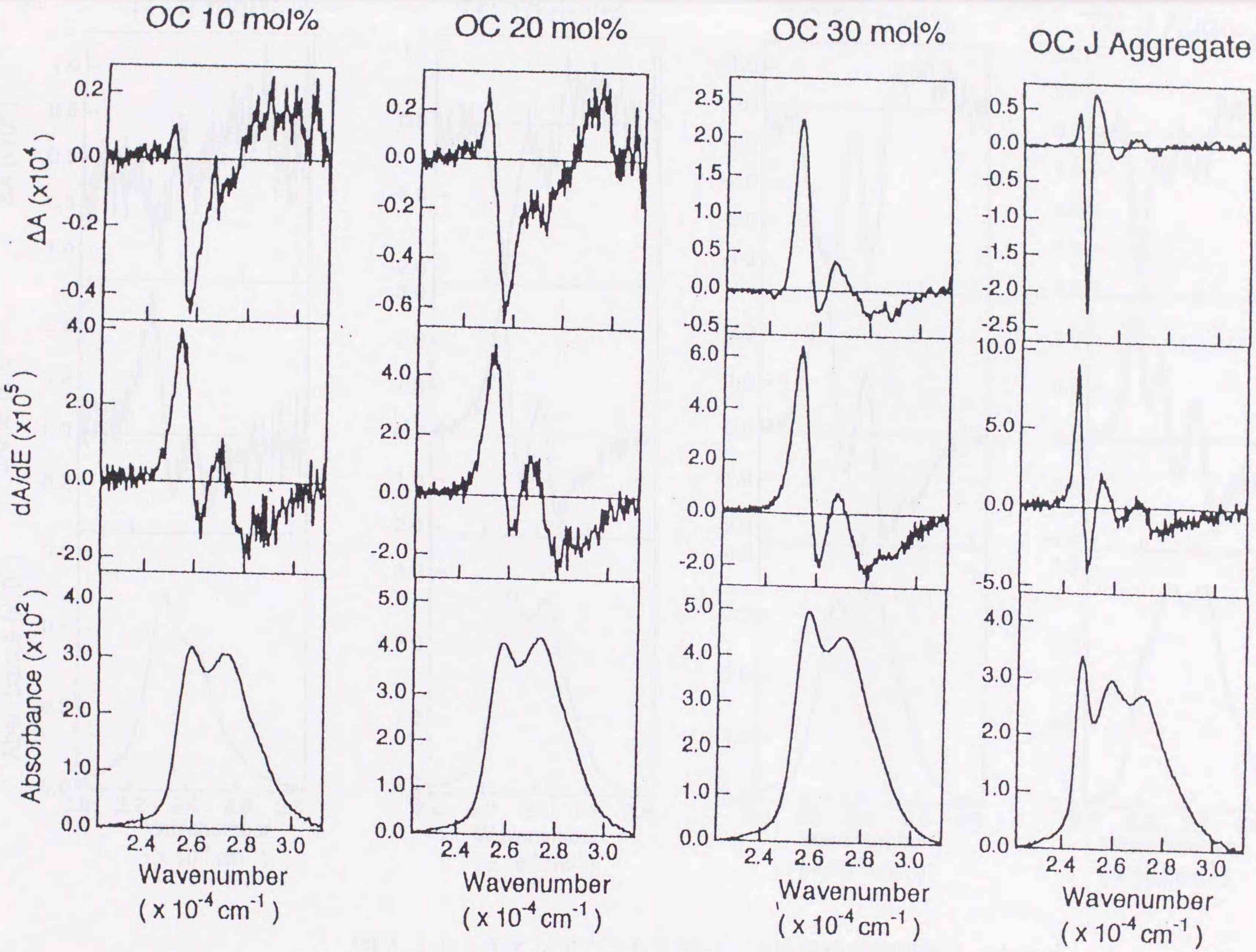


図２．１１　オキサシアニンＬＢ膜の一次の電場変調吸収スペクトル

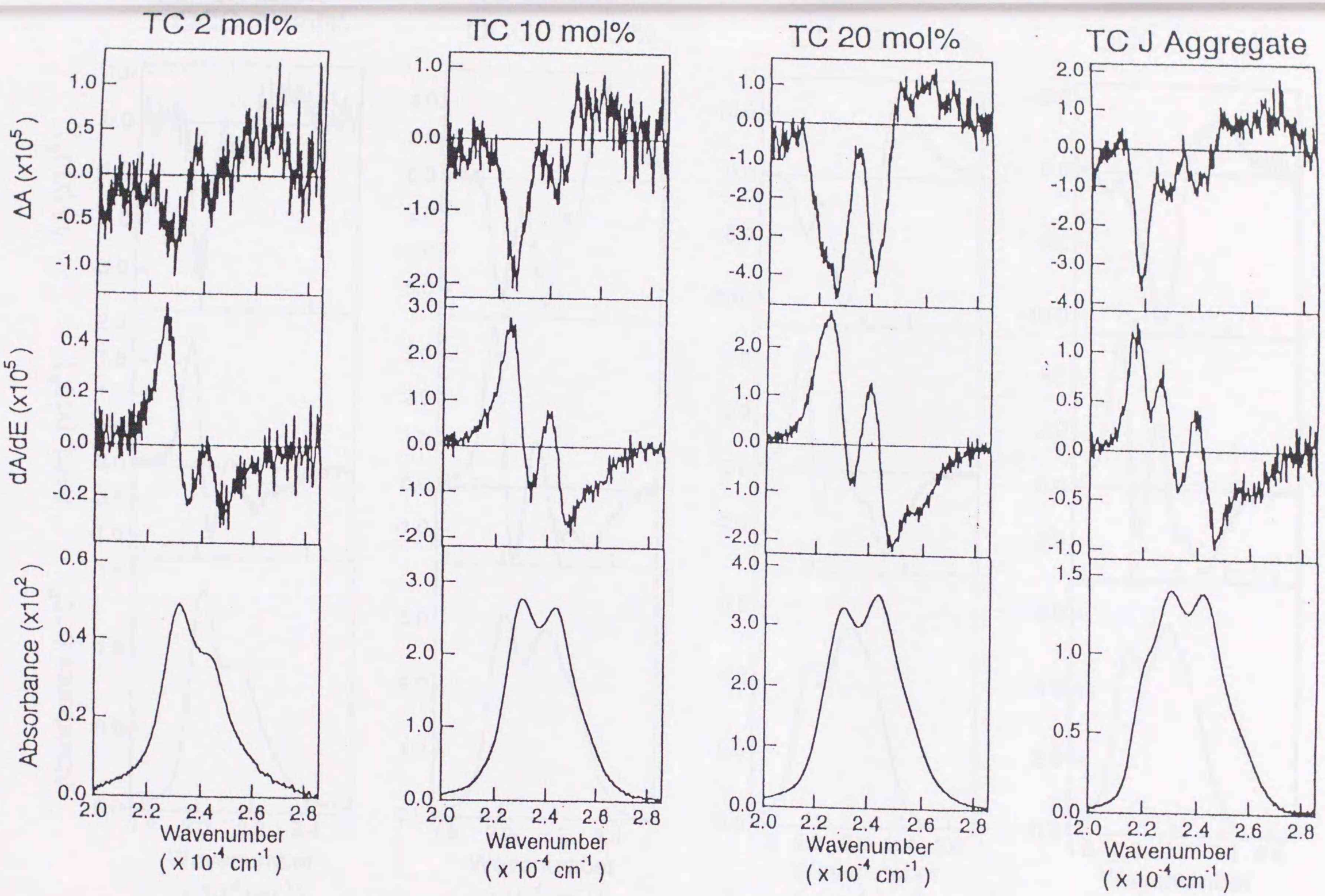


図２．１２　チアシアニンＬＢ膜の一次の電場変調吸収スペクトル

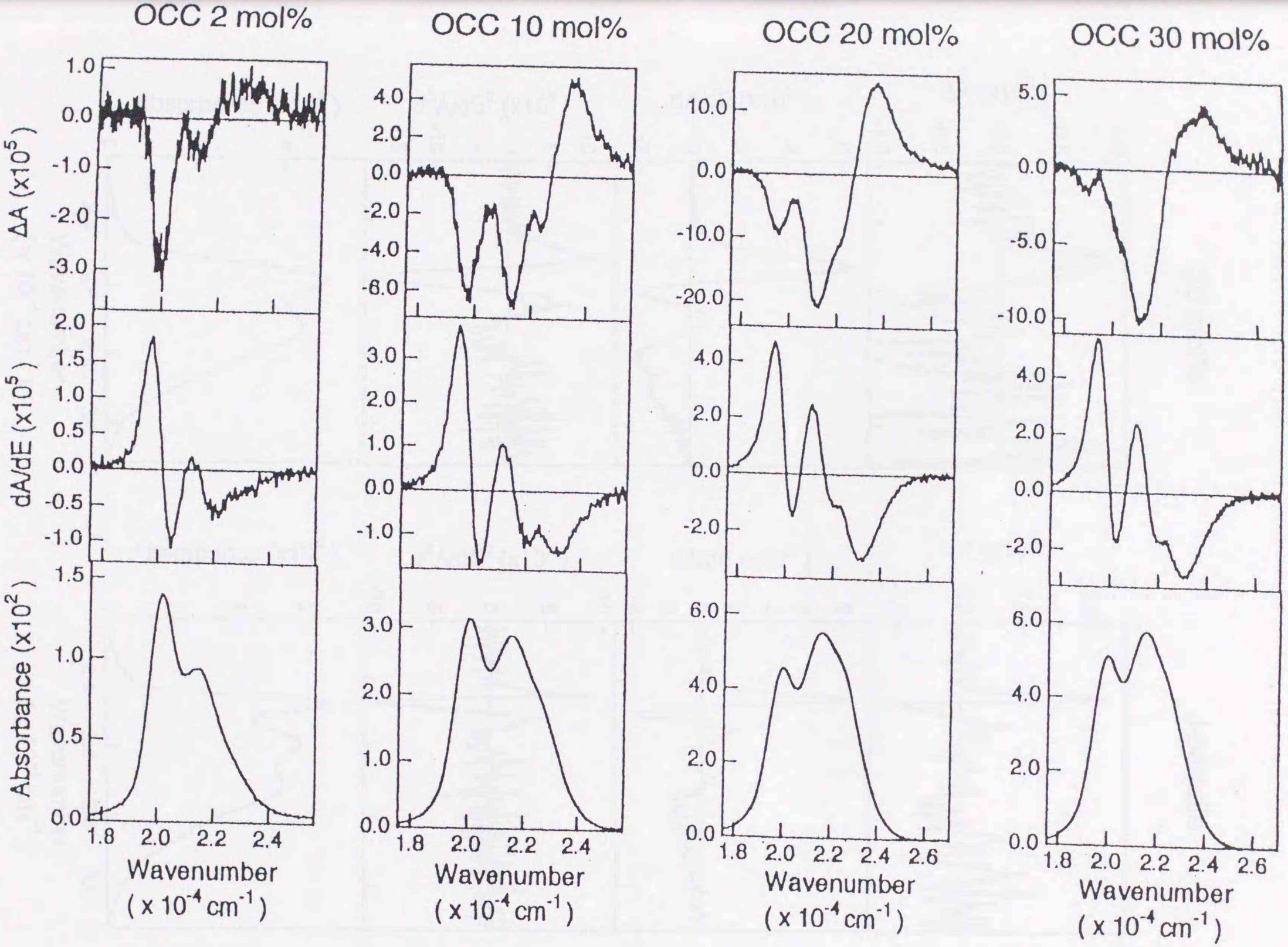


図2.13　オキサカルボシアニンＬＢ膜の一次の電場変調吸収スペクトル

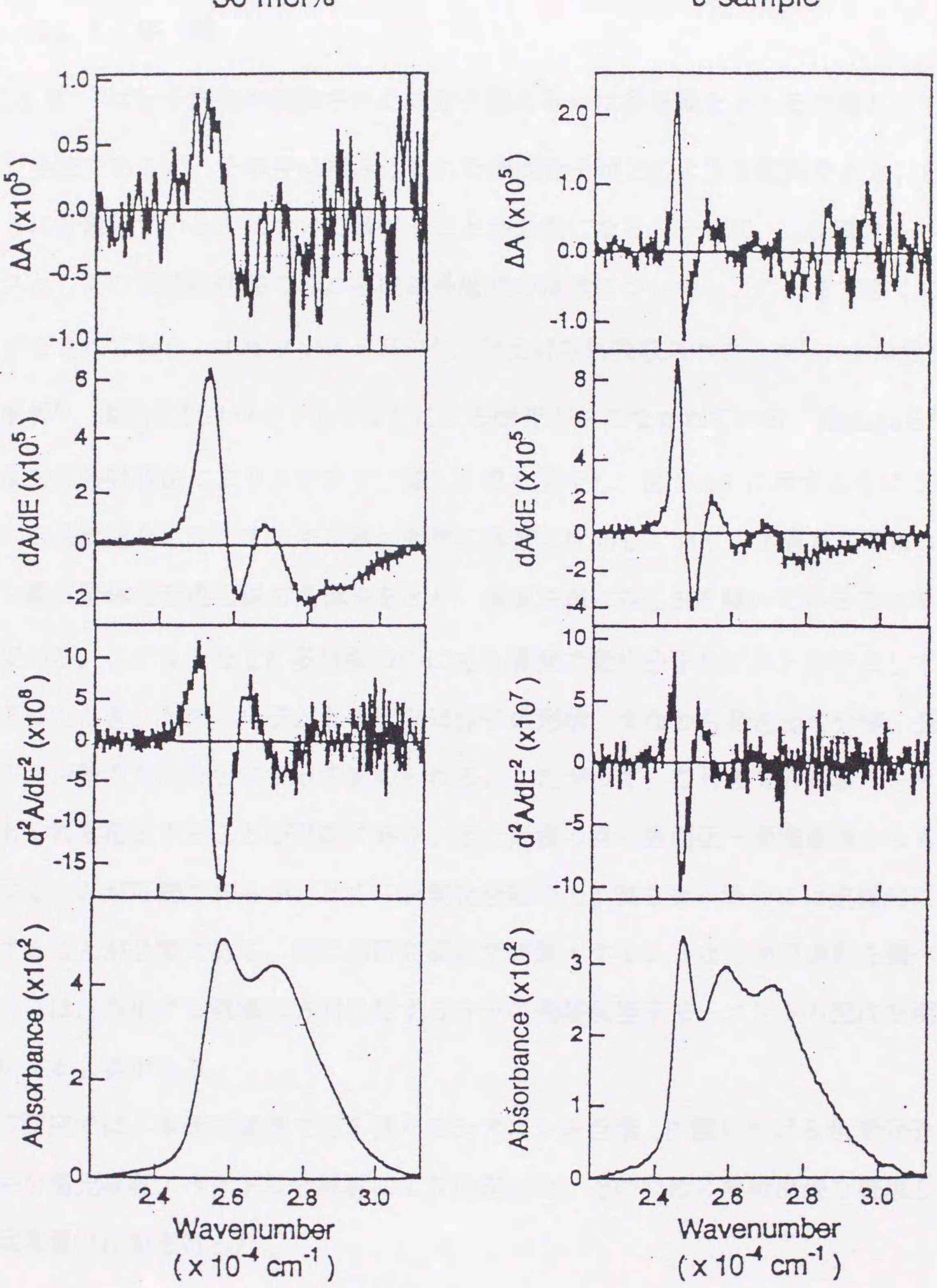


図２.１４　オキサシアニンＬＢ膜の二次の電場変調吸収スペクトル

2．5　シアニン系色素のＬＢ膜中における分子配向

2．5．1　序　論

LB 法[1-3]は分子配向が制御された単分子膜あるいは多層膜をつくる方法として優れた手法であるが、その中に組み込まれた機能分子がどのような配向をとり、どのように分散しているかについて調べることが必要になる。一般に、 LB 膜マトリックスとしての長鎖脂肪酸のみから成る多層膜の構造については、これまで多くの研究がなされており、エリプソメトリー[4]、全反射赤外吸収スペクトル[5]、小角散乱Ｘ線解析[6]、偏光吸収スペクトル[7]などによる研究がおこなわれている。Kimuraら[5]は全反射赤外吸収法によりステアリン酸 LB 膜を測定し、図2.15 に示すように1層目は六方晶構造をとり、アルキル鎖が基板に垂直に配向しており、2層目以降はカルボン酸二量体を形成し斜方晶構造をとり、基板法線に対し30° 傾いていることを示している。このような LB 多層膜の中にある濃度で機能分子をゲスト分子として分散させたとき、ゲスト分子がとる配向は分子の形状、すなわち発色団の分極、長鎖アルキル基の方向などによって定められる。したがって、これまでの実験データからある程度推定することが可能であり、また累積の際の表面圧－面積曲線からも予想することが可能であるが、とくに新規化合物の LB 膜を扱う場合には定量的に測定することが必要である。特に本研究課題で問題とするような光物理過程を調べるためには、作用する電場の方向に対する分子の遷移双極子モーメントの配向を明らかにする必要がある。

本研究では、本研究課題である種々のシアニン系色素 LB 膜における色素分子の配向を偏光吸収スペクトルの解析により決定した。そのために解析原理を整理し、測定装置の作製を行った。

2．5．2　原　理

偏光吸収スペクトルより色素分子の配向を決定するために、実験室空間およびLB膜基板に関する２つの直交座標を定義する（図2.16）。まず問題とするLB基板において、面内に互いに直交するｘおよびｙ軸、および基板法線方向のｚ軸を定義する。ここでx軸はLB膜累積の際の基板引き上げ方向であるとする。このLB膜基板が空間固定座標系（X, Y, Z）に図2.16に示すように置かれ、ここでｘ軸はX軸をに一致し、また入射光の光軸を空間固定Z軸とする。測定においては基板はｘ軸の周りに回転させることとし、回転角すなわちZ軸とｚ軸のなす角、およびY軸とｙ軸のなす角をαとする。また、入射光の偏光方向とX軸のなす角をβとする。すなわち、偏光方向がX軸に一致するとき$\beta=0°$、Y軸に一致するときには$\beta=90°$となる。

ここで遷移双極子モーメントベクトルMについて考える（図2.17）。ベクトルMとｚ軸のなす角をθ、ベクトルMのｘｙ平面への射影とx軸のなす角をϕとするとき、Mの基板固定座標における各成分は次のように与えられる：

$$m_x = |M| \sin\theta \cos\phi$$

$$m_y = |M| \sin\theta \sin\phi$$

$$m_z = |M| \cos\theta \qquad (2.15)$$

今回の実験条件では基板はｘ軸の周りに回転する。その回転角αにおいては、空間固定座標における遷移双極子モーメントは座標変換を用いて次のように表すことができる：

$$\begin{pmatrix} m_X \\ m_Y \\ m_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\alpha & \sin\alpha \\ 0 & -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \\ m_z \end{pmatrix} \qquad (2.16)$$

空間座標中のある方向pに偏光した入射光による吸収確率の成分（A_p）は次式で与えられる：

$$A_p = \frac{m_p^{\,2}}{|\mathbf{M}|^2} A_p \qquad (2.17)$$

よってApの各成分は、

$$A_X = \sin^2\theta \cos^2\phi$$

$$A_Y = \cos^2\alpha \sin^2\theta \sin^2\phi + \sin^2\alpha \cos^2\theta$$

$$A_Z = \sin^2\alpha \sin^2\theta \sin^2\phi + \cos^2\alpha \cos^2\theta \qquad (2.18)$$

となる。

ここで遷移双極子モーメントがz軸の周りに等方的、すなわちx軸に対する回転角が種々の値をとり統計的に分散しているとすると、基板に垂直に光を入射した場合（$\alpha = 0°$）の吸光度は、入射光の偏光角βに依存しない。この場合、式（2.18）における$\sin^2\theta$および$\cos^2\phi$は平均化することができ（$\int \sin^2\phi\, d\phi / \int d\phi$および$\int \cos^2\phi\, d\phi / \int d\phi$）、1/2となる。よって式（2.18）における$A_p$の値は、

$$A_X = (\sin^2\theta)/2$$

$$A_Y = \{2\cos^2\theta + \cos^2\alpha(1 - 3\cos^2\theta)\}/2$$

$$A_Z = \{1 - \cos^2\theta - \cos^2\alpha(1 - 3\cos^2\theta)\}/2 \qquad (2.19)$$

となる。また式（2.12）を用いてZ軸に沿ってα及びβで入射する偏光による吸

収確率 $A(\alpha,\beta)$ は定数項Nを用いて次のように表すことができる、

$$A(\alpha,\beta) = N\,(A_X\cos^2\beta + A_Y\sin^2\beta) \qquad (2.20)$$

同様に、二色比（$R(\alpha) \equiv A(\alpha,\beta=90°)/A(\alpha,\beta=0°)$）は、

$$R(\alpha) = \cos^2\alpha + 2\cot^2\theta\sin^2\alpha \qquad (2.21)$$

となる[8]。よってこの式（2.21）より遷移双極子モーメントと基板法線とのなす角 θ を求めることができる。遷移双極子モーメントの方向と分子軸すなわち分子固定座標との関係は、理論計算（分子軌道計算等）より知られており、それらを参照することにより最終的にLB膜中の分子配向について知ることができる。

実際の測定において、観測した吸収データは α および β の違いにより以下の点で補正しなければならない：（1）x軸に沿って基板を回転させることにより、入射光に照射される膜の面積が変化する、すなわち α の増加に伴い光に照射される分子の数が増加するために起こる吸光度の増加に関する補正；（2）基板－空気界面における光の干渉による吸光度の増加に関する補正。（1）については観測した吸収に $\cos\alpha$ をかけることにより補正できる。また、（2）については、次のように補正できる。α が0° 以外での真の吸光度を A_0（$\beta=0°$）および A_{90}（$\beta=90°$）とした場合、すなわちs偏光及びp偏光における真を A_0、A_{90} とした場合、これらの値は観測された吸光度 A_0'、A_{90}' と次の関係式がある[9]：

$$A_0 = \frac{A_0'}{(1+r_0)} \quad \text{および} \quad A_{90} = \frac{A_{90}'}{(1+r_{90})} \qquad (2.22)$$

ここでr_0およびr_{90}はs偏光およびp偏光における反射率である。ここで単分子膜の屈折率が等方的でかつ石英の屈折率とほぼ等しいと仮定すると、r_0およびr_{90}は各々次の式で表すことができる：

$$r_0 = \frac{(n_1\cos\gamma - n_0\cos\sigma)}{(n_1\cos\sigma + n_0\cos\gamma)} \quad \text{および} \quad r_{90} = \frac{(n_1\cos\sigma - n_0\cos\gamma)}{(n_1\cos\sigma + n_0\cos\gamma)} \quad \text{（フレネルの式）}$$

ここでn_1およびn_0は石英および空気の屈折率である。また、σおよびγは入射角、すなわち$\sigma = \alpha$および出射角である。本研究においては全波長領域で$n_0 = 1$、$n_1 = 1.52$と仮定した[3]。角γはスネルの式（$n_0\cos\alpha = n_1\cos\gamma$）より決定した。

0°および90°以外のβにおいて得られた吸光度A'は次式を用いて補正できる：

$$A = \frac{A'}{(1+r)} \qquad (2.23)$$

ここでAは真の吸光度、また、$r = r_0\cos^2\beta + r_{90}\sin^2\beta$である。

2．5．3　実　験

偏光吸収スペクトル測定にはU-best 50型吸光光度計（日本分光）およびフィルム偏光子（260 nm以上で透過率5％以上、偏光度97％以上）を用いて行った。試料の吸収が小さいのでバックグランドを差し引くために、シアニン系色素を含まない試料も作成した。

1,1'-dioctadecyloxacyanine perchlorate （日本感光色素）, 1,1'-dioctadecylthiacyanine perchlorate （日本感光色素）, 1,1'-dioctadecylindocarbocyanine perchlorate （日本感光色素）は特に精製せず使用した。1,1'-dioctadecyl-

oxacarbocyanine parchlorate（日本感光色素）はトルエンで3回再結晶して使用した。以後それぞれ OC, TC, ICC, OCC と略する。ステアリン酸、アラキン酸、アラキン酸メチルは市販のものをアセトン溶液から3回再結晶して使用した。以後それぞれSA、AA、MAと略する。

LB膜の試料はすべてカドミウム塩として累積した。すべてのシアニン系色素はマトリクスとして AA と MA を混合して（1：1、モル比）使用した。マトリックス（AA/MA）と各シアニン系色素をジクロロメタンに溶解し、ラングミュアートラフ（Joyce-Loebl） 中の下層水溶液上に展開した。ジクロロメタンの揮発後、水面上の膜物質を圧縮し、22.5 mN/m に保持した。下層水溶液は 3×10^{-4} mol/dm^3 $CdCl_2$ 水溶液で炭酸水素ナトリウム緩衝溶液によりpH 6.7 に保持され、循環式恒温層により温度 20℃ に保たれている。まず基板の表面を均一かつ疎水性にするためSAを3層累積し、その上に色素層を累積し、その上に空気中からの不純物の混入を防ぐためのカバーとして SA を2層累積した。色素層は偏光吸収スペクトルの強度が十分得られるよう3層累積した。ただし、色素層の間には色素同士の層間での相互作用をさけるため、また色素の方向をそろえるため3層の SA をスペーサーとして累積している。

2．5．4　結果および考察

OC, TC, OCC および ICC の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における偏光吸収スペクトルを $\alpha = 0, 15, 30$ および 45° において β を0° から180° まで15° おきに測定した。図2.18 にこれらの色素の $\alpha = 45°$、$\beta = 0°$ および $\alpha = 45°$、$\beta = 90°$ における偏光吸収スペクトルを示す。OC, TC, OCC および ICC の濃度は各々 30, 20, 30, 20 mol% である。シアニン系色素の吸収スペクトルは実験的にも理論的にも十分研究されており[10,11]、本研究で用いたシアニン系色素の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における双極子モーメントは、面内長

軸方向である[12]。観測したデータはα及びβの違いにより補正を行っている。OC, TC, OCC および ICCの $S_0 \rightarrow S_1$ 吸収における吸収ピークの吸光度の変化を異なるαについてβの関数としてプロットしたものを図2.19 に示す。本研究においては入射角$\alpha = 30$ および45° における二色比より式（2.21）を用いて OC, TC, OCC および ICC の z 軸（基板に垂直）と$S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における双極子モーメントの方向とのなす角θを求めた。図2.18 に示したように、$S_0 \rightarrow S_1$ 吸収領域には2つの吸収ピークがるため両方のピークにおいて解析を行ったが、双方で大きな違いは観られなかった。結果を表2.4 に示す。この結果を検証するため、βの関数としての吸光度の変化を式（2.19）および（2.20）を用いてシミュレートした結果を実測値と併せて図2.20 に示した。まず A_X および は入射角 30° および 45° における二色比より求めたθの平均値を用い、式（2.16）および（2.17）を用いてシミュレートした。つぎに$\alpha = 0°$ および 45° におけるNの値は、$\beta = 90°$ における補正した吸光度とシミュレートしたA_Yを比較することにより求めた。OC における結果を同一のNにおけるいくつかのθについてシミュレートした曲線とともに図2.20 に示す。なお、図2.20 で示した吸光度の実験データは上述した補正を行っている。また、TC, OCC, ICC においても同様の結果が得られた。

以上の結果、本研究においてとりあげたいずれの色素においても、LB 膜中では面内長軸（$S_0 \rightarrow S_1$ 遷移双極子モーメントの方向）は基板法線回りに対して等方的に分布しているが、基板平面とは平行ではなく約10～15° 傾いていることになる。すなわちθの値は OC では 73～82°、TC では 74～81°、OCC では 76～82°、ICC においては 74～82°である。これは、今回の実験に用いた単分子膜中のシアニン色素濃度は20～30 mol% と高濃度であるため、色素間の相互作用が大きく、その結果として面内長軸が基板から約10～15° 傾いたと考えられる。

2．6　結　論

LB膜中における OC, TC, OCC, ICC の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における偏光吸収スペクトルを色素濃度 20～30 mol% において測定した。その結果、遷移双極子モーメントの方向（面内長軸）はどの色素においても基板法線のまわりに等方的に分布しており、また基板平面に対して10 ～15° 傾いていることが わかった。この傾きは膜中における色素間の相互作用のためと考えられる。

参考文献

1) K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937).

2) G. L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (Wiley-Interscience, New York ,1966).

3) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher, in *Physical Method of Chemistry*, eds. by A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, Part IIIB, pp 577-702.

4) D. Den Engelson, *J. Opt. Soc. Am.*, **52**, 1460 (1971).

5) F. Kimura, J. Umemura and T. Takenaka, *Langmuir*, **2**, 96 (1986).

6) Th. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **7**, 27 (1959).

7) G. H. Vineyard, *Phys. Rev. B.*, **26**, 4146 (1982).

8) H. Akutsu, Y. Kyogoku, H. Nakahara and K. Fukuda, *Chem. Phys. Lipids*, **15**, 222 (1975).

9) K. Matsuki, Y. Nagahira and H. Fukutome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1817 (1980).

10) L. G. S. Brooker, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 275 (1942).

11) J. Fabian, H. Hartman, *Light Absorptioin of Organic Colorants* (Springer, Berlin, 1980).

12) 当研究室における分子軌道計算（ＰＰＰ法）により、本研究で使用したすべてのシアニン系色素の $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移における遷移双極子モーメントの方向は、面内長軸方向であることが確認されている。

表２.４　OC, TC, OCC, ICC の$S_0 \rightarrow S_1$遷移に伴う吸収ピークのα=30°および45°における二色比および面内長軸の基板法線からの傾き角(θ)。

シアニン色素	λ_{max} (nm)	二色比 α=30°	二色比 α=30°	θ (degree)
OC	365	0.79 ± 0.01	0.58 ± 0.02	73 - 77
	378	0.77 ± 0.02	0.56 ± 0.02	75 - 82
TC	411	0.78 ± 0.01	0.57 ± 0.01	74 - 79
	435	0.80 ± 0.02	0.55 ± 0.02	75 - 81
OCC	459	0.77 ± 0.01	0.54 ± 0.01	76 - 82
	501	0.77 ± 0.01	0.53 ± 0.01	76 - 82
ICC	528	0.78 ± 0.01	0.55 ± 0.01	74 - 79
	568	0.77 ± 0.01	0.54 ± 0.01	76 - 82

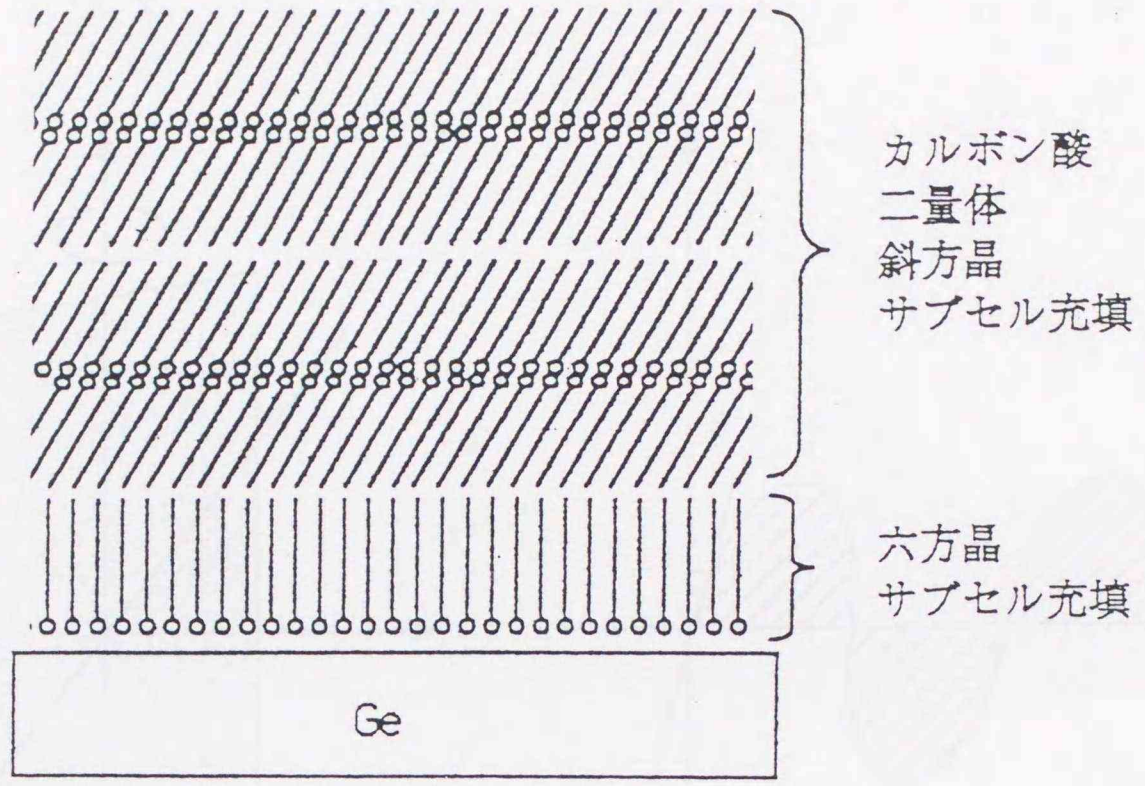


図２.１５　ステアリン酸ＬＢ多層膜における分子配向模式図。丸はカルボシキル基、直線は長鎖アルキル基を示す。一層目は基板に対し垂直であり、二層目からは約30°傾いている（文献５より）。

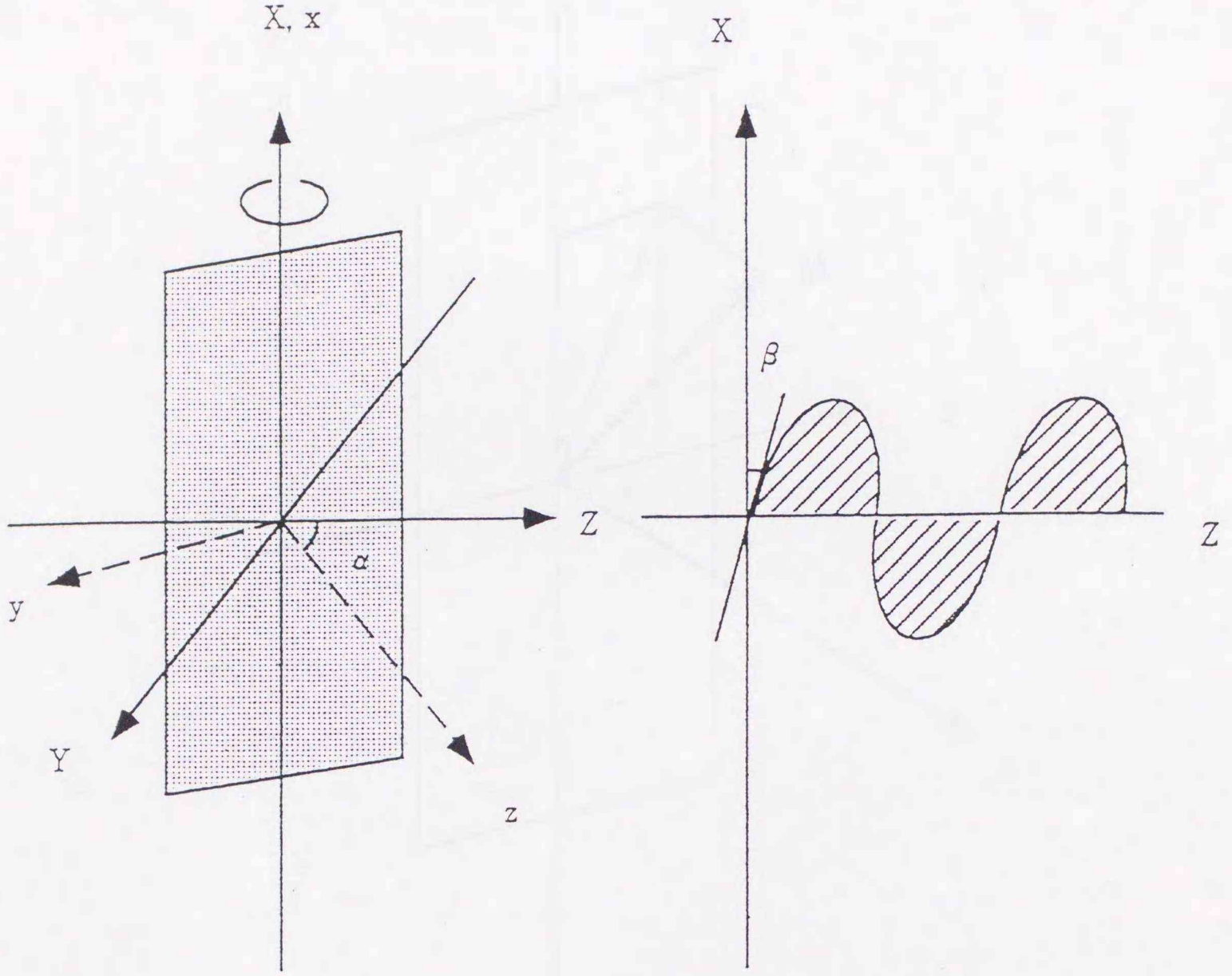


図２.１６　空間固定座標(X, Y, Z)および基板固定座標(x, y, z)の定義。Z軸とz軸のなす角αは基板の回転角である。また、偏光方向とX軸のなす角をβとする。

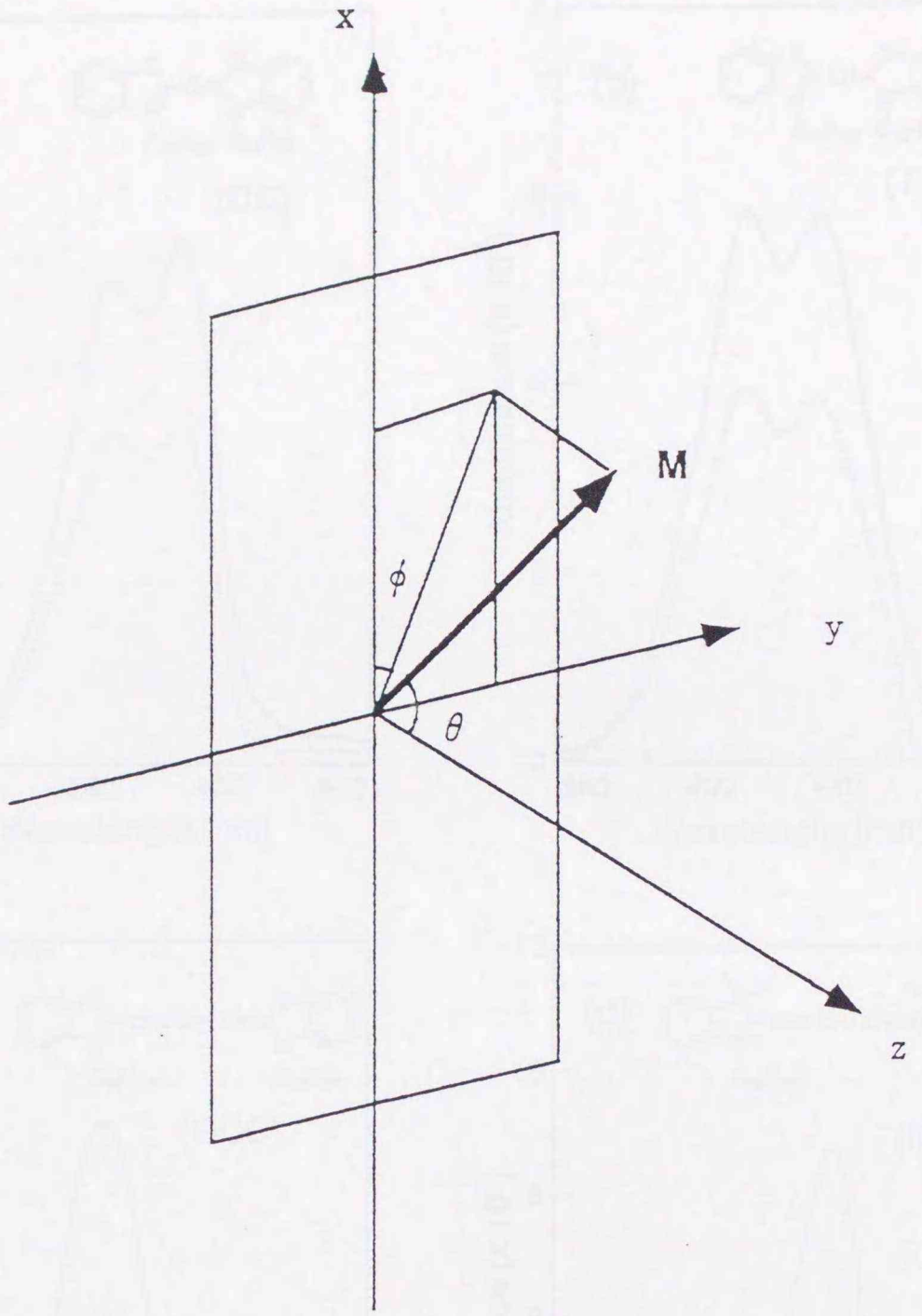


図２.１７　遷移モーメントと基板固定座標の関係。遷移モーメントとz軸のなす角をθ、遷移モーメントのxy平面への射影とx軸とのなす角をϕとする。

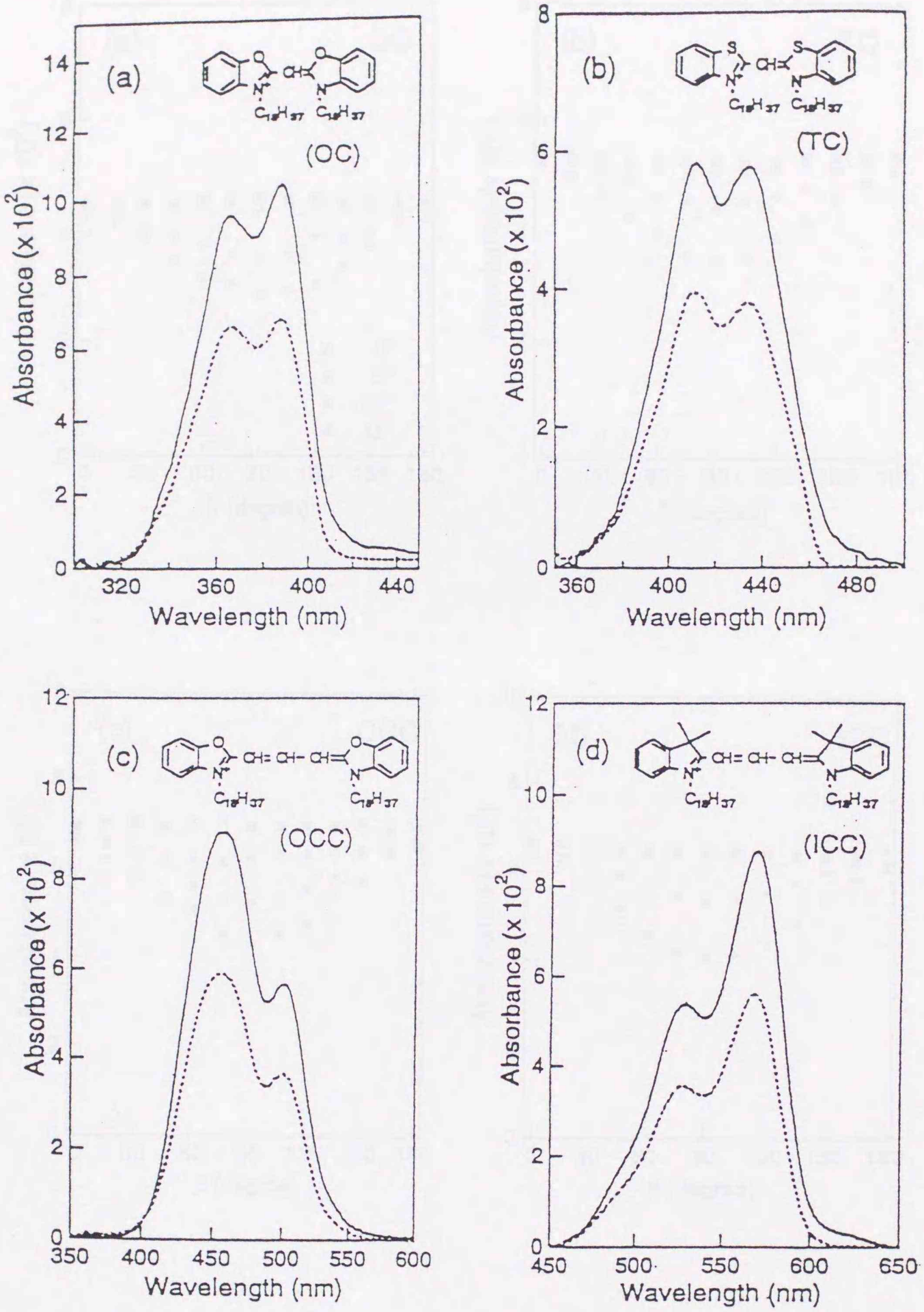


図2.18　OC 30 mol% (a)、TC 20 mol% (b)、OCC 30 mol% (c) およびICC 20 mol% (d) の偏光吸収スペクトル。実線は α=45°、β=0°、点線は α=45°、β=90° である。

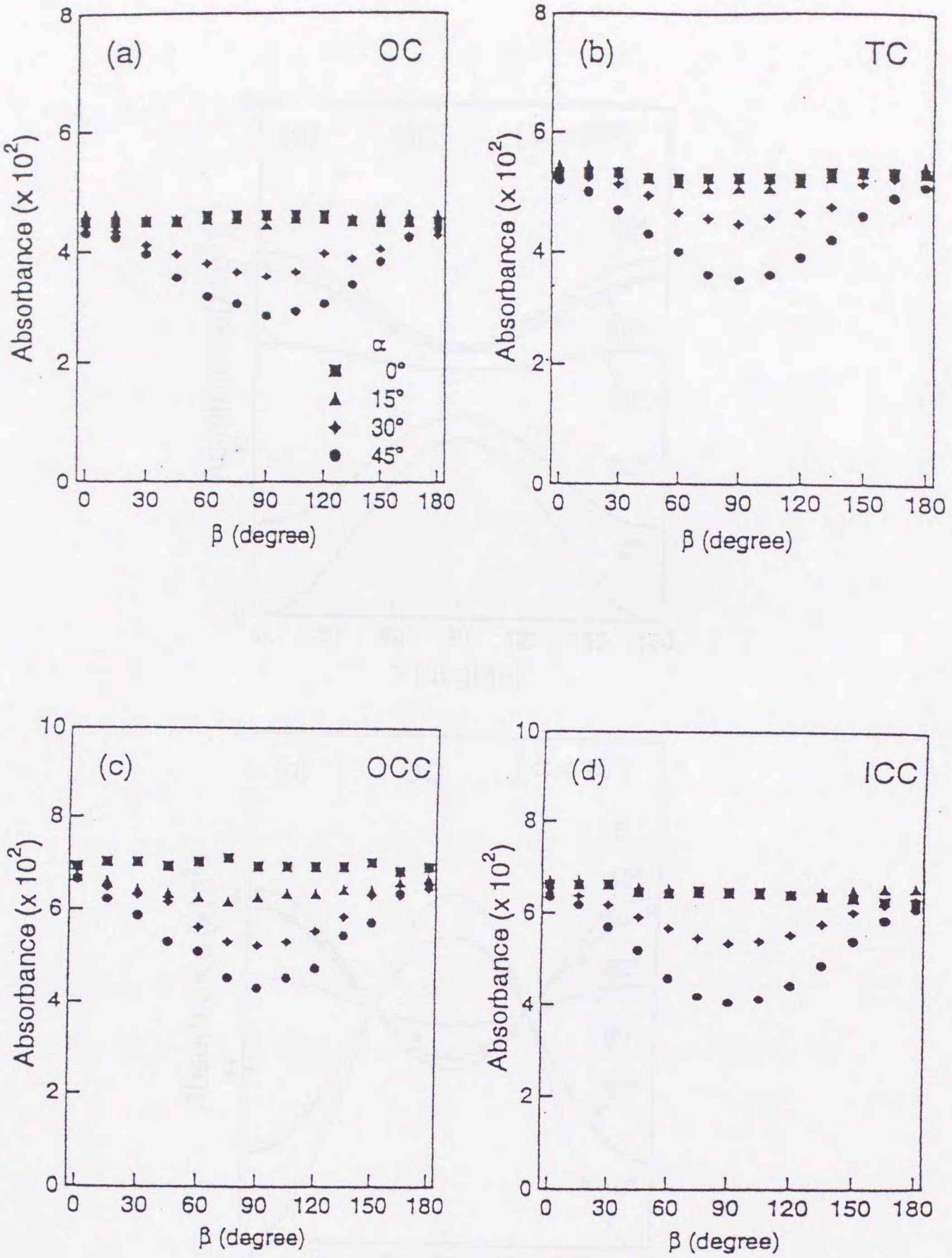


図2.19　OC 30 mol% (a)、TC 20 mol% (b)、OCC 30 mol% (c) およびICC 20 mol% (d) の偏光吸収スペクトルのピーク強度変化。
α=0° (■)、15° (▲)、30° (◆) および45° (●)。

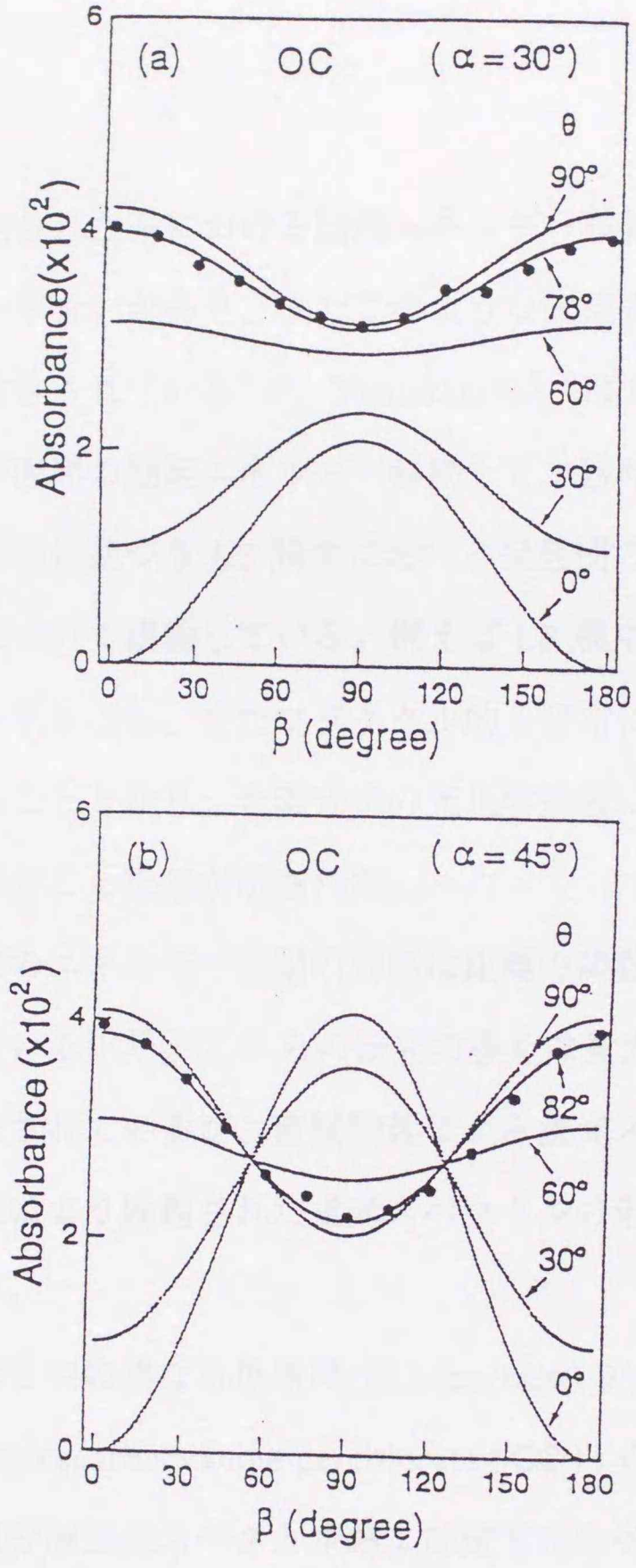


図2.20　α=30° (a) および45° (b) におけるOCの偏光吸収スペクトルのピーク強度の変化(●) および二色比から求めたθによるシミュレーション曲線（実線）。点線はθ=0, 30, 60, 90° におけるシミュレーション曲線。

第３章　LB多層膜における層間の励起エネルギー移動

３．１　序　論

分子の配置が規定された系における励起エネルギー移動は、植物の光合成アンテナ色素系と深い関わり合いがあり、またこのような伝達系は分子素子への応用が期待できるため現在注目されている[1,2]。Yamazakiら[3-9]はLB膜内に取り込んだ色素における面内および面間の励起エネルギー移動をピコ秒時間分解蛍光分光法により観測し、それらの結果に基づきLB膜中における発色団の分散および励起エネルギー移動のメカニズムについて議論している。例えばLB膜中に分散された色素は、フラクタル的な分布を示すこと、またフラクタル的な分布に伴なって、複数の種類の会合体が形成されることとなり、色素分子の光化学過程において均一分散とは異なる特異的な挙動を示すことなどが示された。

面内および面間でのエネルギー移動の効率は距離の関数や分布の次元の関数として数多く議論されている[10-12]。これらの研究の多くは蛍光強度の測定または蛍光減衰曲線測定によりなされているが、直接励起による蛍光スペクトルと他の発色団からのエネルギー移動により励起された蛍光スペクトルの形の違いについて議論したものはほとんどない。

本研究においては２つの異なる色素間（11-(carbazol-9-yl)undecanoic acid (CZ) および N,N'-dioctadecyloxacarbocyanine perchlorate (OC)) のLB膜中における光励起エネルギー移動を時間分解蛍光スペクトルおよび定常光スペクトルを用いて、層間距離を変えて測定した。CZの光励起後エネルギー移動により励起されるOCの時間分解スペクトルと直接励起によるOCの時間分解スペクトルを比較することにより、CZからのエネルギー移動により生じるOCの種と、直接励起により生じるOCの種が異なることがわかる。これはLB膜中において光励起エネルギーはOCの特別なサイトに選択的にトラップされていることを示している。よって層間エネルギー移動を

用いることにより励起エネルギーは直接励起によるものより選択的サイトに、より長く保持されることがわかった。

3．2　実　験

CZ（Molecular Probe）およびOC（日本感光色素）は市販品をそのまま使用した。ステアリン酸（SA）（Kodak）、アラキン酸（AA）（Kodak)およびアラキン酸メチル（MA）（Merck）はアセトン溶液より三回再結晶して使用した。使用した水はすべてMilli-Qシステム（Millipore Co.）により精製したものを使用した。

下層溶液は3×10^{-4} mol/ l $CdCl_2$水溶液を使用し、水温は循環型恒温槽により20°Cに保持し、$NaHCO_3$緩衝溶液によりpH 6.7としている。CZのマトリックスとしてSA、OCのマトリックスとしてAAとMAの1：1混合を使用した。今回の実験においてはCZ濃度は10 mol%、OC濃度は10または30 mol%とした。各色素はマトリックスと混合し1×10^{-3} Mのクロロホルム溶液とし、Langmuirトラフ（サンエス計測）内の下層溶液上に展開し、溶媒を揮発させた後CZは22.5 mN/m、OCは25 mN/mまで圧縮、保持した。なお、何れの色素も表面圧ー面積曲線は、文献[8, 13]とほぼ一致している。

LB膜として累積したすべての試料はカドミウム塩として累積した。よって以後アラキン酸のカドミウム塩の単分子膜をCdA、ステアリン酸のカドミウム塩の単分子膜をCdS、AAとMAの1：1混合マトリックスの単分子膜をCdMと略記する。まず無蛍光性石英基板に表面を均一かつ疎水的にするためCdSを3層累積した。次にCZとCdSの混合単分子膜を1層累積した。さらにその上にOCとCdMとの混合単分子膜を1層累積した。この膜の上にさらにCdSを膜表面保護のため累積した。また必要に応じてOC層とCZ層の間にスペーサーとして数層のCdAを累積した。作製したLB膜の構成図を図3.1に示す。以後ここで示した試料はCZ-CdA(n)-OCと略す。CdA(n)のnはCdAの層数、すなわちCZとOCとの間のスペーサーの数

を表している。またOCのみの試料（OC(0)）およびCZのみの試料（CZ(0)）も参照として作製した。

UV吸収スペクトルおよび定常光蛍光スペクトルはJASCO Ubest 50型吸光光度計およびJASCO FP-770F型蛍光分光光度計を使用した。蛍光減衰曲線および時間分解蛍光スペクトルの測定にはピコ秒パルスレーザーおよび時間相関単一光子計数法による測定系を使用した。用いたレーザーシステムはモード同期Nd：YAGレーザー（Spectra Physics Model 3800）励起色素レーザー（Spectra Physics Model 375B）で、発生したパルスレーザー光の二倍高調波を使用した。減衰曲線はマイクロチャンネルプレート光電子増倍管（浜松ホトニクスR2809U-1）を用いて測定した。このシステムの装置応答関数は30 psである。時間分解蛍光スペクトルの測定は文献14と同様に行った。測定は劣化をさけるため真空中、室温下で行った。

3．3　結果及び考察

LB膜中におけるCZの配向は、偏光吸収スペクトルの測定より求められており、発色団の分子面内短軸及び長軸はいずれも基板平面に対し35°の角度で配向し、またその基板平面への投影は統計的に等方的に配向していることが知られている[15]。また、OCのLB膜中における配向は、本論文第2章における偏光吸収スペクトル測定より、分子面内長軸が基板平面に対し10～15°傾いて配向し、その基板平面への投影は統計的に等方的に配向していることがわかっている[16]。

励起エネルギー移動の層間距離依存性

はじめに、異なる層にあるCZからOCへの励起エネルギー移動を、定常励起蛍光スペクトルによって調べた。図3.2にCZ-CdA(n)-OC（n＝0, 2, 4, 6, 10）の蛍光スペクトルをOC(0)、CZ(0)の蛍光スペクトルと合わせて示す。これらのスペクトルはCZおよびOCの濃度は10 mol%、励起波長295 nmで測定したものである。

420～430 nm にピークを持つ幅広い蛍光は OC の蛍光と帰属され、351 nm と368 nm にピークをもつ短波長領域の蛍光は CZ の蛍光と帰属される。エネルギードナー CZ の蛍光強度はアクセプター OC が存在することにより小さくなるが、その減少の割合はスペーサー層数 n が増加し OC と CZ の距離が増加するとともに小さくなる。一方、アクセプター OC の蛍光強度は CZ-CdA(n)-OC において n が減少、即ち CZ と OC の距離が小さくなるにつれて大きくなる。励起波長である 295 nm における OC の吸収強度は小さく、実際に図３.２。に示されているように CZ を含まない OC(0) のこの励起波長における蛍光強度は非常に小さいことから、CZ-CdA(n)-OC 中の OCの蛍光は、OC の直接励起によるものではないことがわかる。これらの結果は、CZ から OC への層間励起エネルギー移動が起きていることを示している。

ドナー・アクセプター層間距離に対する蛍光強度の変化について、次のような解析を行った。CZ(0) に対する CZ の蛍光強度を CZ－OC 間の距離の関数としてプロットしたものを図３.３に示す。ここで CdA および CdS の長さを27.3 および25.0 Å とした。アクセプター分子、すなわち OC 分子が膜面内に均一分散していた場合、エネルギー移動が Förster 型によるものであるとすると、CZ の蛍光強度 I_d は OC－CZ 間の距離を d として、

$$I_d = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^4 \right]^{-1} I_\infty \qquad (3.1)$$

となる[19]。ここで I_∞ は OC のない場合の CZ の蛍光強度、d_0 はエネルギー移動の効率が 0.5 となる層間距離である。これは双極子－双極子相互作用による Förster 型のエネルギー移動の速度式を理論的に２次元系、すなわち層間における移動に適用したものであり、この場合 d_0 は Förster の臨界エネルギー移動距離 R_0 と一致する。しかし Fromherz ら[22]は、LB 膜中の層間のエネルギー移動は次式で近似できることを実験的に示した。

$$I_d = \left[1 + \left(\frac{d_0}{d} \right)^3 \right]^{-1} I_\infty \qquad (3.2)$$

実際観測した結果および式（3.1）、（3.2）を用いたシミュレーション曲線を図3.3に示す。この曲線より d_0 は双方とも170 Å と求められた。図3.3におけるシミュレーション曲線においてはFromhertzらが示した式（3.2）の場合の方が実験結果をよく再現している。これは式（3.1）の場合、ＬＢ膜中における色素は均一に分散していることを仮定しているが、今回作成したLB膜中における色素は不均一分散をしているためと考えられる[22)]。

CZからOCへのエネルギー移動の存在は蛍光減衰曲線からも確認することができる。この蛍光減衰曲線を図3.4に示す。OCの存在する場合のCZの蛍光減衰は、OCの存在しない場合のCZの減衰に比べて速く、減衰速度はnの減少とともに大きくなる。これは、CZとOC間の距離が減少するとともにCZからOCへの励起エネルギー移動速度が大きくなることを意味している。なお、OCの存在しない場合のCZの蛍光減衰曲線が単一指数関数にならないのはCZからマトリックス分子または周囲のCZ分子への電子移動があるためと考えられる[3)]。

層間励起エネルギー移動におけるサイト選択性

本研究ではCZからのエネルギー移動により得られたOCの蛍光スペクトルが、OCを直接励起したときの蛍光スペクトルの形と異なることが観測され、通常の均一分散系ではみられない、積層構造体に特有な新しい光物理化学の現象であるので、詳細に調べた。図3.5にCZからのエネルギー移動により得られたOCの蛍光スペクトルを示す。なおこのスペクトルは10 mol% のCZ(0) の蛍光スペクトルを用いてCZの蛍光スペクトルを差し引き、最大強度で規格化している。CZからのエネルギー移動によるOCの蛍光ピークは直接励起のものと比較してわずかに短波長シフトし、400 nm付近のショルダーの大きさがCZ-CdA(n)-OCにおいてOCの直接励起による

ものより大きくなっている。なお直接励起におけるピークは 428 nm である。

Yamazaki らの報告[8]によると、LB 膜中において OC はモノマー、ダイマー、J 会合体の形態をとりうる。J 会合体は発色団がブロック状に会合し大きな二次元結晶のようなドメインを形成したものとされている。これらの種の存在割合は濃度に依存している。LB 膜中においては3 mol% 以下の濃度ではモノマー種が主成分であり、その蛍光スペクトルのピークは 412 nm である。3 mol% 以上の濃度ではダイマーが主成分となりその蛍光ピークは 428 nm である。今回の実験においては基底状態における主成分は J 会合体ではない。これは吸収スペクトルにおいて J 会合体特有の 401 nm に見られるはずの鋭いピークが 30 mol% の濃度でさえ殆ど見られないからである。また OC(0) に比較して CZ-CdA(n)-OC の OC 蛍光の 400 nm 付近のショルダーが大きくなるのは、CZ からのエネルギー移動が OC の高次会合体、すなわち試料中にごく少量存在する J 会合体に起こるためと考えられる。試料中にごく少量しか存在しない J 会合体にエネルギー移動が起こるということは、J 会合体へのエネルギー移動はモノマーやダイマーへのエネルギー移動に比較して非常に優先的に起きていることになる。

次に OC(0) と CZ-CdA(n)-OC における蛍光スペクトルの違いを時間分解蛍光スペクトルでみてみる。CZ-CdA(0)-OC と OC(0) の時間分解蛍光スペクトルを図 3.6 に示す。これらのスペクトルは CZ、OC 濃度 10 mol%、励起波長 295 nm で測定したものである。OC(0) において、100 ピコ秒程度で減衰する 400 nm 付近の比較的幅の狭い蛍光帯は J 会合体として帰属され、425 nm 付近の蛍光帯はダイマーと帰属される。CZ-CdA(0)-OC においては、400 nm 付近に現れる J 会合体の蛍光帯は OC(0) とは異なり時間に依存しない。OC(0) と CZ-CdA(0)-OC の時間分解蛍光スペクトルの違いは OC 濃度が30 mol% の場合、より顕著である。これを図 3.7 に示す。30 mol% の OC(0) の場合、10 mol% の場合と同様に 400 nm 付近の J 会合体のピークは速やかに消失する。また 425 nm 付近のダイマーの蛍光ピークが励起後 1 ns に 435 nm へシフトする。ダイマーバンドの長波長シフトと共にさらに長波長側 450 ～

550 nm にブロードなバンドが現れてくる。これは、Kuhnら[10]が2層系で報告しているOCのエキシマー発光と帰属することができる。エキシマー蛍光と帰属したこのブロードなスペクトルは時間と共にさらに長波長シフトし、励起後10 nsにはそのピークは470 nmとなった。一方、CZ-CdA(0)-OC 中のOCの蛍光スペクトルは図3.6および図3.7に示したように、OC(0)と比較して長時間領域までその形を変えない。これはJ会合体がCZからのエネルギー移動により優先的に励起され続けていることを示している。

CZからのエネルギー移動により励起されたOCの中においてJ会合体の占める割合は、直接励起による場合より大きいことが時間分解蛍光スペクトルからわかる。OC(0)における425 nmおよび435 nmに極大をもつ蛍光発光はダイマーと帰属され、時間の経過と共に425 nmから435 nmへ蛍光スペクトルが長波長シフトする。これは、OC(0)の30 mol%において顕著であり、425 nmに発光する基底状態において安定なダイマーから435 nmに発光する他のダイマーへ、およそ1 nsの時間領域でエネルギーマイグレーションが起きていることを示している。前述したようにエキシマー発光はダイマーバンドの長波長シフトに並行して起こる。よってエネルギーマイグレーションにより生成した後者のダイマーは優先的にエキシマー構造に変化する。同様の観点から図3.6で示したOC(0) 10 mol%の時間分解スペクトルを注意深く検討すると、ダイマーバンドの長波長シフトは励起後2 nsで起こり、さらに長波長側の蛍光強度が相対的に増加することがわかる。これは10 mol%のOC(0)においても435 nmに発光するダイマーの形成と平行してエキシマー蛍光が観測されるを示している。

LB膜中においては先に述べたように10および30 mol%のいずれの濃度においてもOCは主にダイマーとして分布している。エキシマー形成についてはさらに、励起されたダイマーからそれとは別の配置をしたダイマーへのエネルギーマイグレーションが不可欠である。図3.8にOC(0)およびCZ-CdA(0)-OCのOC濃度30 mol%における蛍光スペクトル（励起波長295 nm）を示す。OC(0)の長波長領域の相対

強度はエキシマー発光が現れるため、CZ-CdA(0)-OC の発光強度と比較して大きくなっている。OC を直接励起した場合、すなわち励起状態のＪ会合体が少ない場合にエキシマー発光が現れるということは、励起状態のＪ会合体がエキシマーの形成につながらないことを示している。これは Kuhn らの実験結果[10]と一致する。因みに Kuhn らは色素一層の単分子膜中においてＪ会合体が形成してもエキシマーは形成しないが、発色団が向かい合い直接接触している２層系の膜中においてエキシマーは容易に形成することを示している。

LB 膜中においては、アクセプター分子の分散状態により、存在するトラップサイトの濃度が変化する。すなわちアクセプター分子が会合した場合、会合体がトラップサイトとなるため、均一分散している場合よりトラップサイトプサイトの数が減少する。よって LB 膜中でのトラップサイトの濃度を求めるため、CZ-CdA(0)-OC の CZ の蛍光減衰曲線を解析した。ドナー（CZ）の蛍光減衰関数 $\rho(t)$ は最初に励起された励起種のうち時刻 t において残っている確率 G(t) を用いて次のように表される:

$$\rho(t) = G(t)\,\rho_0(t) \qquad (3.3)$$

ここで $\rho_0(t)$ は OC が存在しない場合の CZ の蛍光減衰曲線である。ここで前述したように $\rho_0(t)$ は CZ から他の分子への電子移動が存在するため単一指数関数ではない。Förster の臨界エネルギー移動距離 R_0 すなわち d_0 が層間距離 d より十分大きい場合、エネルギー移動を考慮する限り２つの層は単分子膜と区別がつかないと考えることができる[20]。n = 0 の場合、d_0 は図３.３に示したように 170 Å で層間距離 d（25 Å）より十分大きいためこの条件が満たされる。よって CZ-AA(0)-OC の系において CZ の G(t) は近似的に次のように記述することができる[11, 21]：

$$G(t) = \exp\left[-\gamma_A (t/\tau_D)^{\beta}\right] \qquad (3.4)$$

ここで τ_D は OC がない場合の CZ の寿命である。τ_D は CZ の最も遅い成分である15 ns を用いた。LB 膜中において OC が均一分散していると仮定すると、β = 1/3 および $\gamma_A = 4/3\,(\pi n_A R_0^2)$ となる。ここで、n_A はトラップサイトの表面濃度である。

実際、観測される CZ-CdA(0)-OC の CZ の蛍光減衰曲線は次の関係式を仮定し、定数として $A_1/A_2 = 12.5$ および $\gamma_A = 5.5$ を用いることによりシミュレートすることができる（図3.4　参照）：

$$\rho(t) = [A_1 G(t) + A_2]\,\rho_0(t) \qquad (3.5)$$

AA/MA および OC の分子占有面積は各々 19.8 および 36 $Å^2$ と見積もられている[8)]。OC の均一分散を仮定すると OC の数密度は 10 mol% において 4.7×10^{13} 分子/cm^2 と求められる。実際に数密度は 2.4×10^{13} 分子/cm^2 と見積もられ、ほとんどの OC 分子は10 mol% の濃度においてダイマーを形成していることになる。一方 $\gamma_A = 5.5$ と見積もり減衰曲線を解析した場合、OC の数密度は 4.5×10^{11} 分子/cm^2 と求められる。この値はダイマーの数密度 2.4×10^{13} 分子/cm^2 より非常に小さい。従って、CZ から OC への励起エネルギー移動は非常に数の少ない特定のサイト、すなわちＪ会合体に優先的に起きていることになる。このように蛍光減衰曲線より、CZ から OC への励起エネルギー移動は比較的高い濃度において形成する OC のＪ会合体に優先的に起きていることが示された。

参考文献

1) J. Klafter and J. M. Drake eds., *Molecular Dynamics in Restricted Geometries,* (Wiley Interscience, New York, 1989).

2) G. Zumofen, J. Klafter and A. Blumen eds., *Transport Properties in Disordered Systems*, in special issue of Chem. Phys. , Vol. 177, No. 3 (1993).

3) N. Tamai, T. Yamazaki and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **91**, 841 (1987).

4) I. Yamazaki, N. Tamai and T. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **91**, 3572 (1987).

5) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, A. Murakami, M. Mimuro and Y. Fujita, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5035 (1988).

6) N. Tamai, T. Yamazaki and I. Yamazaki, *Can. J. Phys.*, **68**, 1013 (1990).

7) I. Yamazaki, N. Tamai and T. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **94**, 516 (1990).

8) N. Tamai, H. Matsuo, T. Yamazaki and I. Yamazaki, J. Phys. Chem., **96**, 6550 (1992).

9) N. Ohta, N. Tamai, T. Kuroda, T. Yamazaki, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *Chem. Phys.*, **177**, 591 (1993).

10) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher, in *Physical Method of Chemistry*, eds. by A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, Part IIIB, pp 577-702.

11) M. Hauser, U. K. A. Klein and U. Gösele, *Z. Phys. Chem.* (Munich), **101**, 255 (1976).

12) U. K. A. Klein, R. Frey, M. Hauser and U. Gösele, *Chem. Phys. Lett.*, **41**, 139 (1976).

13) T. Nagamura, S. Kamata and T. Ogawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **96**, 74 (1992).

14) I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchida and K. Oba, *Rev. Sci. Instrum.*, **56**, 1187 (1985).

15) T. Nagamura, S. Kamata and T. Ogawa, *Nippon Kagaku Kaisi,* No. 11, 2090 (1987), (in Japanese).

16) N. Ohta, S. Matsunami S. Okazaki, and I. Yamazaki, *Langmuir*, **10**, 3909 (1994).

17) Th. Förster, Z. Naturforsch. A: Astrophys. *Phys. Chem.*, **4**, 321 (1949).

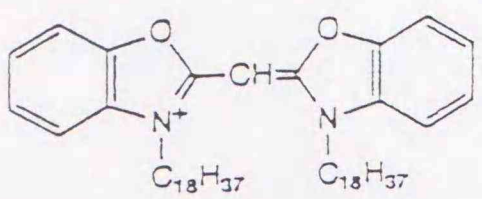
18) Th. Förster, *Discuss. Faraday Soc.*, **27**, 7 (1959).

19) K. H. Drexhage, M. M. Zwick and H. Kuhn, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **67**, 62 (1963).

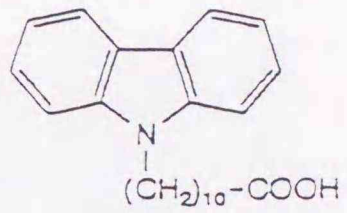
20) J. Baumann and M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, **85**, 4087 (1986).

21) P. K. Wolker and B. S. Hudson, *Biophys. J.*, **28**, 197 (1979).

22) P. Fromhertz and G. Reinbold, *Thin Solid Films,* **160**, 3d47 (1988).



OC



CZ

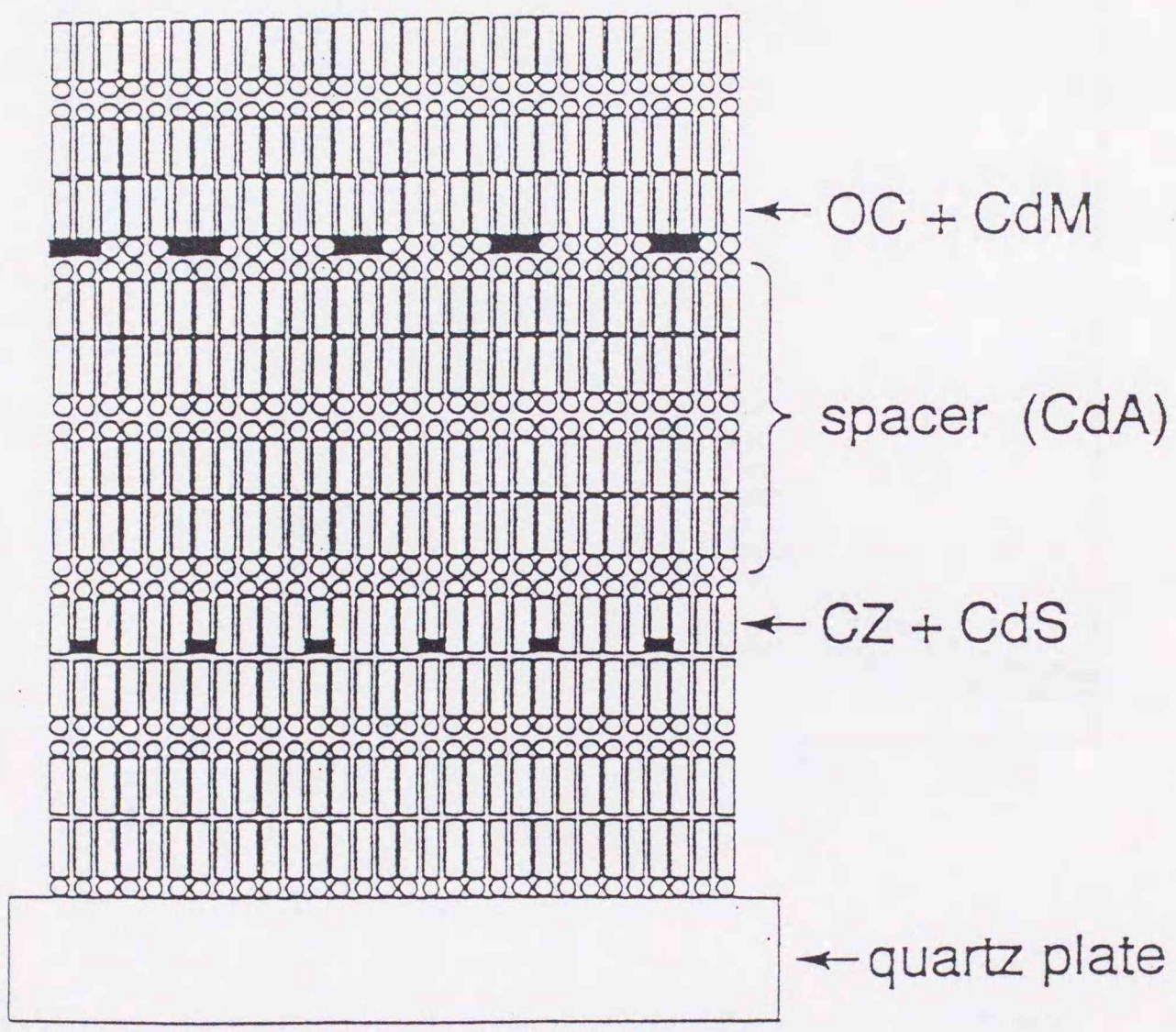


図3.1　11-(carbazoil-9-yl)undecanoic acid (CZ) および N, N'-dioctadecyloxacarbocyanine perchlorate (OC) の構造および作製したＬＢ膜の構造。CdS はステアリン酸カドミウム、CdA はアラキン酸カドミウム、CdM はアラキン酸カドミウムとアラキン酸メチルの混合マトリックスである。

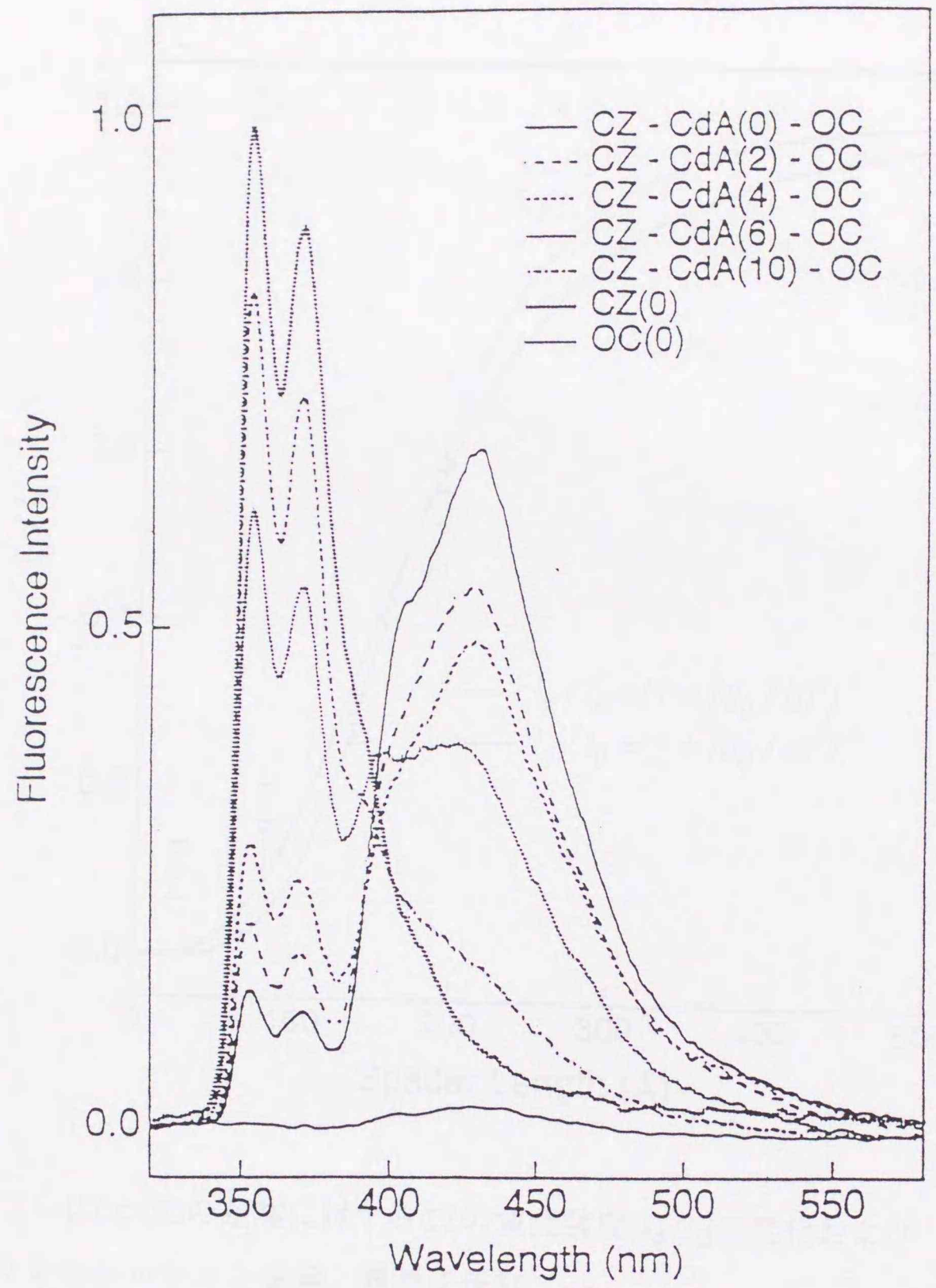


図3.2　CZ-CdA(n)-OC (n=0, 2, 4, 6, 10)の蛍光スペクトルおよびCZ(0)、OC(0)の蛍光スペクトル。CZおよびOCの濃度は10 mol%、励起波長295 nm。CZ(0)の最大強度を1に規格化している。

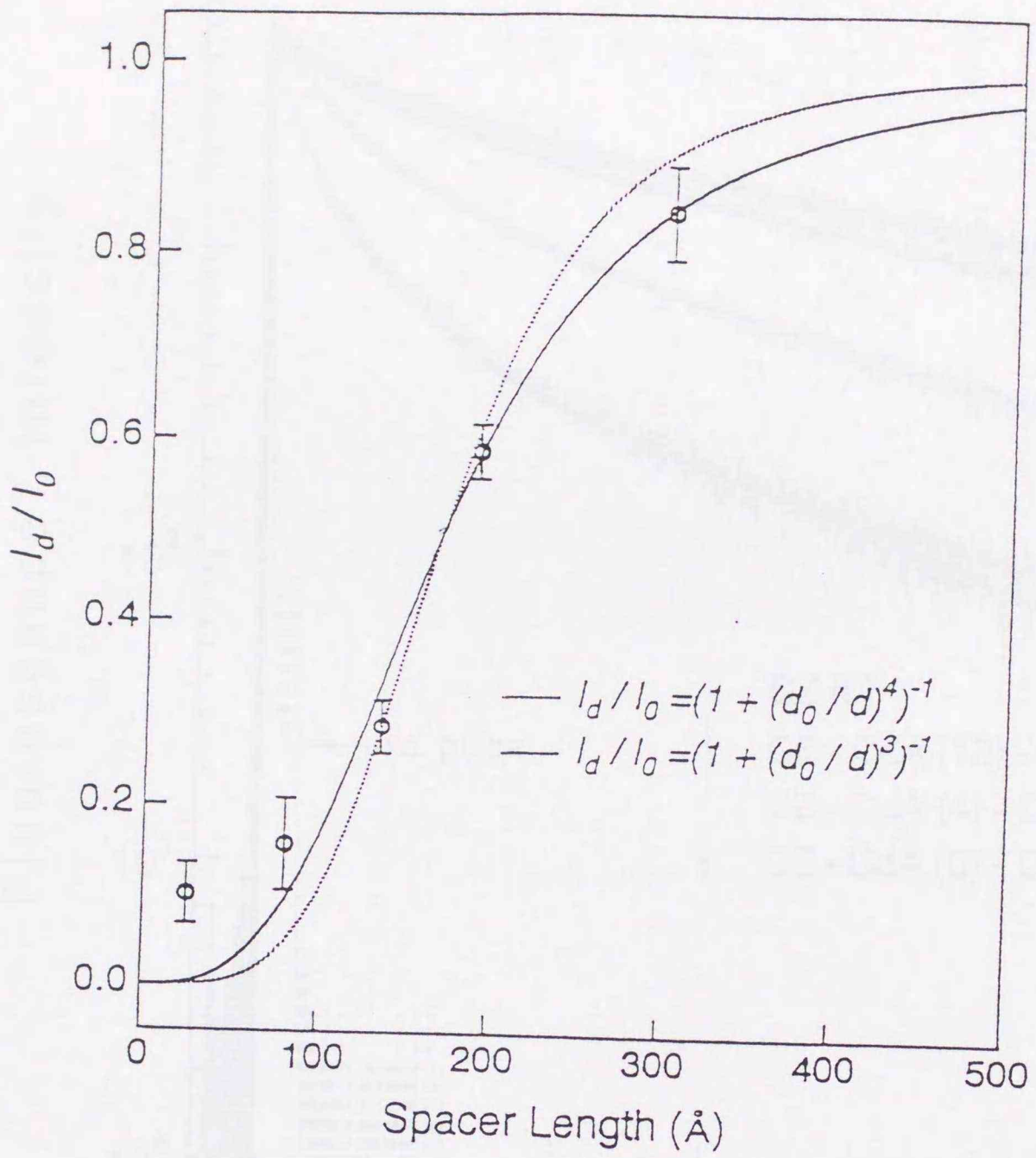


図3.3　CZとOCの距離に対するCZの蛍光強度(I_d/I_0)の変化およびそのシミュレーション曲線。観測波長351 nm。

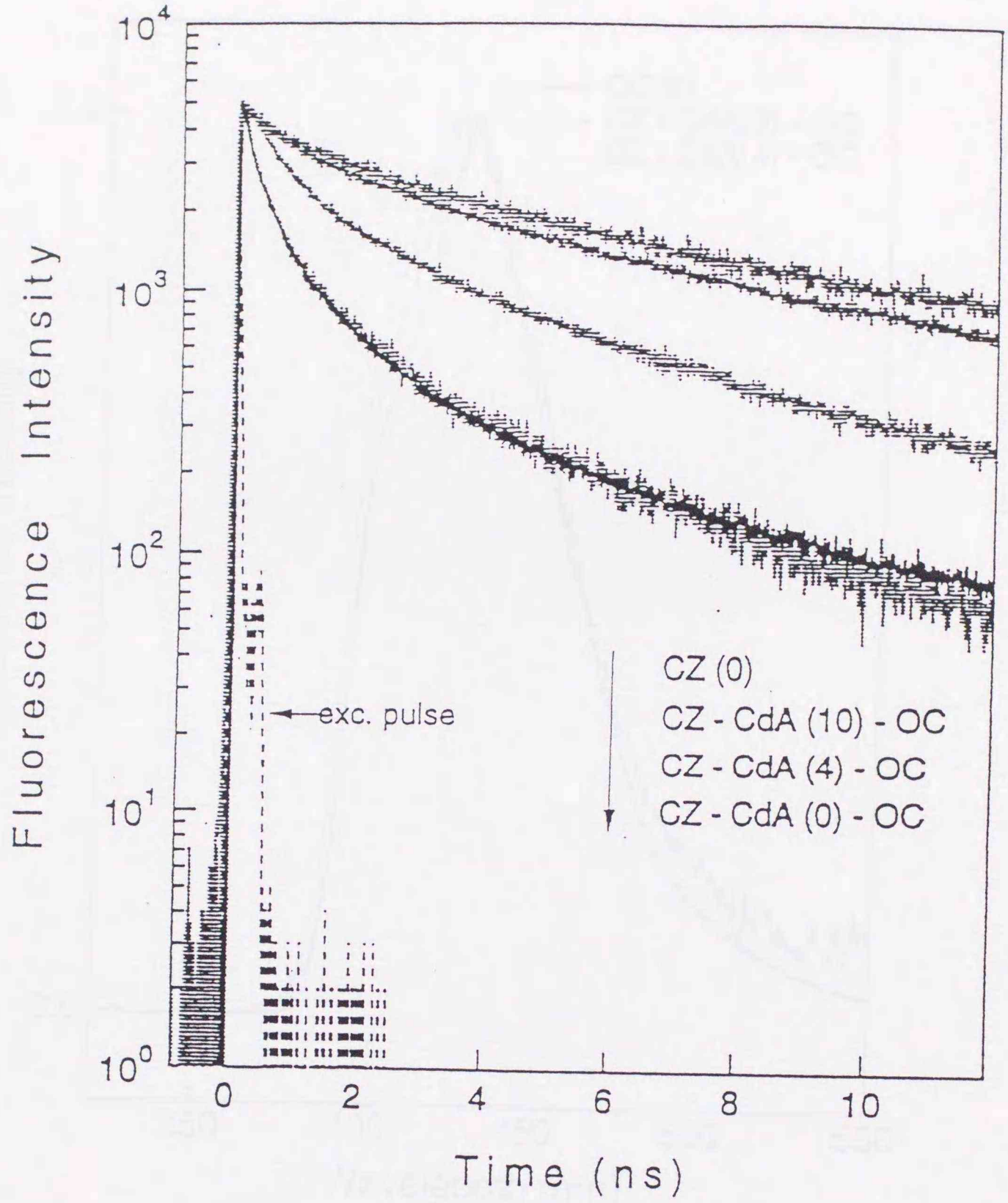


図３.４　CZおよびCZ-CdA(n)-OC (n=0, 4, 10)の蛍光減衰曲線。励起波長295 nm、観測波長351 nm。点線は観測された減衰曲線、実線はシミュレーション曲線、波線は励起パルスを示している。

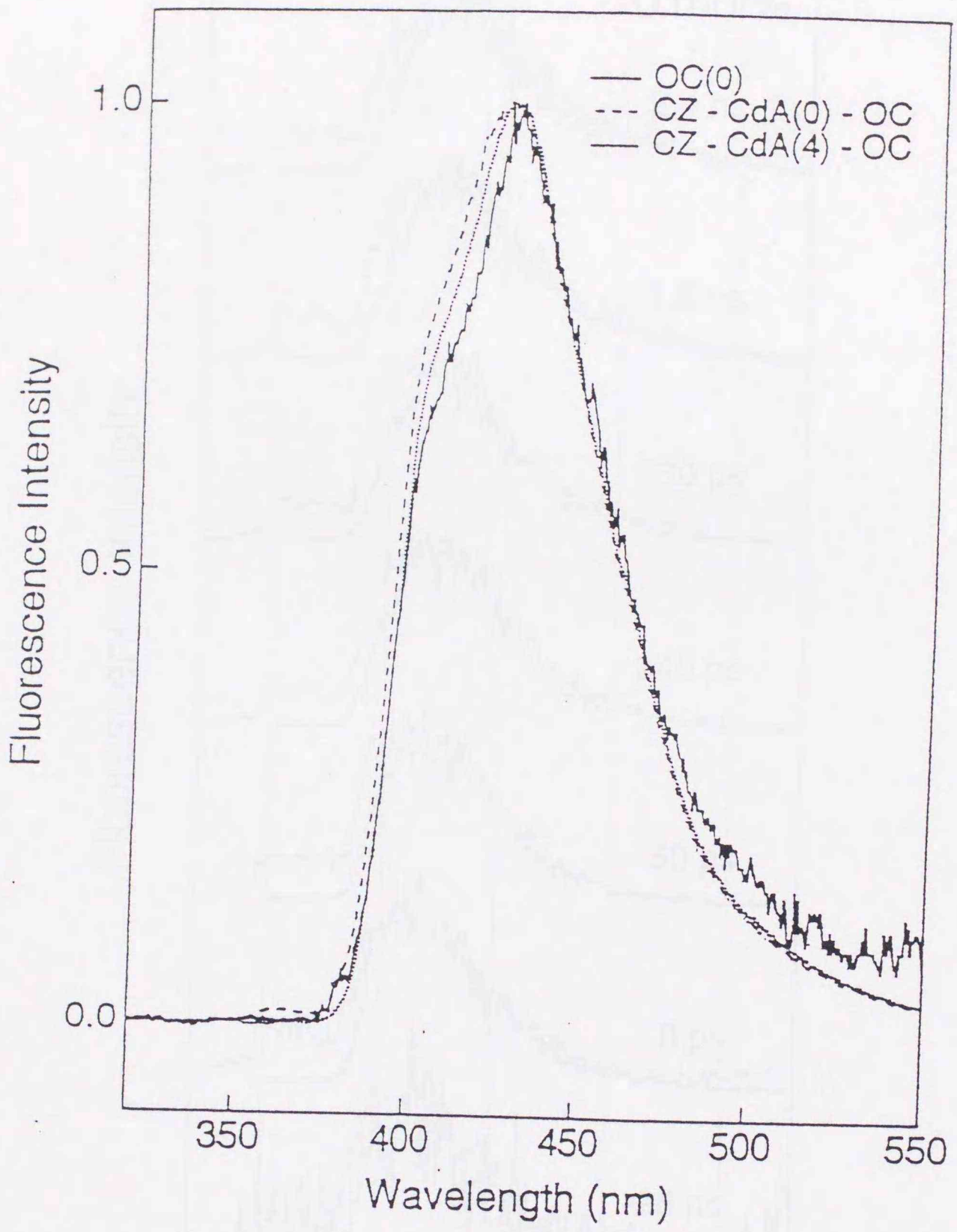


図3.5　CZの蛍光成分を差し引いたCZ-CdA(n)-OC (n=0, 4, 10)の蛍光スペクトルおよびOC(0)の蛍光スペクトル。CZ および OC の濃度はいずれも 10 mol%。起波長 295 nm。各蛍光スペクトルの最大強度で規格化している。

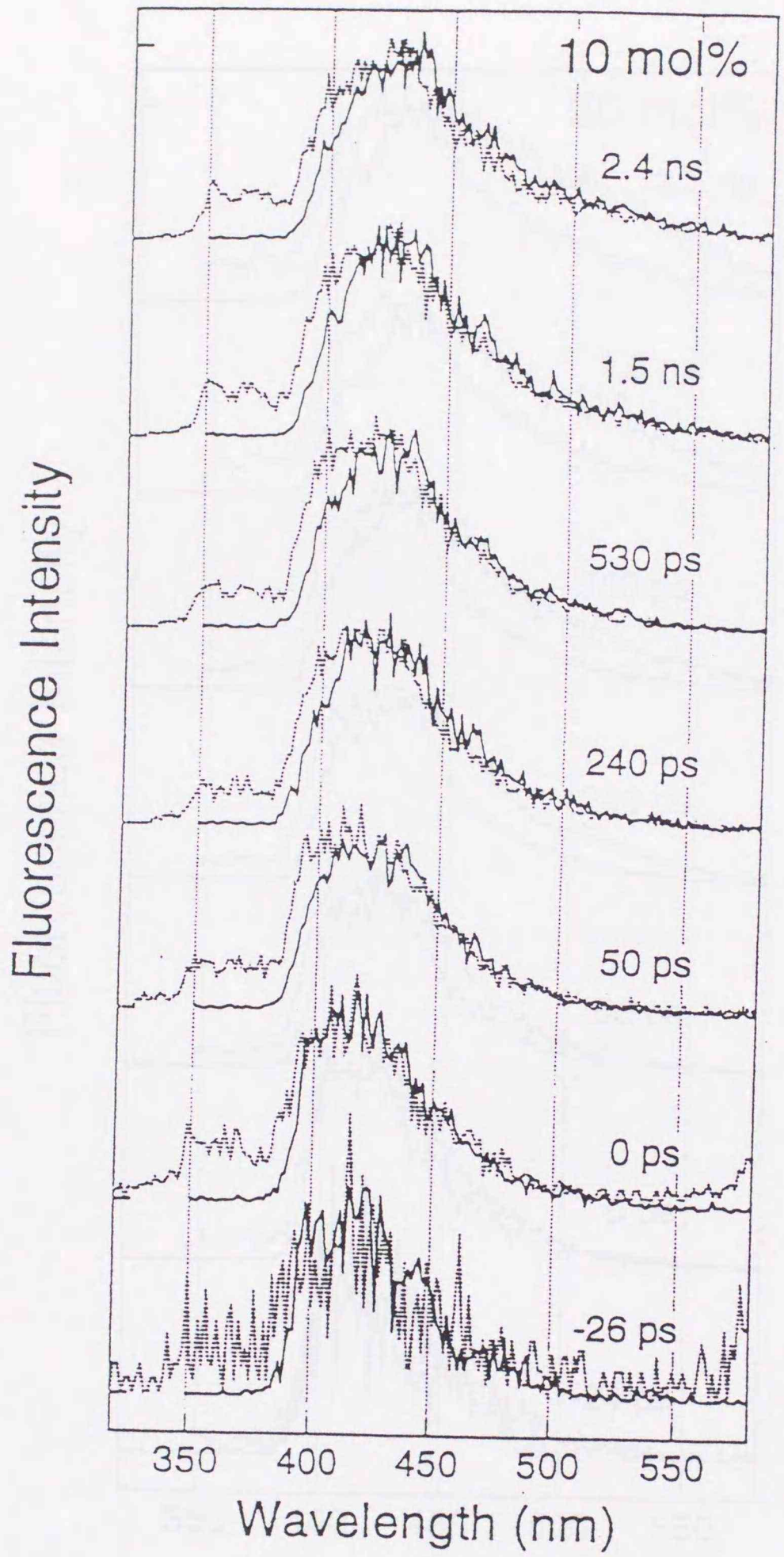


図3.6　OC(0)（実線）およびCZ-CdA(0)-OC（点線）の時間分解蛍光スペクトル。励起波長295 nm。CZおよびOCの濃度は10 mol%。

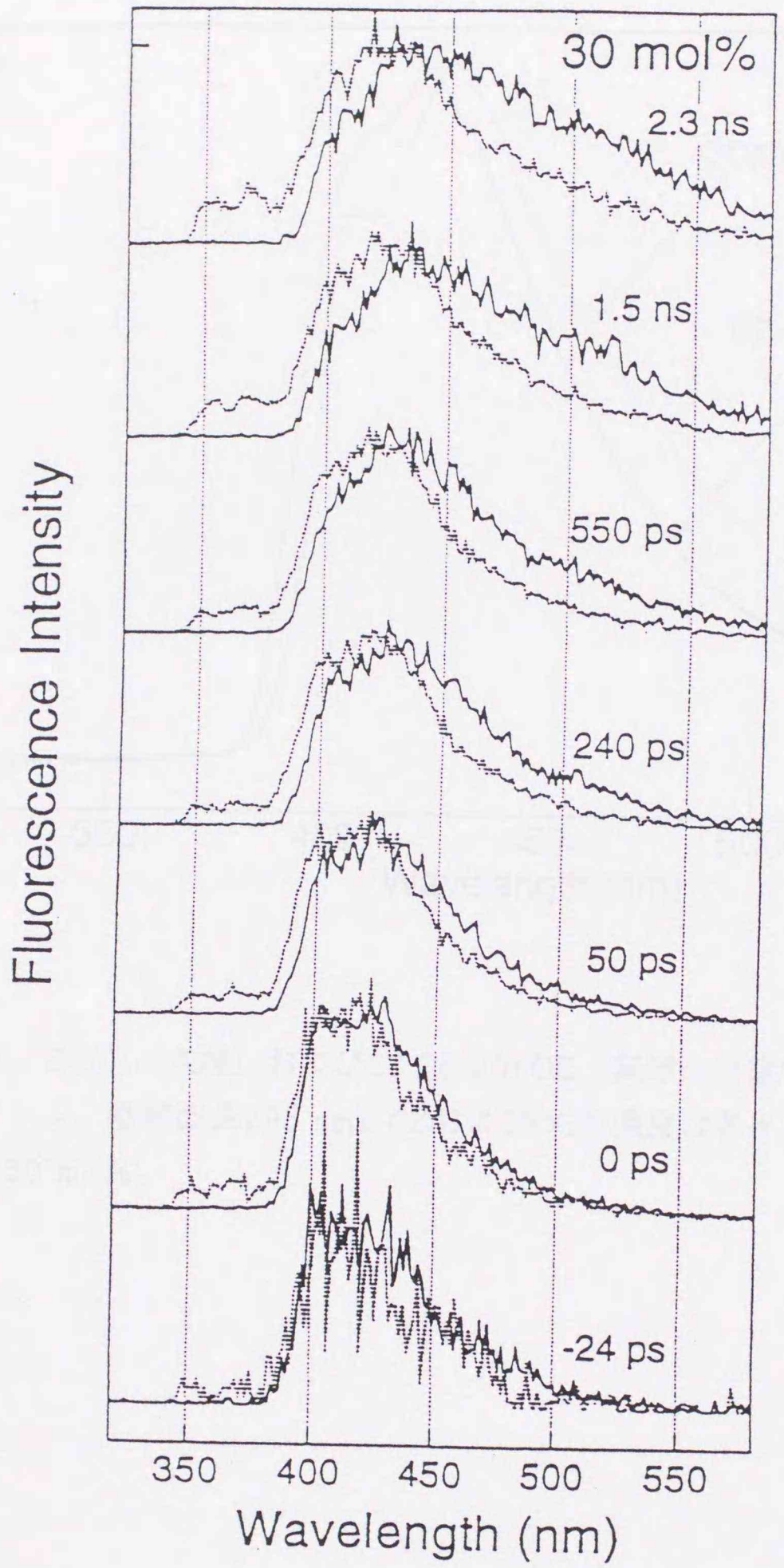


図3.7　OC(0)（実線）およびCZ-CdA(0)-OC（点線）の時間分解蛍光スペクトル。励起波長295 nm。CZおよびOCの濃度は各々10 mol%および30 mol%。

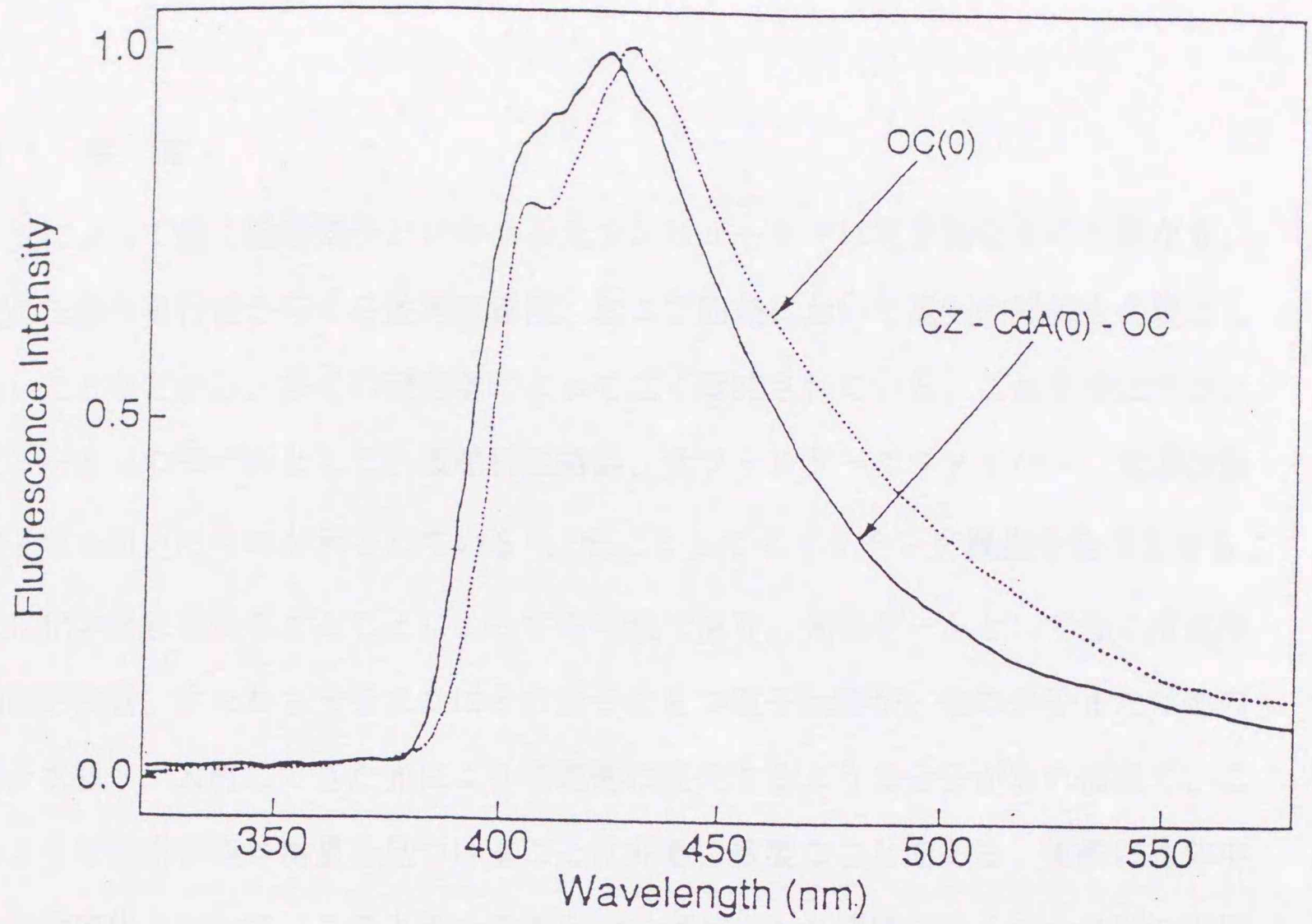


図3.8　OC(0)（点線）およびCZ-CdA(0)-OC（実線）の定常光蛍光スペクトル。励起波長295 nm。CZおよびOCの濃度は各々10 mol%および30 mol%。

第4章　フォトクロミックＬＢ膜による光スイッチング並列演算素子の制作

4.1　序　論

光によって働く論理素子、いわゆる光コンピューターは電子的なものと異なり、光の伝搬の平行性からくる並列演算性、および回路において電気的配線を必要としないことなどから、多くの研究者によって広く研究されている。これまでに光コンピューターのモデルとして、複屈折性結晶、光フィルターやファイバー、光導波路素子等を用いたものが示されている[1)]。光によってスイッチング機能を発現させることは化学現象を利用することによっても可能であり、光学ゲートとして働く光化学的反応物質、すなわち分子またはその分子のもつ電子状態が、他の分子または他の電子状態へ、入射してきた光により可逆的に変化するような分子があれば良く、このような機能を持つ物質を見つけることは非常に重要なことである。実際に生体中の光受容体において、このような機能を持つ光ゲートの機構をいくつかの例の中にみることができる[2)]。例えば緑色植物において光合成反応のトリガーとして働くフィトクロームでは、照射される光の波長によって可逆的光化学反応の方向がスイッチされる。また植物の光合成アンテナ系においては、光励起エネルギー伝達は色素タンパク積層構造体の中につくられたチャンネルを通して行われ、高い効率で反応中心へ伝達されている。

このような光合成アンテナ系の人工的なものは、LB 法[3)]により作成することが可能である。本論文第３章において、LB 膜中でのカルバゾールーオキサシアニンの２層間における励起エネルギー移動について検討した。LB 法を用いた場合、種々異なる分子を任意の順序で積層することができるので、カルバゾールーオキサシアニンの次に適当なアクセプター層を累積することにより、一方向にエネルギー移動が起きるようなヘテロ分子積層構造体をつくることができ、人工アンテナ色素系がつくられる[4-6)]。図４.１に LB 多層膜中における一方向への励起エネルギー移動の模式図

を示す。各層からの蛍光は、外側の層から内部の層への励起エネルギー移動に従って連続的に変化する[6]。この連続的励起エネルギー移動の速度論的解析はピコ秒時間分解蛍光スペクトルを測定することにより行うことができる。このようなLB多層膜中に、フォトクロミック化合物であるスピロピラン誘導体を含む単分子膜を組み込むなら、ＵＶ光または可視光の照射によりスピロピラン⇄メロシアニンのフォトクロミック反応を制御することによって、励起エネルギー移動をスイッチングすることが可能である[7]。このエネルギー移動のスイッチングは、各々の層から発せられる蛍光強度を測定することにより検出することができる。LB膜は2次元的な拡がりをもつ有機薄膜であるから、このようなタイプのフォトクロミックLB多層膜は、2次元のパターンで入力信号、制御信号を加えることによって並列演算型光スイッチング分子素子として機能すると考えられる。

本研究は、フォトクロミックLB多層膜の光プロセッサーとしての適応性を調べるために行ったものである。本論文ではまずLB多層膜中における連続的励起エネルギー移動について議論する。次にフォトクロミックLB多層膜のフォトクロミック反応の動力学および光スイッチング特性について示す。さらにこのLB多層膜の2次元並列プロセッサーとしての適応性について議論する。

4．2　ＬＢ多層膜中における連続的励起エネルギー移動

本研究で製作した光スイッチングLB多層膜は、層間の励起エネルギー移動を利用するものである。本論文第3章において、2層間における励起エネルギー移動について議論した。本章ではLB膜中における連続的励起エネルギー移動、すなわち多層系における一方向への励起エネルギー移動について議論する。

作製したLB膜は、ドナー層（D）とアクセプター層（A_1, A_2, A_3）、すなわちD-A_1（以後2Lと略す）、D-A_1-A_2（3L）、D-A_1-A_2-A_3（4L）から成るものである。LB多層膜の作製法についてはAppendix Aに記す。4L系の摸式図を図4.2に示す。6～8層の単分子膜を次のような順序で石英基板上に累積した。（1）5層の

パルミチン酸のカドミウム塩、（2）色素（A_1, A_2, A_3）を含んだパルミチン酸単分子膜、（3）カルバゾール（D）の単分子膜、（4）パルミチン酸の単分子膜。色素分子の濃度は各々 10 mol% であり、層間距離は 25 Å である。

図4.3にエネルギー準位ダイアグラムと励起一重項状態 S_1 の D から A_1, A_2, A_3 への励起移動の経路を示す。ここに関与する励起エネルギー移動は基本的には Förster の双極子ー双極子相互作用に基づくものであり、移動速度を決定する要因はドナー蛍光とアクセプター吸収のスペクトルの重なり、分子配向、およびドナー・アクセプター間の距離である[6]。D の光励起に続いて、励起エネルギー緩和に2つの競合過程がある。(a) D のS_1状態における振動緩和、および (b) D の初期励起準位から A の等エネルギー準位への直接の移動である。同様の競合過程が A_1 から A_2 および A_2 から A_3 への移動において起こる。溶液やガラス中のような均一分散系においては、S_1 状態における振動緩和（過程 a） は、高い振動準位からの直接のエネルギー移動 (過程 b) に比べ、充分速いということは良く知られている。しかし、LB 膜や光合成アンテナ系のように、ドナーとアクセプター分子が短い距離で連続的に配置されている系においては、過程 b が無視できないという可能性もある。

このような LB 多層膜に対しピコ秒パルスレーザーおよび時間相関単一光子計数法を用いた時間分解蛍光測定が行われている。図4.4にYamazakiらにより行われた 4L 系の LB 多層膜の時間分解蛍光スペクトルを示す[8]。ピコ秒の時間スケールでスペクトルは時間と共に大きく変化しているのがわかる。 295 nm におけるD 層の励起の後、350 nm にDの蛍光が現われ、-15～0 ps の領域で 420 nm に A_1 の弱い蛍光バンドが、またその後、0 ps より後に 470 nm にA_2 のバンドが現われ、最後に 500 ps 後に 580 nm に A_3 のバンドが現われる。同様のスペクトル変化が 2L 系および 3L 系においても見られる。ここで、内部の層からの蛍光の立ち上がりが外部の層からのものに比較して遅くなり、移動速度が層間の発色団の距離に大きく依存していることがわかる。これらの結果は、LB 多層膜における励起エネルギー移動が光合成アンテナ系と同様に、外部の層から内部の層へ連続的に起きていることを示

している。

4．3　フォトクロミックLB膜中での励起移動のスイッチング

スピロピランおよびその誘導体は、可逆的なフォトクロミック反応を起こすことが知られている[7]。スピロピラン（SP）にUV光（～380 nm）を照射した場合、SPはメロシアニン（MC）に変化し、また逆に、MCは可視光（～560 nm）を照射することによりSPへ変化する。長鎖アルキル基を導入したスピロピランの誘導体を用いることにより、SPを含む単分子膜およびLB多層膜を作製することができる[8]。本研究ではオキサカルボシアニン（OCC）、SPおよびインドジカルボシアニン（IDC）より構成されるLB多層膜をAppendix Bに記した方法により作製した。図4.5および図4.6に、ここで使用したLB多層膜の構造およびこれらの色素の励起一重項状態S_1に関するエネルギー準位ダイアグラムを示す。OCC, MC, およびIDCのS_1のエネルギー準位はこの順序で低くなり、またそれぞれのドナー蛍光とアクセプター吸収のスペクトルの重なりが大きく、よって、Förster型励起エネルギー移動がこの積層の順序に従って起こることが予想できる。一方、SPのS_1エネルギー準位はOCCのS_1エネルギー準位より高く、OCCからの励起エネルギー移動は起こることができない。よって、励起エネルギー移動はフォトクロミック分子の状態（SPあるいはMC）に依存してスイッチされる。すなわち、UV光または可視光の照射に依存することになる。

励起エネルギー移動のスイッチング挙動は、各層からの蛍光を観測することによってなされる。OCCおよびIDCはそれぞれ510 nmおよび720 nmに蛍光を発する。このスイッチング挙動を定量的に調べるため、フォトンカウンティング蛍光分光光度計を作製作製した。その内容を第5章に示す。このシステムは2つの光源が付いている。一方はフォトクロミック反応を制御する（制御光）ためのもので、他方は励起子を発生させるものである。制御光はバンドパスフィルターにより波長を選択し、その強度は0.1 ～ 10 mW/cm^{2}の範囲で変化させることができる。蛍光を

モニターするための励起光源はモノクロメーターにより分光される。試料からの蛍光は集光され、ポリクロメーターを通して光子計数型イメージインテンシファイドマルチチャンネル検出器（Hamamatsu PC-IMD type 5）により観測される。測定結果を図4.8に示す。UV光（380 nm）照射の下、すなわち励起移動回路が開いている場合、励起はOCCからIDCへ移動し、IDCから蛍光が発される。可視光(560 nm)照射の下、すなわち回路が閉じている場合、OCCから蛍光が発される。図4.8に見られるように、OCCとIDCの蛍光強度は、UVまたは可視光の照射に依存して逆相的にスイッチされる。

フォトクロミック反応の定量的な解析は次のように行なった。フォトクロミック反応SP-MCにおいて、MC濃度の時間微分は次の式で表わすことができる[9]。

$$\frac{d[M]}{dt} = -k[M] + \frac{\Phi_1 I_0 (1-10^{-A})\varepsilon_S[S]}{\varepsilon_S[S]+\varepsilon_M[M]} - \frac{\Phi_2 I_0 (1-10^{-A})\varepsilon_M[M]}{\varepsilon_S[S]+\varepsilon_M[M]} \qquad (4.1)$$

ここで、[S] および [M] は各々 SP およびMCのLB膜中での数密度、Φ_1 およびΦ_2 は各々正反応および逆反応の量子収率、ε_S および ε_M はモル吸光係数、I_0 は照射光強度、A はその波長におけるLB膜中での吸光度 $A = (\varepsilon_S[S] + \varepsilon_M[M])$である。ここで、光照射前に [M] = 0 、照射光強度が充分強く、逆反応が無視できると仮定すると、式（4.1）は、次のように書くことができる。

$$(d[M]/dt)_{t=0} = I_0(1-10^{-A})\Phi_1 \qquad (4.2)$$

よって、光化学的に生成された MC の濃度は、(1) 照射光強度、(2) 吸収率、すなわち $1-10^{-A}$ 、(3) 光化学量子収率、(4) 光照射時間に比例することがわかる。ここでは

SP および MC の吸収変化の初期の傾きより反応量子収率を求め、$\Phi_1 = 0.44$ および $\Phi_2 = 0.04$ の値を得た。

次に各層間のエネルギー移動効率について検討を行った。励起エネルギー移動のスイッチングを行うにあたり、層間のエネルギー移動効率は重要な問題である。ここで起こる励起エネルギー移動は Förster 型のエネルギー移動であり、ここではエネルギー移動効率と色素濃度との関係について検討を行った。層間のエネルギー移動効率の測定は、OCC-SP の 2 層間においてはＵＶ光照射前の OCC の蛍光強度とＵＶ光照射後の OCC の蛍光強度より求めた。また MC-ICC 間のエネルギー移動効率は SP のみを累積した試料と SP-ICC 系の試料に紫外光を照射し、両者の MC からの蛍光強度の大きさから求めた。OCC-SP 系において、エネルギー移動効率を OCC の濃度の関数として表した結果を図 4.9 に示す。SP 濃度が 33.3 mol%の場合、OCC 濃度が 16.7 mol% まではほぼ一定のエネルギー移動効率 (約27%) を示すが、OCC 濃度が 33.3 mol% においては減少し約20% となっている。このような傾向は SP 濃度が 4.8 mol%, 14.3 mol% の場合にも見られ、ドナーである OCC の濃度が高くなるとエネルギー移動効率が低くなることがわかった。これは濃度の増加に伴い OCC が膜内において会合体（ダイマー、高次会合体等）を形成し、励起エネルギーのトラップサイトとなり、このトラップサイトへの面内での励起エネルギー移動が層間の励起エネルギー移動に競合するため、高濃度では層間の励起エネルギー移動効率が低下すると考えられる。よって今回作製した LB 多層膜においては OCC 濃度は約 10 mol% の濃度が最適濃度であることがわかった。また SP の濃度においては、MC として存在する濃度が高いほど励起エネルギー移動効率が高くなっている（図 4.10 ）。すなわちアクセプターの濃度が高いほど励起エネルギー移動効率が高くなることがわかる。今回測定した試料においては、SP 濃度が 33.3 mol% の濃度で励起エネルギー移動効率が最も良いことがわかった。さらに、MC-ICC への励起エネルギー移動効率は図 4.11 に示すように ICC の濃度の増加と共に高くなることがわか

る。よって今回測定した試料においてはICC濃度が25 mol%の濃度において最も良い励起エネルギー移動効率(約70 %)を示すことがわかった。

4．4　2D光スイッチングデバイスとしての応用性

図4.12aに示したダイヤグラムを用いてフォトクロミックLB素子の論理を考えてみよう。入力Pにおける1および0をそれぞれUV光および可視光照射に対応させ、出力における0および1をそれぞれ励起子がそこに”存在しない”および”存在する”こと、言い換えればそこから蛍光を”発しないこと”および”発すること”に対応させる。従ってDおよびAにおける出力0および1は、それぞれ550 nmの蛍光および720 nmの蛍光が”発しないこと”および”発すること”に対応する。その結果、入力Pに対するDおよびAの論理について言えば、出力DはNOT Pを意味し、一方、出力PはP、すなわちPと同じものである。ここで更に図4.12bに示した、2つのフォトクロミック分子を含み2つの入力をもつ2入力型素子について考えてみよう。P_1、P_2という2つの入力信号に応答して、出力Dは前述と同様にNOT P_1を与え、出力A_1は、P_1 X NOT P_2を与え、出力A_2はANDを出力し、これはP_1およびP_2が1の場合のみ1を与える。

LB膜は2次元膜であるため、フォトクロミックLB膜はパターン論理素子または並列演算素子に応用することができる。そこで本研究では、ここでつくられた2次元光論理素子の性能を、谷田、市岡らによって提案されている2次元空間光変調器のモデル[10,11]に従って考えてみる。図4.13にここで作製した並列演算素子の構造摸式図を示す。ここでこの素子の大きさ(D^2)を100 mm^2とし、1つのピクセルの大きさを1 μm^2とする。よって、この素子に含まれるピクセルの数(N^2)は次のように記すことができる。

$$N^2 = D^2 / \alpha^2 d^2 \qquad (4.4)$$

ここで因子αはマージンファクターであり、隣のピクセルと情報が混じりあうことを

避けるための領域である。このスイッチング素子の演算性能Pは、次のように記すことができる。

$$P = \nu N^2 \qquad (4.5)$$

ここでνはスイッチング速度、すなわち1秒間に繰り返しスイッチング（ここでは単純化のためNOT 演算）ができる数である。ここで、10mol% の濃度のLB単分子膜中には1 μm^2 のピクセル中に、5 X 10^5 個のフォトクロミック分子が含まれていることを記しておく。我々はスイッチングのしきい値として、ピクセル中の分子の半数がMCに変化する点を用いた。式（4.2）に示したように、フォトクロミック反応の速度は制御光強度に依存する。反応量子収率および種々のタイプの光源強度より、各々の光源におけるスイッチング（反応）時間を計算した。表4.1に計算の結果を示す。Xe ランプやエキシマー色素レーザー、モード同期 Nd:YAG レーザー等の穏やかな光束の場合、スイッチング速度は明かに遅すぎる（0.2～0.18 sec）。一方、cw-アルゴンイオンレーザーやエキシマーレーザー（XeF）のような大光束の場合、スイッチング時間は実際の使用に適応できる程充分短い（10^{-3} ～ 10^{-4} sec）。しかしエキシマーレーザーの場合、25 ns の間に膜表面に大きな光子密度で入射するためLB 膜中において多光子吸収が起こり、表面温度が上昇し、膜の多層構造に大きなダメージを与えることが予想される。一方、cw-アルゴンイオンレーザーの場合、その光強度は4 μs（スイッチング周波数 10^4 s^{-1}）の間に広がっている。この場合多光子吸収は起こらず、しかしスイッチング速度は 0.1 msec と速い。その結果、ここではcw-アルゴンイオンレーザーが制御光光源として適していることがわかる。スイッチング速度（$\nu = 10^4$ s^{-1}）から計算した結果から、この素子のパフォーマンスを式（4.4）から見積ると、P = 10^{12} NOT　演算 s^{-1} となる。この値は液晶ライトバルブ（P = 7 X10^9 NOT 演算 s^{-1}）、光双安定素子（P = 7 X 10^{12}）、光ー電子ハイブリッドデバイス（6 X 10^{14}）およびOPALS（1 X 10^{19}）等の光スイッチング

デバイスとほぼ同等のものである。よって、このタイプのフォトクロミックLB膜は光スイッチング分子デバイス、とりわけ光コンピューターの素子として適応可能であることが結論される。

Appendix A. 連続的励起エネルギー移動ＬＢ多層膜の作製法

D, A_1, A_2, A_3層に使用した色素はそれぞれ10-(3,6-dihexadecanoylcarbazol-9-yl)decanoyl trimetyl ammonium bromide （九州大学国武教授および君塚博士らの合成による[12]）、1,1'-dioctadecyloxacarbocyanine parchlorate (日本感光色素研究所）、1,1'-dioctadecylthiacyanine parchlorate （日本感光色素研究所）、1,1'-dioctadecyl oxadicarbocyanine parchlorate （Molecular Probe）である。パルミチン酸（和光純薬）はエタノールで５回再結晶して使用した。パルミチン酸と少量の色素を混合したクロロホルム溶液を3 x 10-4 mol/lの塩化カドミウム下層水溶液上に展開する。この下層溶液は温度17°C、pH 6.3に調整されている。水面上に形成した混合単分子膜は表面圧25 mN/mの下、石英基板上に累積した。各層の色素濃度はすべて5 mol%とした。膜内におけるドナーーアクセプター間の距離は色素のアルキル鎖の長さより25 Åである。無蛍光性石英基板ははじめに表面を平坦かつ疎水性にするためパルミチン酸カドミウム単分子膜を５層累積した。この上に色素層を累積した後、さらに保護膜としてアラキン酸カドミウム単分子膜を２層累積した。

Appendix Ｂ　フォトクロミックＬＢ多層膜の作製法

D, SP, A_1として使用した色素は各々3,3'-dioctadecyl-2,2'-oxacarbocyanine parchlorate (OCC)、1-octadecyl-3,3'-dimethyl-6-nitro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] (SP)、1,1'-dioctadecyl-3,3,3',3'-tetramethyl-2,2'-(4,5,4',5'-dibenzo)indodicarbocyanine parchlorate (ICC)である。これらの色素はすべて日本感光色素研究所から入手したものを使用した。ステアリン酸、アラキン酸、トリパルミチンは和光純薬から入手し

たものをエタノールで数回再結晶して使用した。アラキン酸とOCCまたはICCおよびトリパルミチンとSPを混合したクロロホルム溶液を3 x 10-4 mol/lの塩化カドミウム下層水溶液上に展開する。この下層溶液は温度20°C、pH 6.3に調整されている。水面上に形成した混合単分子膜は表面圧15 mN/mの下、石英基板上に累積した。

参考文献

1) R. Arrathoon, ed., *Optical Computing: Digital and Symbolic* (Dekker, New York, 1989).

2) F. Lenci, F. Ghetti, G. Volombetti, D. -P. Hader and P. -S. Song, eds., *Biophysics of Photoreceptors and Photomovements in Microorganisms. NATO ASI Series A: Life Sciences* Vol. 211 (Plenum, New York, 1990).

3) H. Kuhn, D. Möbius and H. Bücher, in *Physical Method of Chemistry*, eds. by A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, Part IIIB, pp 577-702.

4) J. Klafter and J. M. Drake eds., *Molecular Dynamics in Restricted Geometries,* (Wiley Interscience, New York, 1989).

5) I. Yamazaki, N. Tamai and T. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **94**, 516 (1990).

6) I. Yamazaki, N. Tamai, T. Yamazaki, A. Murakami, M. Mimuro and Y. Fujita, *J. Phys. Chem.*, **92**, 5035 (1988).

7) H. Duerr and H. Bouas-Laurent, eds., *Photochromism. Molecules and Systems* (Elsevier, Amsterdam, 1990).

8) T. Minami, I. Yamazaki, T. Yamazaki and N. Tamai, in *Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials*, Vol. 12, M. Doyama, S. Somiya, R. Chang and S. Tazuke, eds. (MRS, Pittsburgh, 1989), pp 267-272.

9) T. Minami, N. Tamai, T. Yamazaki and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3988 (1991).

10) J. Tanida and Y. Ichioka, *Appl. Opt.*, **25**, 1565 (1986).

11) J. Tanida and Y. Ichioka, *Appl. Opt.*, **27**, 2926 (1988).

12) N. Kimizuka, M. Tsukamoto and T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 909 (1989).

表4.1　制御光光源の種類とそれらを使用した場合の光スイッチング時間

制御光光源	仕様	光子数（光子/パルス μm^2）	SP－MC異性化時間（s） a)
150 W Xe ランプ	λ = 300 nm b) $\Delta\lambda$ = 10 nm c) w = 4 μs d) R = 4000 Hz e)	3.3×10^{9}	0.27
cw アルゴンイオンレーザー	λ = 515 nm w = 4 μs R = 4000 Hz	0.63×10^{13}	1.4×10^{-4}
エキシマーレーザー（XeF）	λ = 351 nm w = 25 ns R = 100 Hz	0.38×10^{10}	2×10^{-3}
エキシマー色素レーザー	λ = 300 nm w = 10 ns R = 100 Hz	0.28×10^{8}	0.37
モード同期 Nd-YAG レーザー	λ = 300 nm w = 2 ps $R = 2 \times 10^{6}$ Hz	0.24×10^{2}	18.4

(a) 光異性化時間は LB 膜中の SP の半分（5×10^{5} 分子）が MC へ光異性化する時間。
(b) 波長
(c) スペクトルバンド幅
(d) パルス幅
(e) 制御光の繰り返し速度

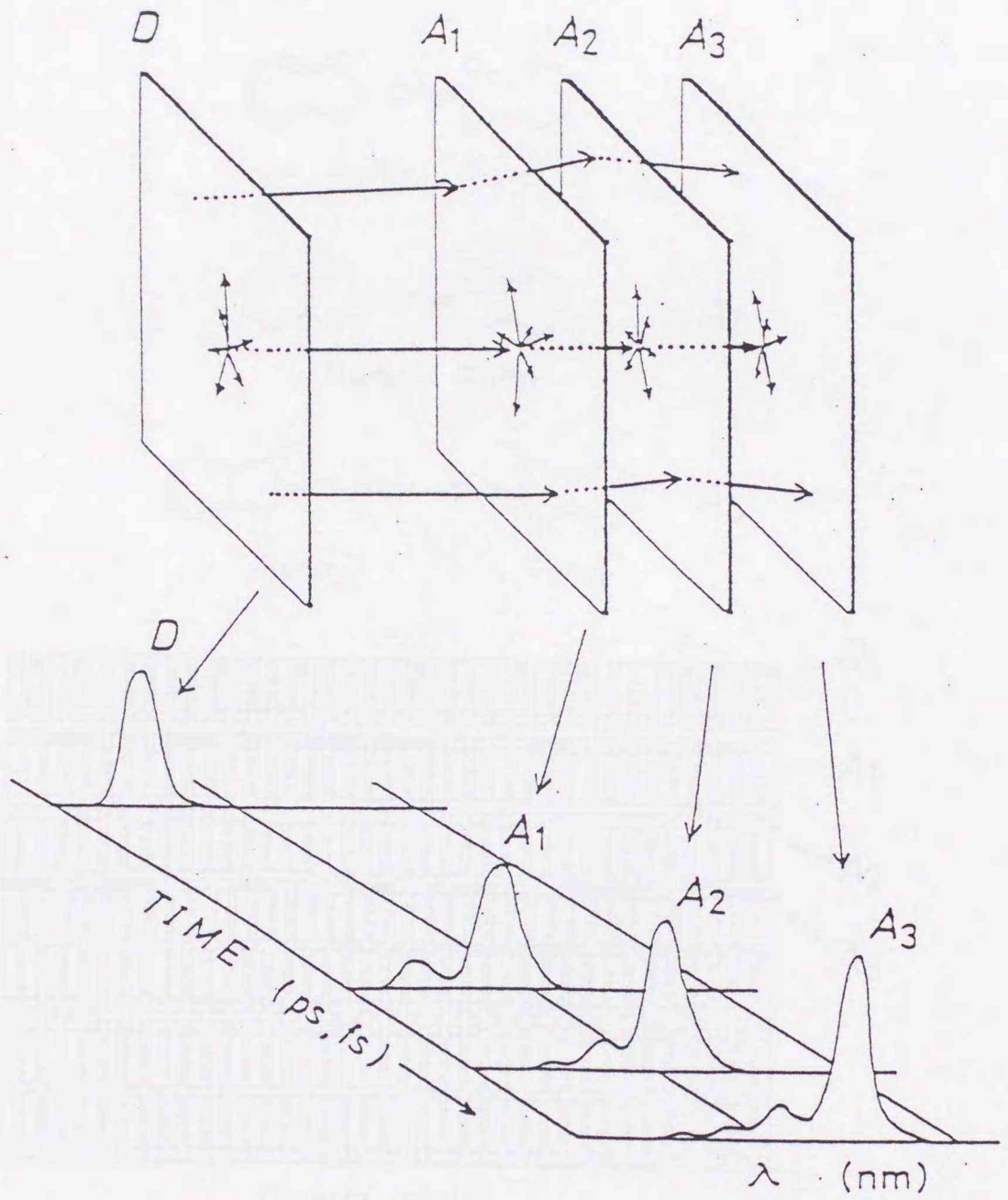
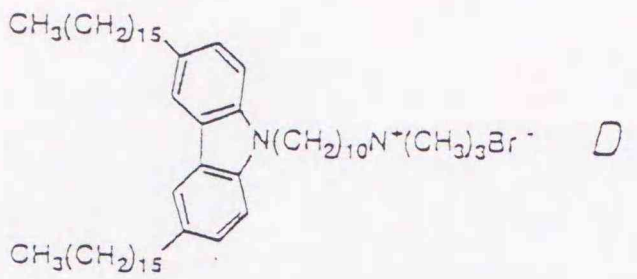
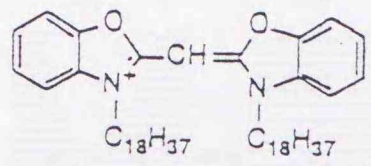


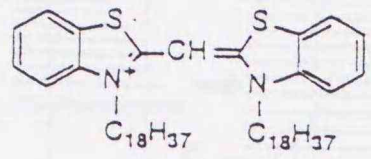
図４.１　ＬＢ多層膜中における連続的エネルギー移動およびその時間分解蛍光スペクトルの模式図。ピコ秒レーザーによるD層の励起後、DからA_1, A_2, A_3へと連続的に励起エネルギー移動が起こる。



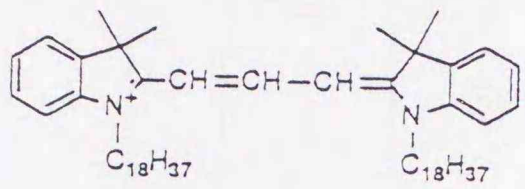
D



A_1



A_2



A_3

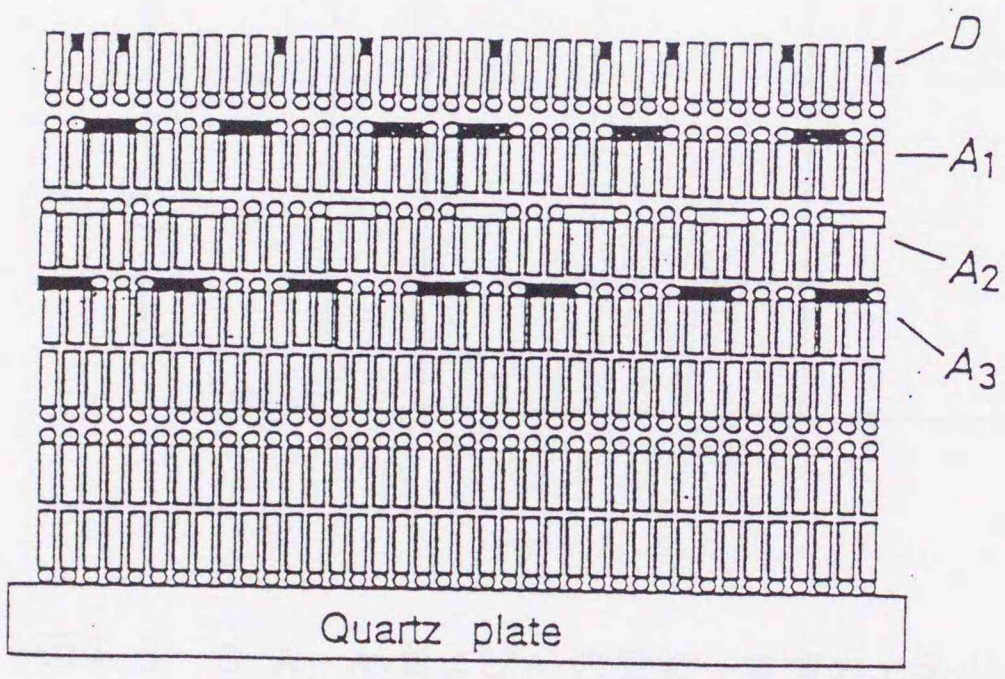


図４.２　作製したＬＢ多層膜の構造。各層の色素濃度はすべて５ mol%である。

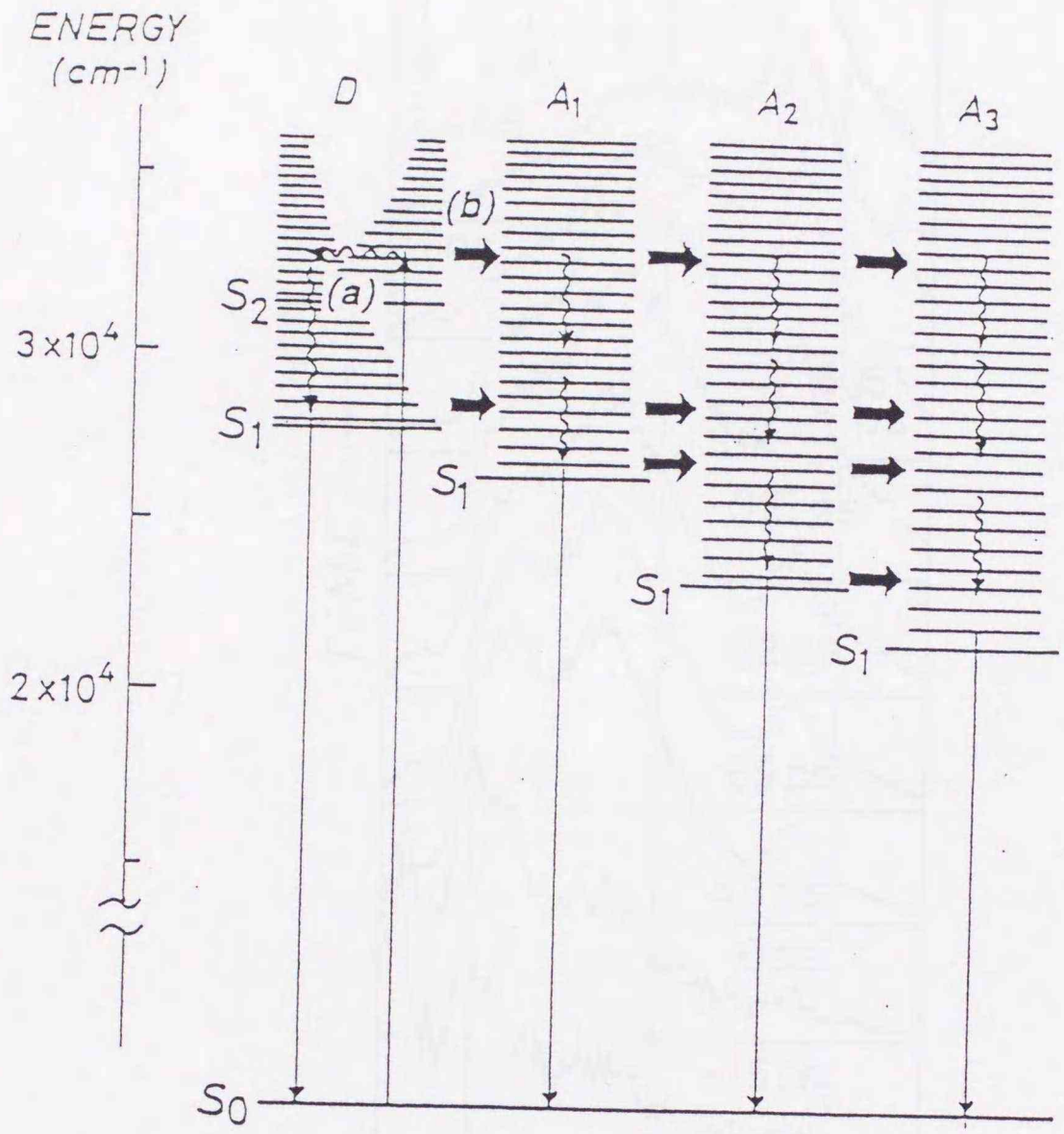


図4.3　D, A_1, A_2およびA_3の励起一重項のエネルギー準位ダイアグラムおよび励起エネルギー移動の経路。Dの励起後($S_0 \rightarrow S_2$)、励起エネルギー緩和は2つの競合過程で起こる；(a) DのS_2からS_1への振動緩和、および(b) Dの初期励起状態からA_1への励起エネルギー移動。

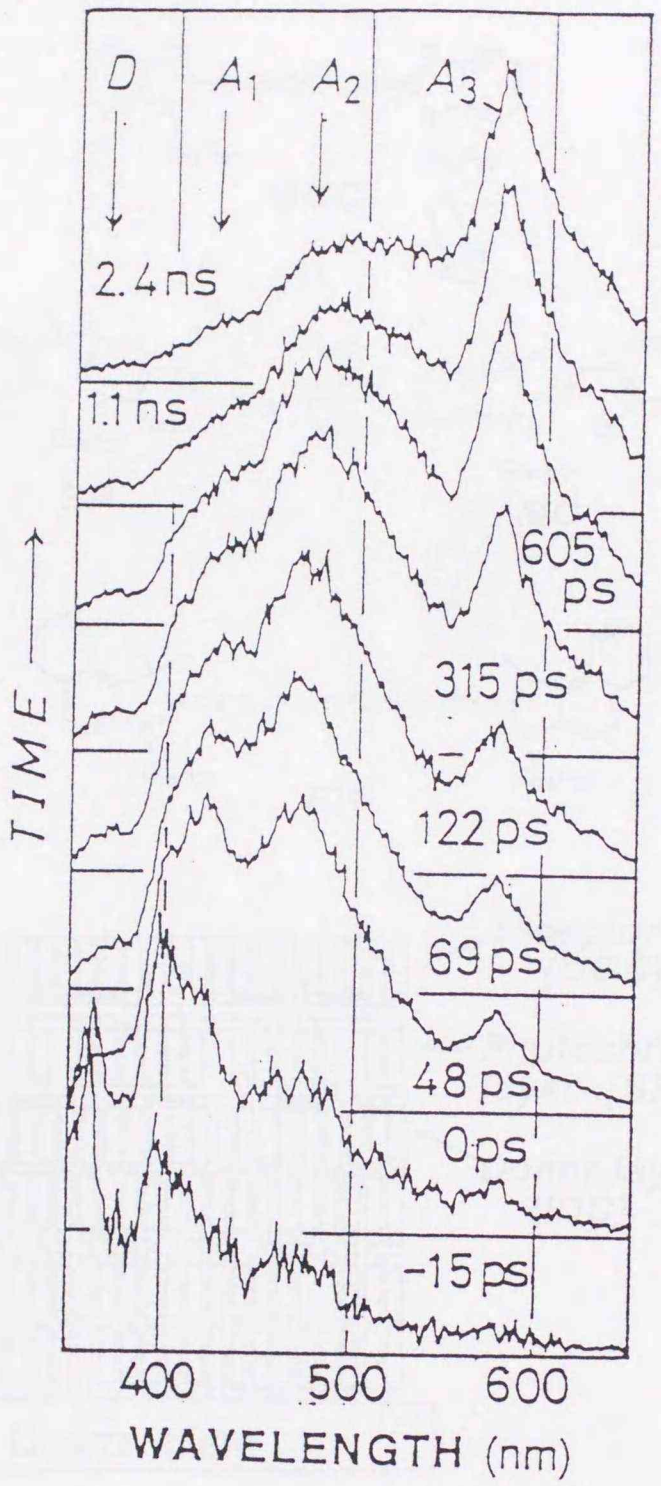
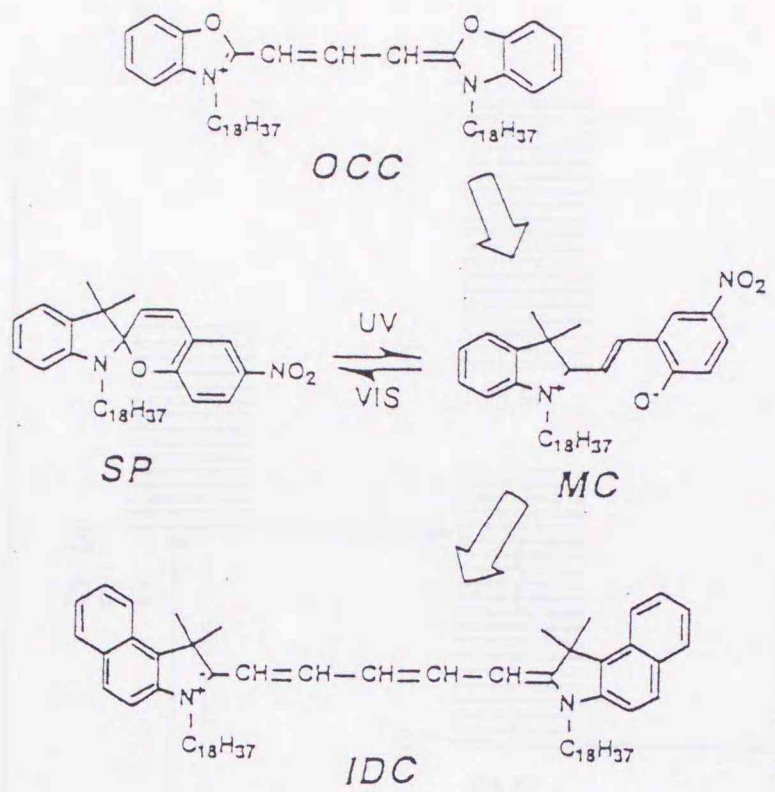


図4.4　D, A1, A2 およびA3を含むＬＢ多層膜の時間分解蛍光スペクトル。励起波長295 nm。



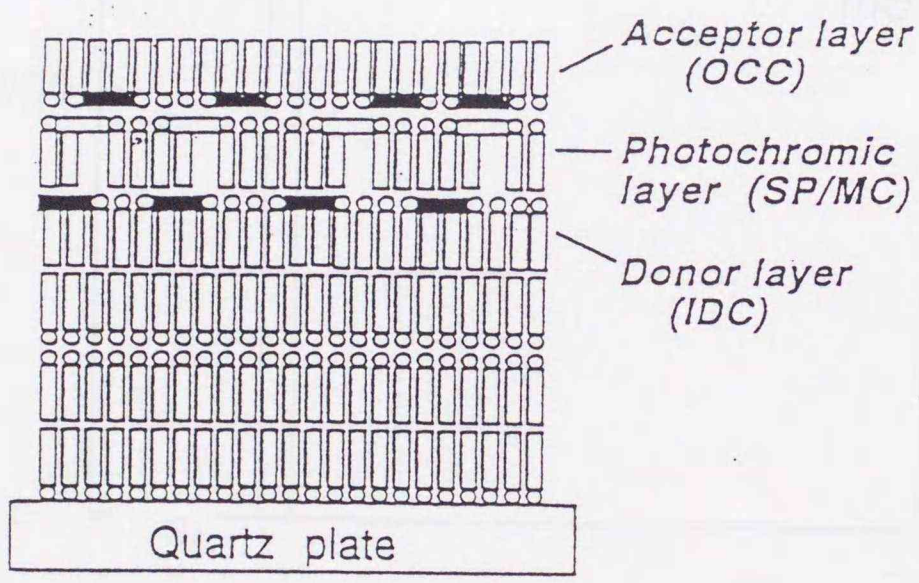


図４.５　フォトクロミックＬＢ多層膜の構造および励起エネルギー移動の経路。ＵＶ光を照射しメロシアニンを形成することによりOCC→MC→ICCと励起エネルギー移動が起こり、可視光照射によりPSを形成することにより励起エネルギー移動が起こらなくなる。

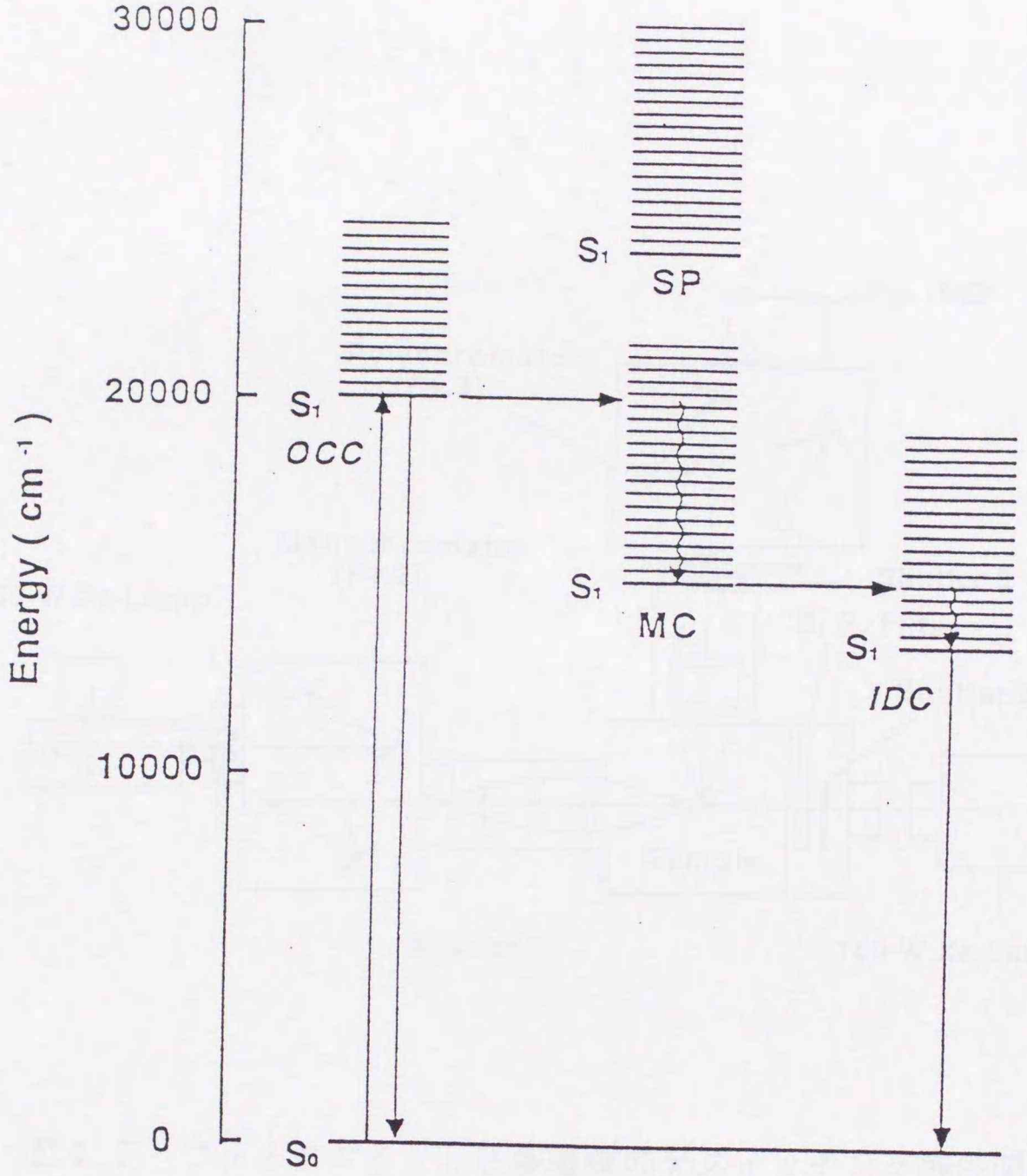


図4.6　OCC, SP, MC, IDC の励起一重項状態 S_1 のエネルギー準位ダイアグラム。

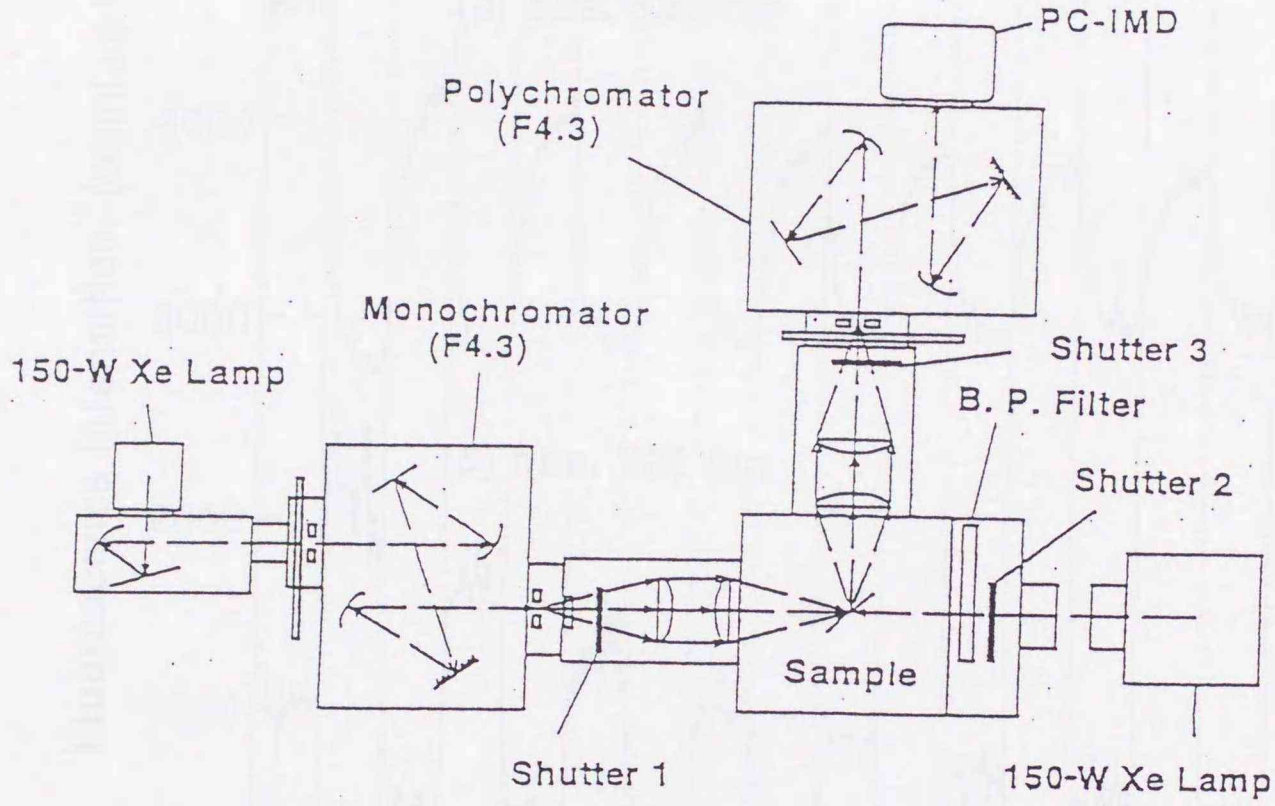


図４.７　フォトクロミクＬＢ多層膜の光スイッチング特性測定装置の構成図。

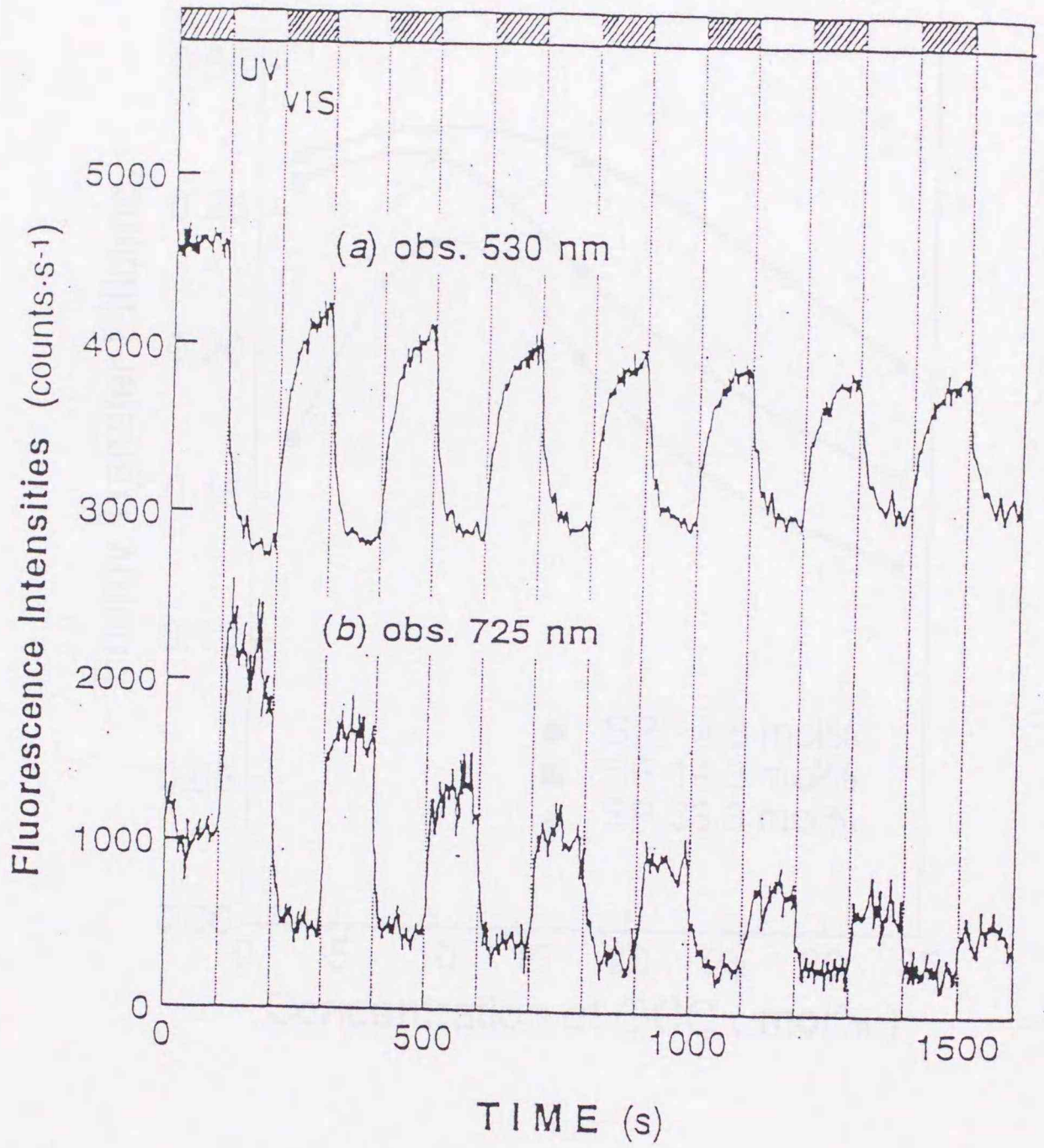


図4.8　フォトクロミックＬＢ多層膜の光スイッチングによる蛍光強度の変化。(a) ドナー層（OCC）からの蛍光の強度、(b) アクセプター層（ICC）からの蛍光の強度。これらはＵＶ光および可視光照射により逆相的にスイッチされる。

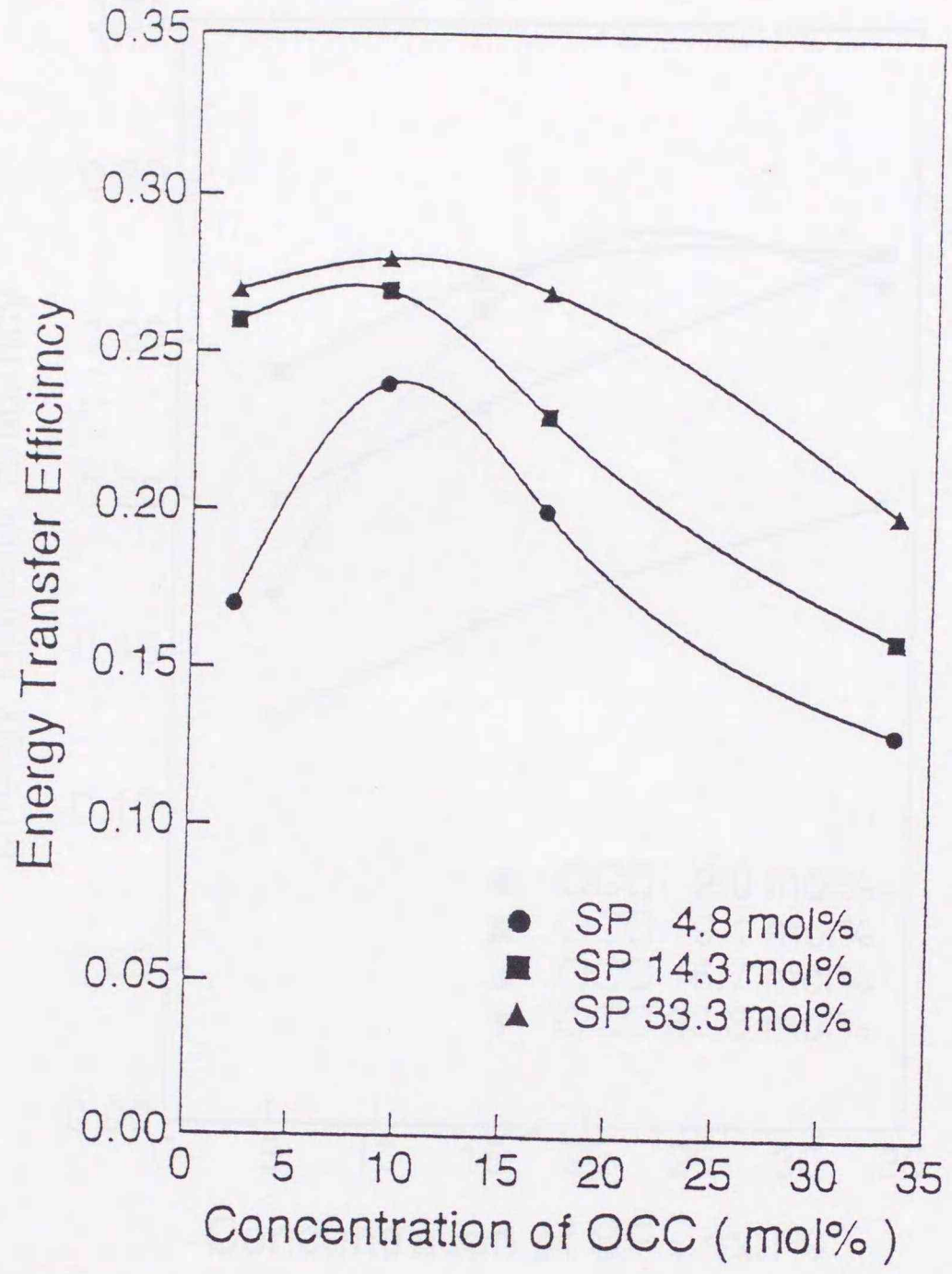


図４.９　励起エネルギー移動効率のOCC濃度に対する変化。SPはＵＶ光照射によりMCとしている。

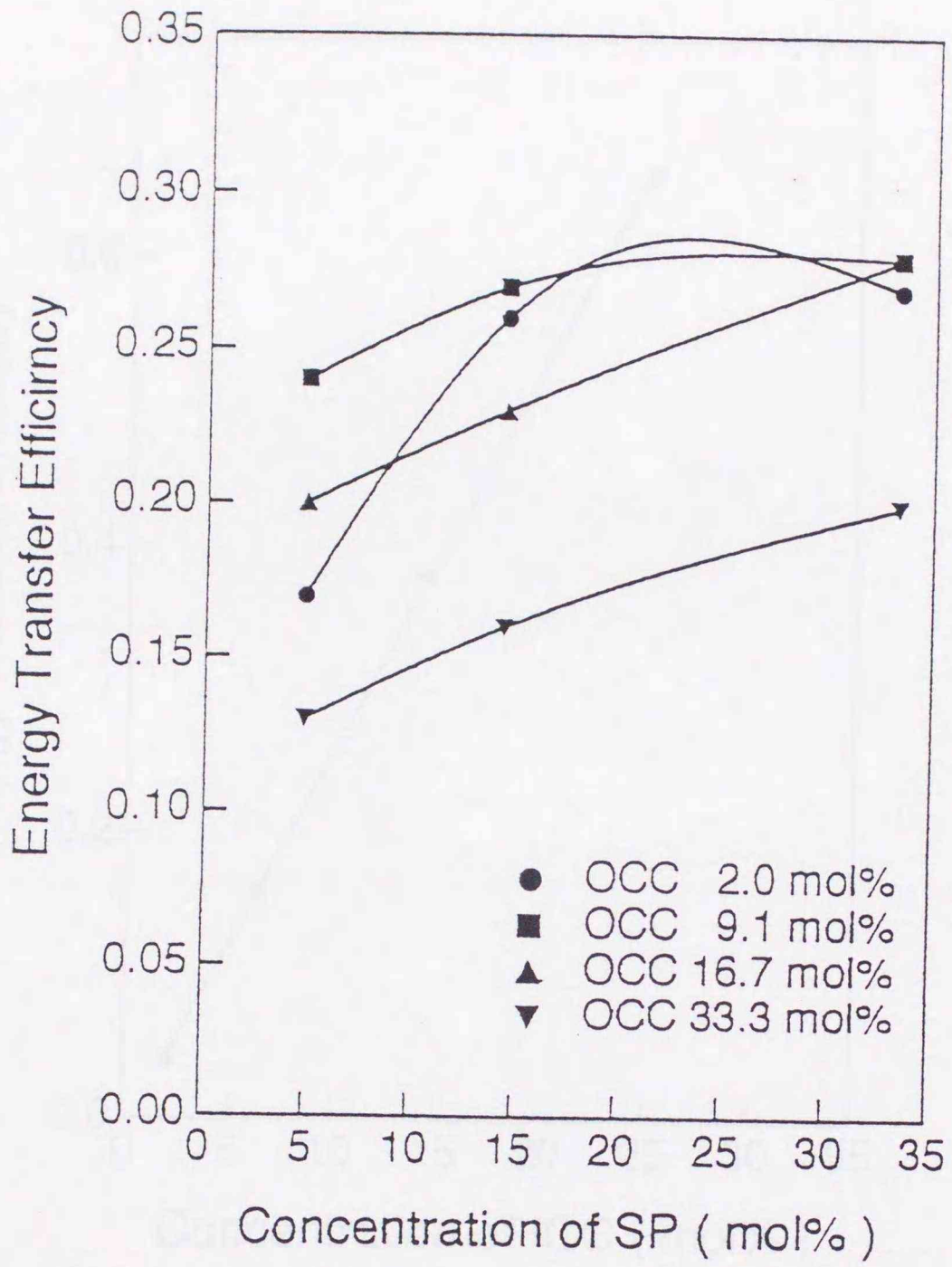


図４.１０　励起エネルギー移動効率のSP濃度に対する変化。SPはＵＶ光照射によりMCとしている。

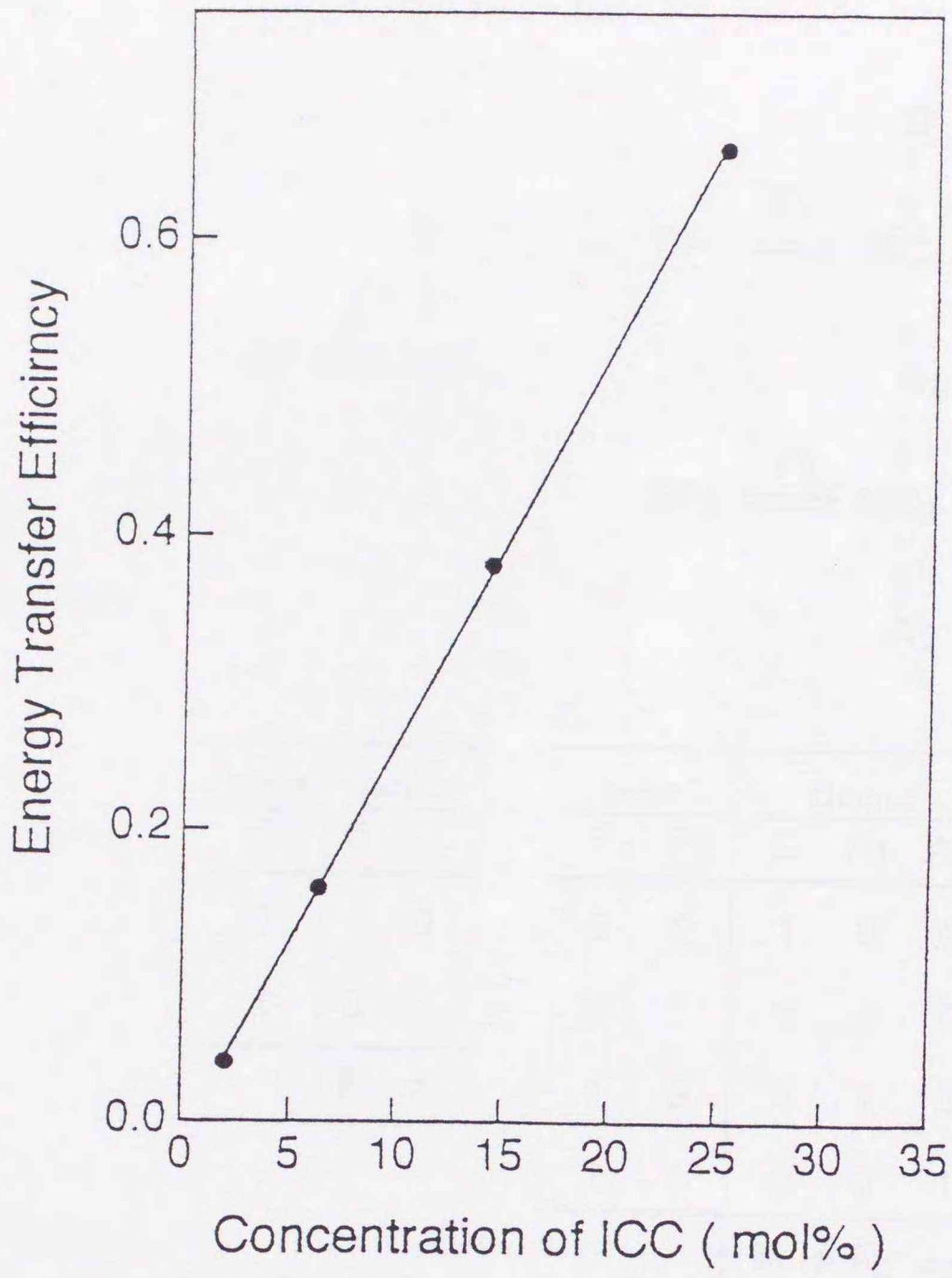
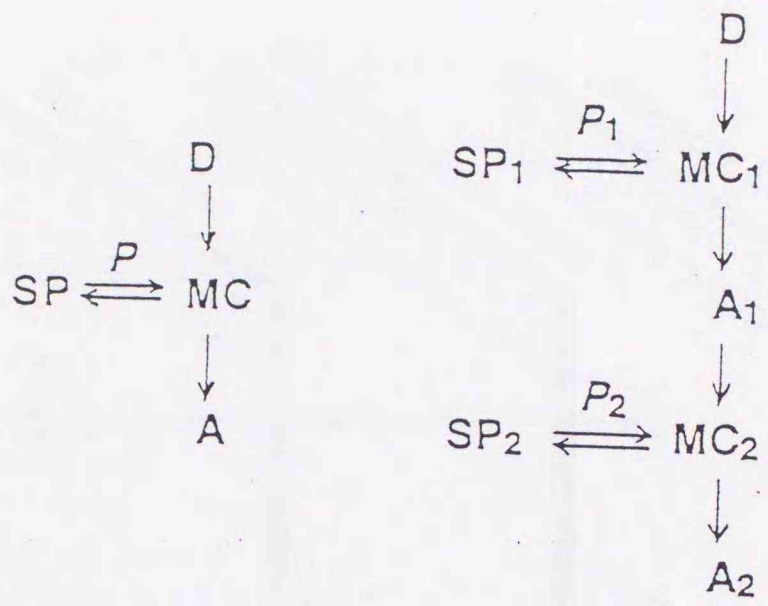


図４．１１　励起エネルギー移動効率のICC濃度に対する変化。

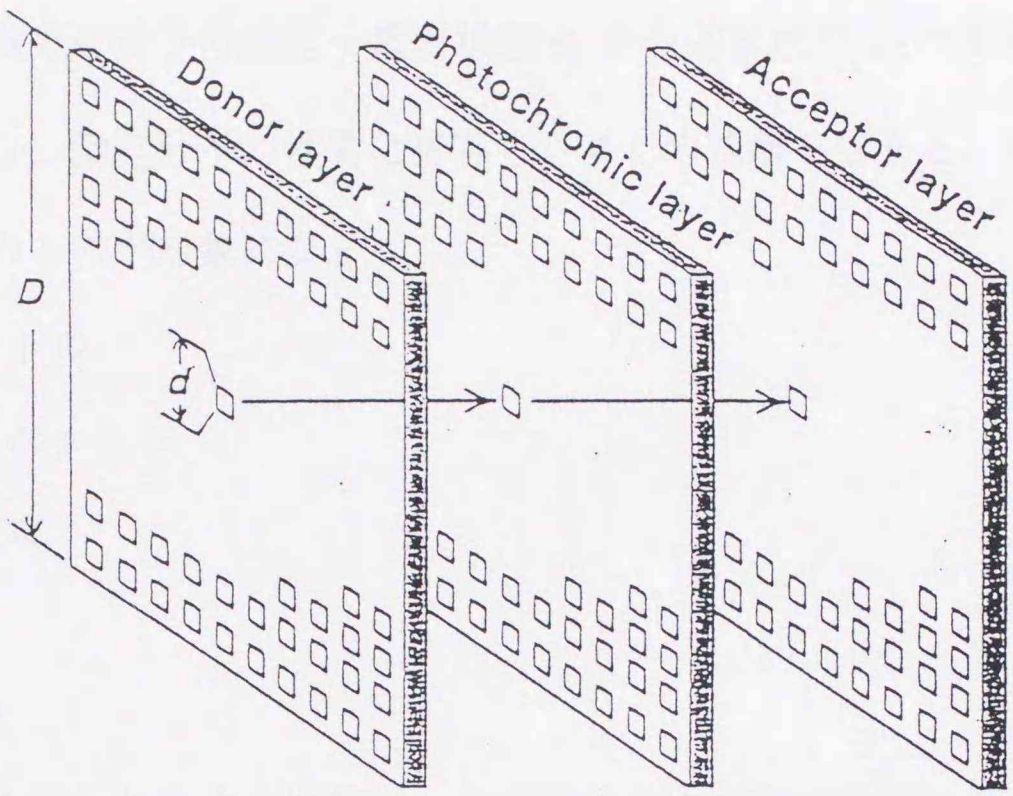
SPはＵＶ光照射によりMCとしている。



Input	Output	
P	D	A
0	1	0
1	0	1
	$\overline{P}$	P

Input		Output		
P_1	P_2	D	A_1	A_2
0	0	1	0	0
0	1	1	0	0
1	0	0	1	0
1	1	0	0	1
		$\overline{P_1}$	$P_1\overline{P_2}$	AND

図４.１２　フォトクロミックＬＢ多層膜を用いた論理演算のダイアグラム。(a) フォトクロミック層が１層の場合、(b) フォトクロミック層が２層の場合。入力P, P_1およびP_2が１は、LB多層膜にＵＶ光が照射され励起エネルギー移動のゲートが開く。出力D, A_1およびA_2が１は、各々の層に励起エネルギーが伝達し、蛍光が発せられる。



D = 10 mm, d = 1 μm

Number of pixels (D^2/d^2) = 10^8

図４.１３　光スイッチング並列演算素子のモデル図。

第５章　光子計数型マルチチャンネル検出器を用いた高感度蛍光分光光度計の製作

５.１　序　論

有機化合物の蛍光は分子の励起一重項状態 S_1 から基底状態 S_0 への電子的な遷移によるものであり、励起分子の性質に依存した多くの情報を与える。蛍光現象に関連した諸量は次のものが対象になる[1)]。

1. 蛍光スペクトル
2. 蛍光励起スペクトル
3. 蛍光量子収率
4. 蛍光寿命
5. 蛍光偏光度

これらの測定から得られる主な情報は、まず蛍光および蛍光励起スペクトルにおいては基底状態と励起状態のエネルギーに関するものである。蛍光スペクトルは外部からの光（励起光）により分子を励起し、それに続いて励起された分子が光を発することにより起こるものである。この発光に関するエネルギーE は $E = h\nu$ の関係より与えられる。なお ν は光の振動数である。また、蛍光寿命より分子の励起状態の失活速度が求められ、蛍光量子収率と合わせて励起状態からの蛍光発光、内部転換、項間交差及び化学変化の速度定数が求められる。また蛍光偏光度の測定により分子の特定の吸収バンドの遷移モーメントの方向に対する発光の遷移モーメントの相対的な方向が求められる。

このように蛍光には分子の励起状態に関する情報が数多く含まれている。その中で一般的に用いられているのが蛍光スペクトル及び蛍光励起スペクトルである。蛍光スペクトル測定の重要性が高くなるにつれ、測定する試料が多様化し、より高感度の蛍光スペクトル測定が必要となってきた。そのため高感度の蛍光分光光度計の必要性が高くなってきている。一般の蛍光分光光度計の構造を図５.１に示す。光源

から発せられた励起光は励起光用モノクロメーターで分光され試料に入射される。試料から発せられた蛍光は蛍光用モノクロメーターにより分光され光電子増倍管により検出される。発光が微弱光の場合、光電子増倍管で検出される光信号は離散パルス的になる。このような場合検出限界は、電子増倍管の感度はもとより測定系におけるノイズレベル、すなわちS/N比に大きく依存する[2)]。光信号が離散的であるため光電子増倍管の増幅率がある程度高くなると検出限界はほぼS/N比で決まることになる。よって高感度測定においてはS/N比の高い測定方法を用いる必要がある。S/N比を高くするための手法はいくつかあり、もっとも一般的に用いられているものは測定時間を長くする、すなわち信号の積算時間を長くする手法である[3)]。光電子増倍管においては、入射光光度が一定の場合においても光電子の発生が確率過程であるため不規則となり、ショット雑音を発生する。信号光により単位時間当たりに発生する光電子数の平均をN_Sとすると、単位時間当たりのショット雑音の数は$\sqrt{N_S}$となる。よって発生する雑音がショット雑音のみ（光電子増倍管の暗電流や背景電流がない）の場合、S/N 比は、$S/N = N_S/\sqrt{N_S}$ となる。よって測定時間を t とすると S/N 比は t の関数となり（$S/N = N_St/\sqrt{N_St}$）、t を大きくとることによりS/N比は向上する。しかしこの方法では t を大きくすることによりスペクトルを得るために要する時間が長くなり、励起光による試料の劣化等の問題がある。

つぎに S/N 比の向上に用いられる手法はロックイン法である[4)]。この方法は位相検波法に基づく増幅法の一種である。ロックイン法を蛍光測光に用いる場合、チョッパーにより信号光を変調し、その変調周波数に同期した信号のみをロックインアンプにより検出する。この方法では変調周波数に同期しない成分（背景光電流および暗電流）は除去され、信号成分のみが取り出せる。しかし、微弱光の測光においてはショット雑音のような光電子発生そのものに起因する雑音が優位をしめる。このような雑音は励起光の変調周波数と同期して発生するためロックイン法での除去はほとんど期待できない。よってS/N比は積算時間を長くする方法と変わらないか、チョッパーで変調することにより信号光の有効量が減少する分劣化すること

になる。

よって本研究では、信号の積算時間を長くすることによりS/N比を高く、かつ測定時間の短い蛍光スペクトルの測定を行うために、高感度マルチチャンネル検出器を用いた蛍光分光光度計を製作し、その特性について検討した。

5.2　装置の構成

今回作製した装置の構造を図5.2に示す。励起光源には空冷式の150 W キセノンショートアークランプ（USIO UXL-150）および点灯用電源（JASCO PS-150X）を使用した。この励起光源から出射した光は集光系を経て励起光用モノクロメーター（JASCO CT-250 焦点距離 250 mm、 1200 line/mm、ブレーズ波長 300 nm ）で分光され、試料に入射される。試料から発せられた蛍光は集光系を経てポリクロメーター（JASCO CT-250改良型 焦点距離 250 mm、 600 line/mm、ブレーズ波長 500 nm ）で分散され、マルチチャンネル検出器（浜松ホトニクス PC-IMD C2326 ）により検出される。なお、試料の保護およびマルチチャンネル検出器の保護のため、試料室の入射口および出射口に電磁シャッターを設置している。また、フォトクロミック化合物の蛍光測定のための外部照射光入射のための入射口、電磁シャッターおよび干渉フィルターホルダーを試料室後方に設置した。モノクロメーター、ポリクロメーターの波長駆動、電磁シャッターの開閉、干渉フィルターの交換およびマルチチャンネル検出器からのデータの取り込みはすべてパーソナルコンピュータにより制御する。今回作製した蛍光分光光度計の最大の特徴はマルチチャンネル検出器を使用していることおよび外部照射光を照射するための装置を導入したことである。以下にこれらの特徴について記す。

5.2.1　マルチチャンネル検出器[5)]

今回作製した装置の最大の特徴を示すのが検出器である。この検出器（浜松ホトニクス PC-IMD C2326 ）は微弱画像の増幅素子であるイメージインテンシファイ

ヤー(MCP 2段) とリニアイメージセンサーである PCD (Plasma Coupled devicd)、およびそれらの作動に必要な高圧電源、駆動回路を内蔵した１次元マルチチャンネル微弱光検出器である。この検出器はシングルフォトンカウンティング領域までの微弱光の検出が可能であり、イメージインテンシファイヤー内に電子冷却器を組み込んでいるため低ノイズであり、また、マルチチャンネル測光が可能である。この検出器の有効受光面の大きさは14 mm (W) X 2.5 mm (H) (630 ch)、各チャンネルは 25 μm x 2.5 mm であり、ポリクロメーターの出射部に取り付けることにより約90 nm の範囲をカバーすることができる。この検出器の構造を図５.３に示す。この検出器には以下に示すつの測定モードがあり、用途に応じて切り替えて使用する。

カウンティングモード

カウンティングモードでは光子計数法に基づく測定を行う。このモードは微弱光の測定に適しているが、強度の強い光には適応できない。このモードでの測定においては、全有効チャンネルに対し走査一回当たり40カウントまでの光子信号を計測することができる。ポリクロメーターで分光された光信号は光ファイバー窓を通過し光電面で光電変換される。光電面で発せられた光電子は加速され２段のMCPに入射される。MCP 内で10^6 倍に増幅された電子は蛍光面に入射され、そこで発せられた光は PCD 検出器により電圧信号に変換される。得られた電圧信号は A/D 変換され重心演算（ピーク検出）回路およびスレッショルド回路に送られる。この回路を通過した信号は検出されたチャンネルに応じたメモリーにカウントされる。これらの操作を繰り返すことによりスペクトルを検出することができる。

アナログ積算モード

フォトンカウンティングレベルより強い光の検出には、アナログ積算モードを用いる。このモードでは発生したPCD電圧信号をそのまま A/D 変換、積算するモード

である。積算回数は最大1000 回まで可能である。カウンティングモードと異なり重心演算処理をしないためスペクトル幅が若干広がる、出力電圧をそのまま積算するためダイナミックレンジが狭い等の問題はあるが、１スキャンあたりの光子数の制限がないこと（カウンティングモードでは40 光子/スキャンまで）、測定時間が短い、測定が簡単であるという利点がある。

5.2.2　補助照射部

この装置のもうひとつの特徴は、励起光とは別の光を試料に照射することができることである。これはフォトクロミック化合物の蛍光スペクトルの測定を可能にする。これは、光源（150 W Xeランプまたは500 W Hgランプ）、バンドパスフィルターユニット、シャッターから構成されている（図5.2参照）。バンドパスフィルターユニットおよびシャッターはコントローラー(JASCO SS-250C) 経由でコンピュータにより制御される。

5.2.3　装置制御およびデータ処理のためのコンピューター

今回作製した装置ではコンピューターにより制御およびデータ処理を行なっている。波長制御およびシャッターの制御はJASCO の専用ボードを使用し、検出器の制御は GP-IB を通して行なった。使用しているプログラムは進藤氏（元北海道大学電子科学研究所助教授）により作製されたものを改良して使用した。このプログラムにより行なわれる測定は（１）蛍光発光スペクトル測定、（２）蛍光励起スペクトル測定、（３）光スイッチングスペクトル測定、の３種類である。各測定の特徴について以下に記す。

発光スペクトル測定

この装置の特徴のひとつであるマルチチャンネル検出器は、発光スペクトルの測定に威力を発揮する。測定は現在使用している回折格子では１度に90 nm の範囲の

測定を行なうことができる。そのため短時間での測定が可能となり、サンプルの劣化を抑さえることができる。測定においては、検出器のゲート時間（何秒ごとにデータを取り込むか）、積算回数、MCP電圧、観測開始波長、１フレームの測定範囲　（90 nm 以下）、測定回数（１フレームの測定範囲 X 測定回数 = 測定範囲）、励起波長の設定を行い、また測定したデータはその波長における検出器の１チャンネルあたりの波長幅を用いて 0.2 または 0.5 nm ごとのデータに変換される。検出器の測定モードは、各モード専用のプログラムを作製しており、それらを用いる。

励起スペクトル測定

励起スペクトルの測定においては、マルチチャンネル検出器の使用により複数の観測波長のスペクトルが一度に得ることができるという利点が生じる。観測点はマルチチャンネル検出器の中心波長およびその±45 nm 以内に5点以内で同時に測定することが可能である。また、各測定点では隣接したチャンネルを足し合わせることによって、測定時間の短縮および微弱光の測定が可能となる。ただし、複数点の測定のため、励起波長は一番短波長の観測点の波長までしか測定できないことになる。

光スイッチング測定

この装置の特徴である外部照射光を使用する光スイッチング測定は、スピロピラン等のフォトクロミック化合物の蛍光測定およびこれらの光異性化速度測定の測定に用いられ、また第４章で述べた光スイッチングＬＢ多層膜の動作特性の測定のために用いられる。この測定においてはシャッター、バンドパスフィルターを図５.４に示すタイミングチャートのように動作させることにより、外部制御光照射による試料の蛍光の変化を測定することができる。この測定法における光スイッチング LB 多層膜の測定例を図５.５に示す。このように外部制御光照射による発光強度の時間的変化の測定を行うことができる。

5.3　波長校正

作製した装置では検出器としてマルチチャンネル検出器を使用しているが、検出器のチャンネル幅に若干のばらつきがあり、ポリクロメーターの波長分散に波長依存性があり[6]、また、水銀、アルゴン、ネオン標準ランプを用いて各波長におけるチャンネル幅を求めた。測定法を以下に記す。

観測側のポリクロメーターの観測中心波長を 620 nm に合わせる。試料位置にネオン標準ランプを置き、スペクトルをアナログ積算モードで測定する。測定したスペクトルを図5.6に示す。このスペクトルを標準スペクトル表と照合し、最小二乗法により1 ch あたりの波長幅を求めた。同様にポリクロメーターの中心波長および標準ランプを変え、各中心波長における1 ch あたりの波長幅を求め、さらにこれらの値を最小二乗法により処理し、各中心波長における1 ch あたりの波長幅を直線近似した（図5.7）。その結果、各波長における1 ch あたりの波長幅は、以下の式で表わすことができる。

$$1\ \text{ch あたりの波長幅}\ (\text{nm}) = 0.16058 - 1.9675 \times 10^{-5} \times \text{中心波長}\ (\text{nm})$$

以後、測定したスペクトルはすべてこの値を基に波長校正を行った。

5.4　測定および結果

作製した装置によっていくつかの標準的なサンプルの蛍光スペクトルの測定を行なった。蛍光スペクトルの波長はポリクロメーターとマルチチャンネル検出器を用いているため、試料室内での試料位置によって波長がシフトするということが起きる。そのため測定は励起側のモノクロメーターの波長と観測側のポリクロメーターの中心波長を同一波長に設定し、散乱板を試料位置に置き、励起光が検出器の中心チャンネルに現われるように試料位置を調整した後行なった。なお今回の測定はす

べてアナログ積算モードで行っている。また比較のため市販の蛍光分光高度計（JASCO FP-770F）においても同一の試料の測定を行なった。

図5.8にピラジン気体の発光スペクトルを示す。今回作製した装置においては、MCP電圧9.8、ゲート時間 100 ms、積算回数 100 回、スリット幅 1.5 nm で行なった。図5.8b に同一試料の市販の蛍光計で測定したスペクトルを示す。測定はほぼ同じ条件で行い、測定時間が同じになるようにパラメーターを設定した。今回作製した装置および市販の装置ともピラジンの振動構造がはっきりと識別できるが、市販の装置においては発光成分に多くのノイズ成分が含まれている。一方、今回測定した装置においてはほとんどノイズ成分はみられない。測定条件はほぼ同一であることから今回作製した装置は市販の装置より一桁以上 S/N 比が高いと考えられる。

つぎに、典型的な試料であるナフタレン、アントラセン、ペリレンのシクロヘキサン溶液の蛍光スペクトルを測定し、そのピーク波長およびその形について検討を行った。図5.9にこれらの発光スペクトルを示す。各試料の蛍光のピーク波長はいづれも文献値[7]とよく一致し、波長校正が正しく成されていることがわかる。ただし、測定フレームごとのつなぎ目において段差ができていることがわかる。これは使用したマルチチャンネル検出器においてチャンネル間に感度の違いがあるためと考えられる。この点においては検出器の感度補正を行うことにより段差のない正しい蛍光スペクトルが得られると考えられる。

次に測定感度を比較するため、アントラセンのシクロヘキサン溶液（10^{-9} ～ 10^{-11} mol/dm^3）の発光スペクトルを、今回作製した装置及び市販の蛍光分光光度計（JASCO FP-770F 型）により測定し、その比較を行った。これらの蛍光スペクトルを図5.10 に示す。いづれの装置においても10^{-9} mol/dm^3 の濃度までアントラセンの発光スペクトルが観測されるが、10^{-10} mol/dm^3 の濃度においては、市販の蛍光分光光度計においては殆ど検出されないが、今回作成した装置においてはアントラセンの振動構造が現れている。今回の測定においてはシクロヘキサン溶液を用いたため、溶媒からの散乱光が大きく定量的な評価はできないが、今回作製した装置がお

よそ100倍高感度であることがわかった。

5.5 結　論

試料が多様化し、また高感度でかつ迅速な蛍光測定の必要性から、今回、フォトンカウンティングIMD検出器を用いた高感度蛍光分光光度計の作製を行った。その結果、市販の蛍光分光高度計と比較して約 100 倍高感度であること、マルチチャンネル測光により90 nm の範囲を一度に測定できる装置を作成することができた。また、本装置では外部からの制御光照射による光異性化反応速度の測定が可能であり、光スイッチングLB多層膜等の動作特性の研究に役立つことがわかった。

参考文献

1) 日本化学会編 実験化学講座 続11, "電子スペクトル", 丸善 (1965), p61.

2) 日本化学会編 新実験化学講座 基礎技術3, "光（Ⅰ）", 丸善 (1976), p274.

3) 日本化学会編 新実験化学講座 基礎技術3, "光（Ⅰ）", 丸善 (1976), p276.

4) 日本化学会編 新実験化学講座 基礎技術3, "光（Ⅰ）", 丸善 (1976), p295.

5) フォトンカウンティングIMD 取扱説明書, 浜松ホトニクス

6) CT-25 回折格子型分光器 取扱説明書, 日本分光

7) I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules* 2nd Edition, Academic Press, New York (1971).

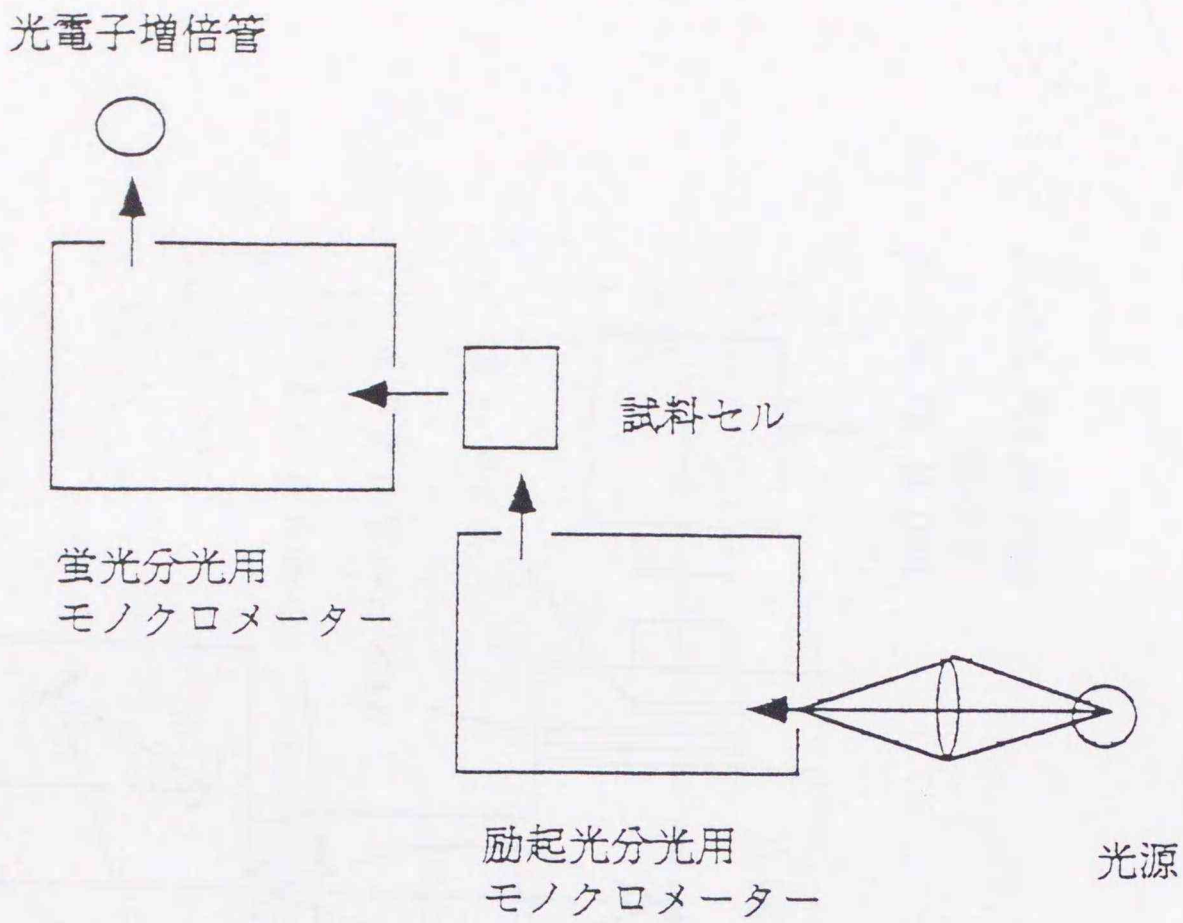


図５.１　一般的な蛍光分光光度計の構造

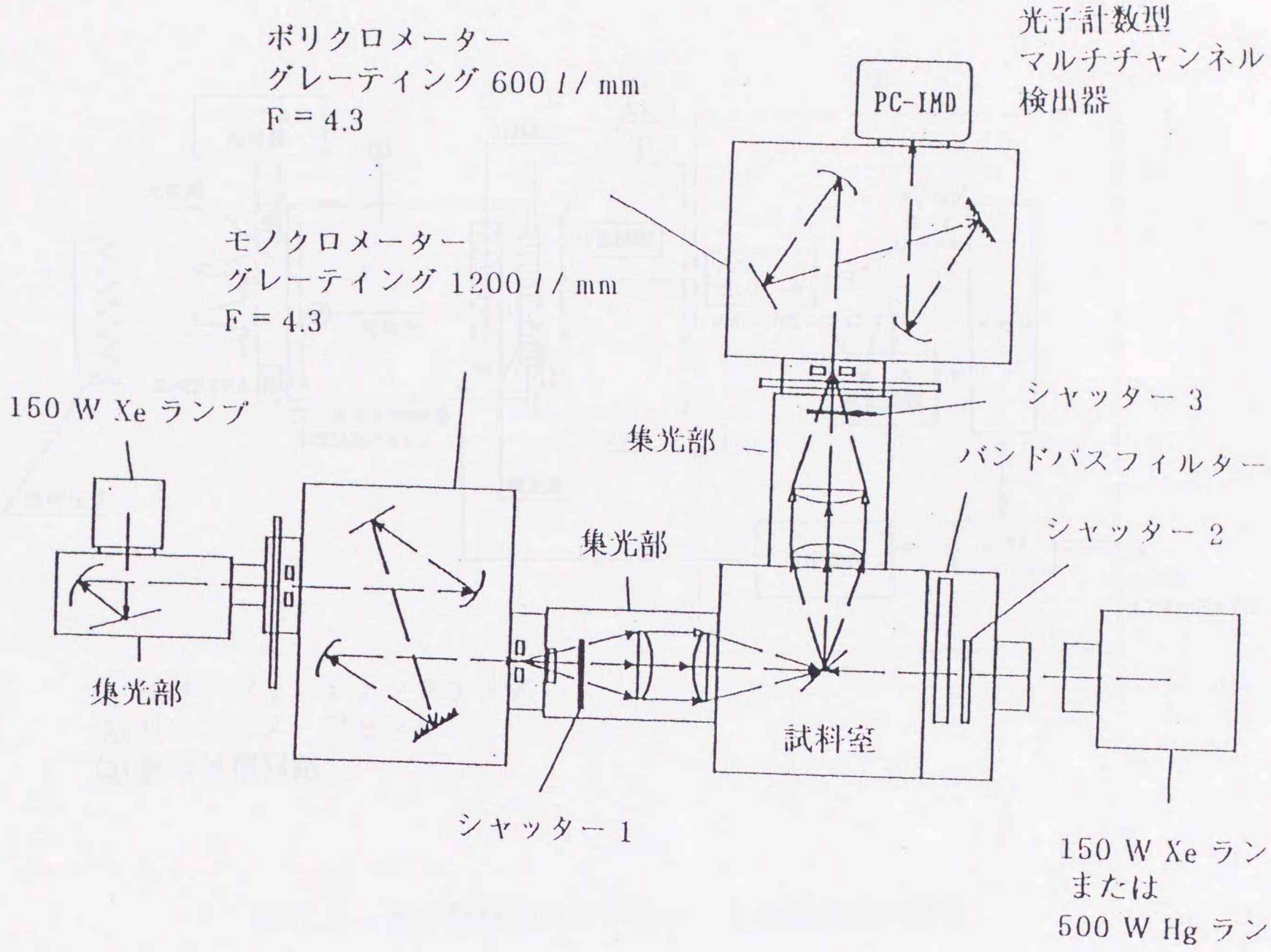
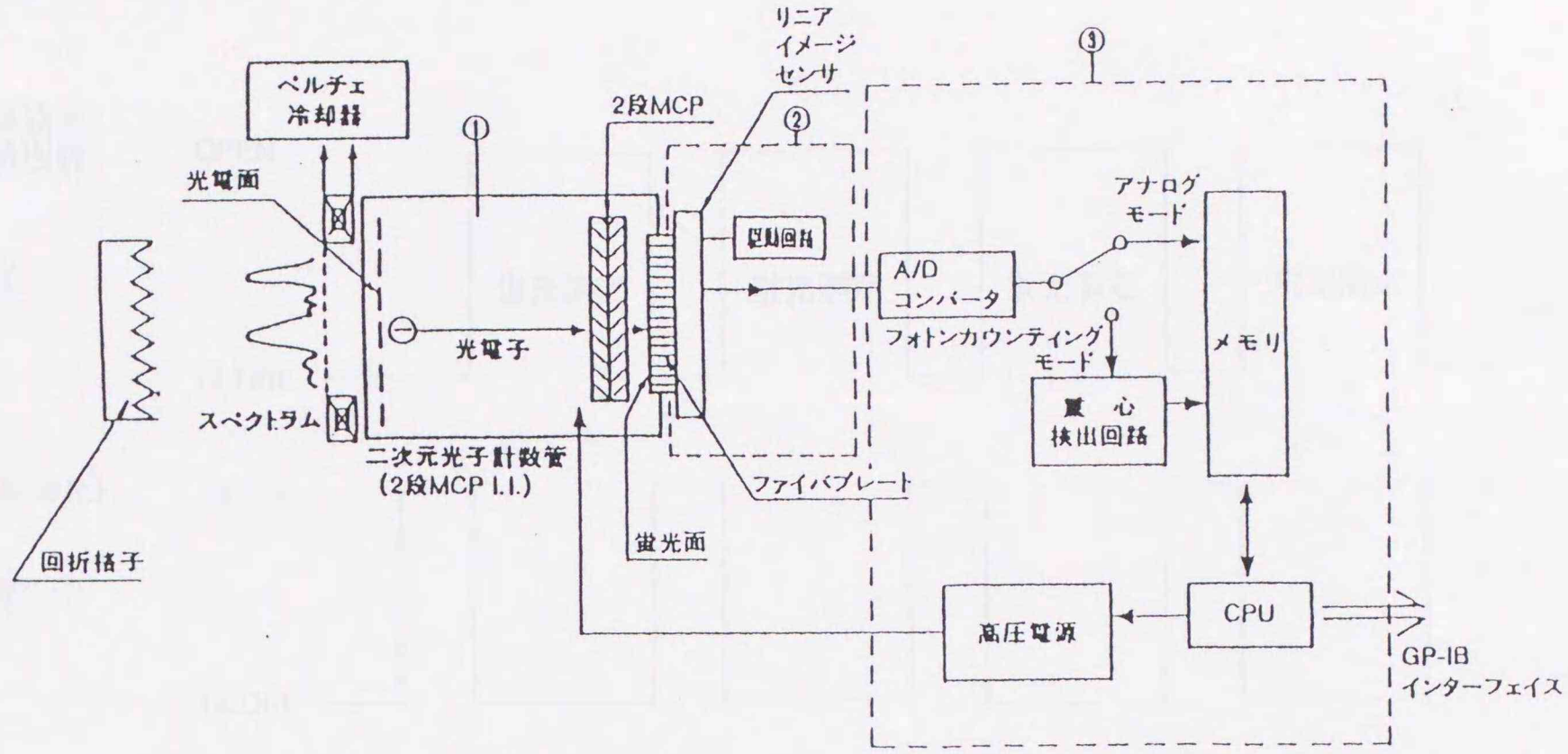


図5.2　作製した蛍光分光光度計の構成図



①イメージインテンシファイア
②リニアイメージセンサ
③信号処理回路

図5.3　光子計数型マルチチャンネル検出器の構造

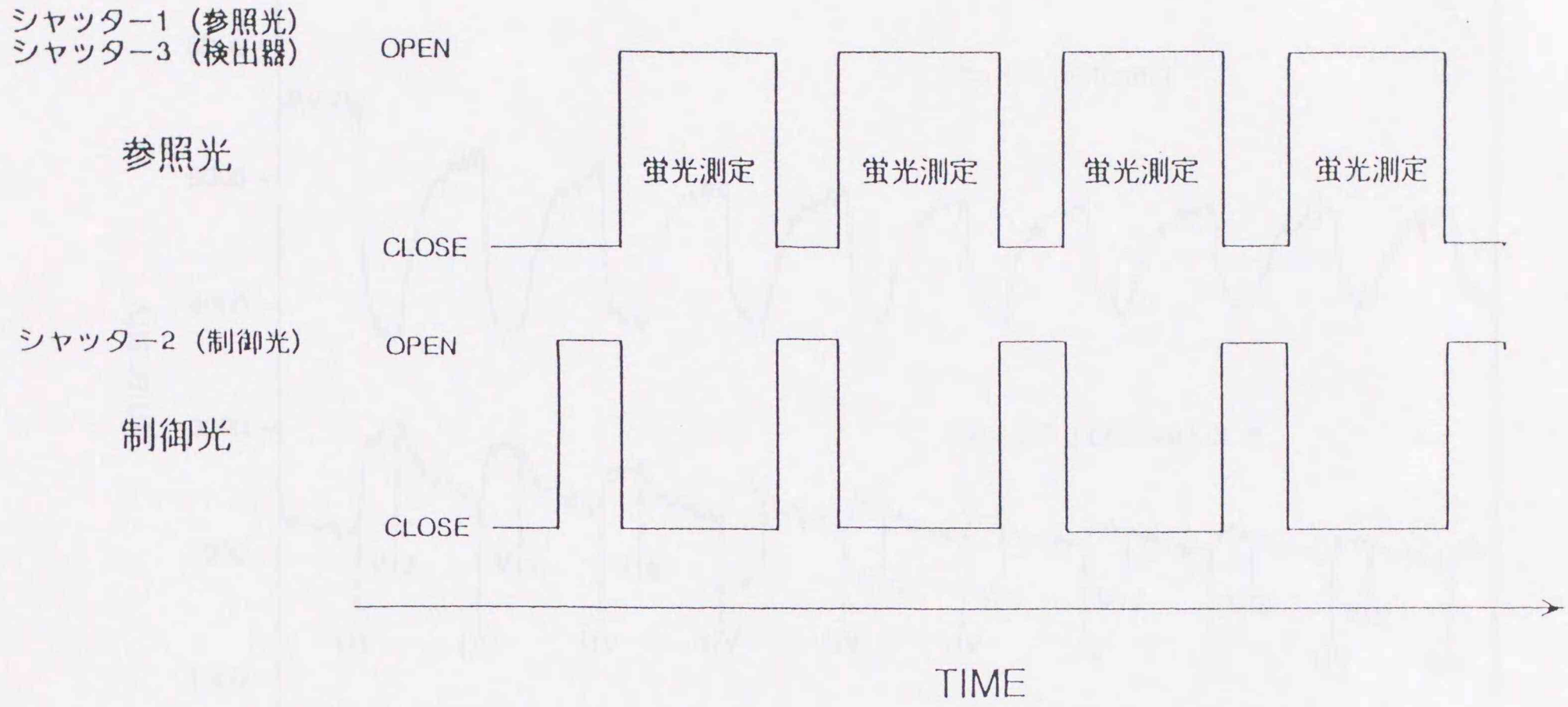


図5.4　光スイッチング測定におけるシャッター動作のタイミングチャート

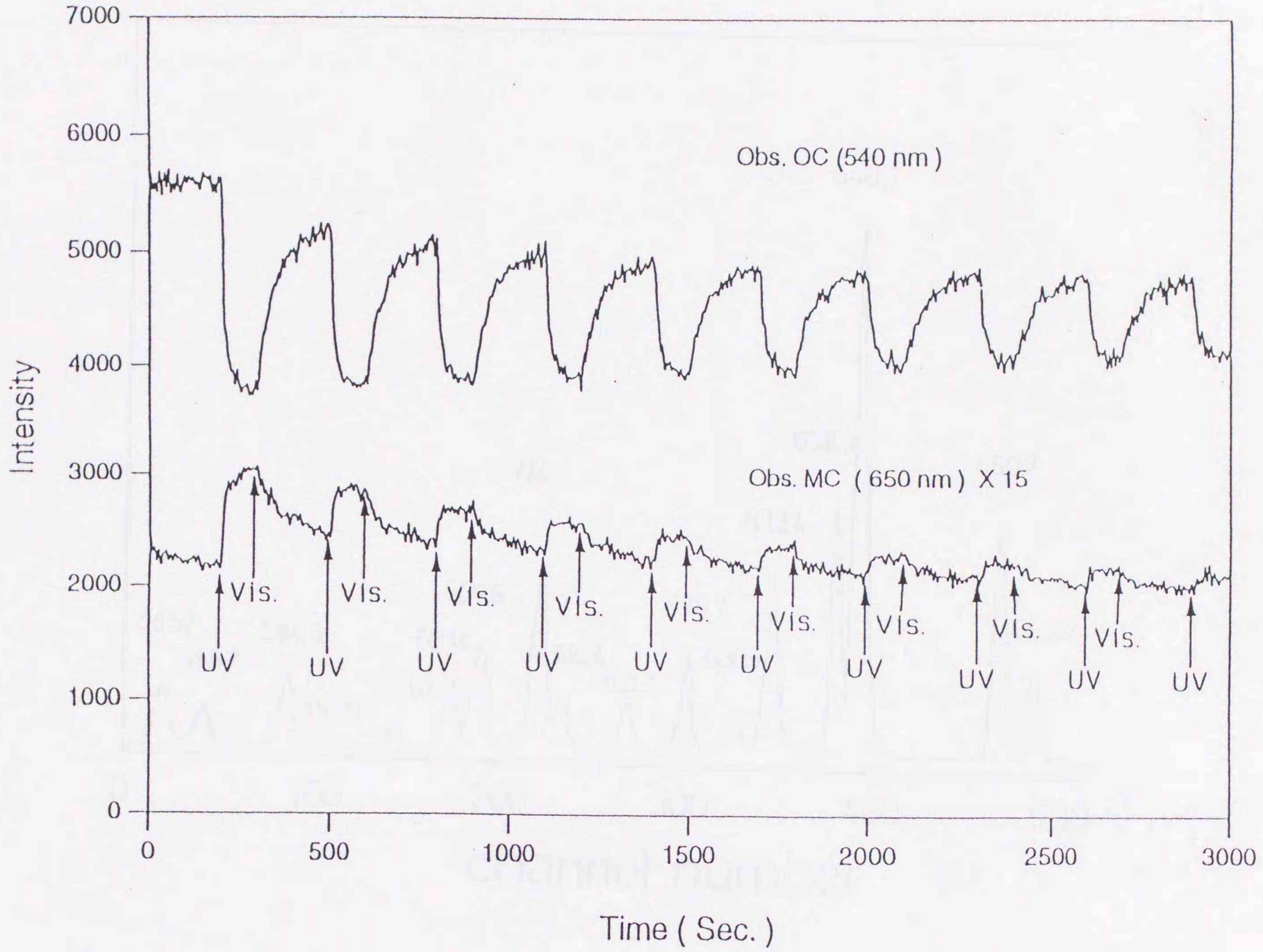


図5.5　作製した装置による光スイッチングＬＢ多層膜の測定例。

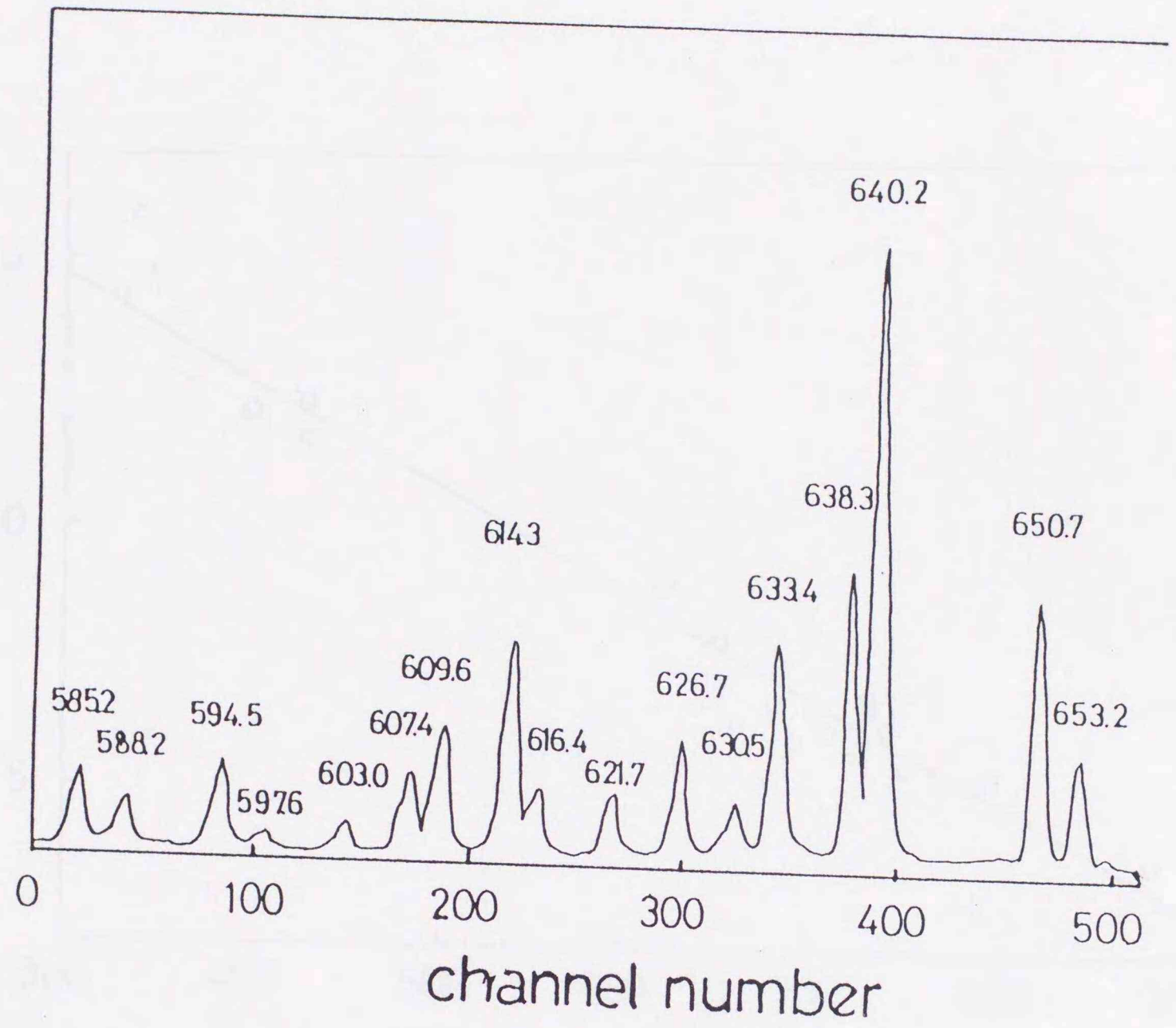


図5.6　観測側のポリクロメーターの中心波長を620 nmとした場合のネオン標準ランプの発光スペクトルと検出器のチャンネルとの関係。

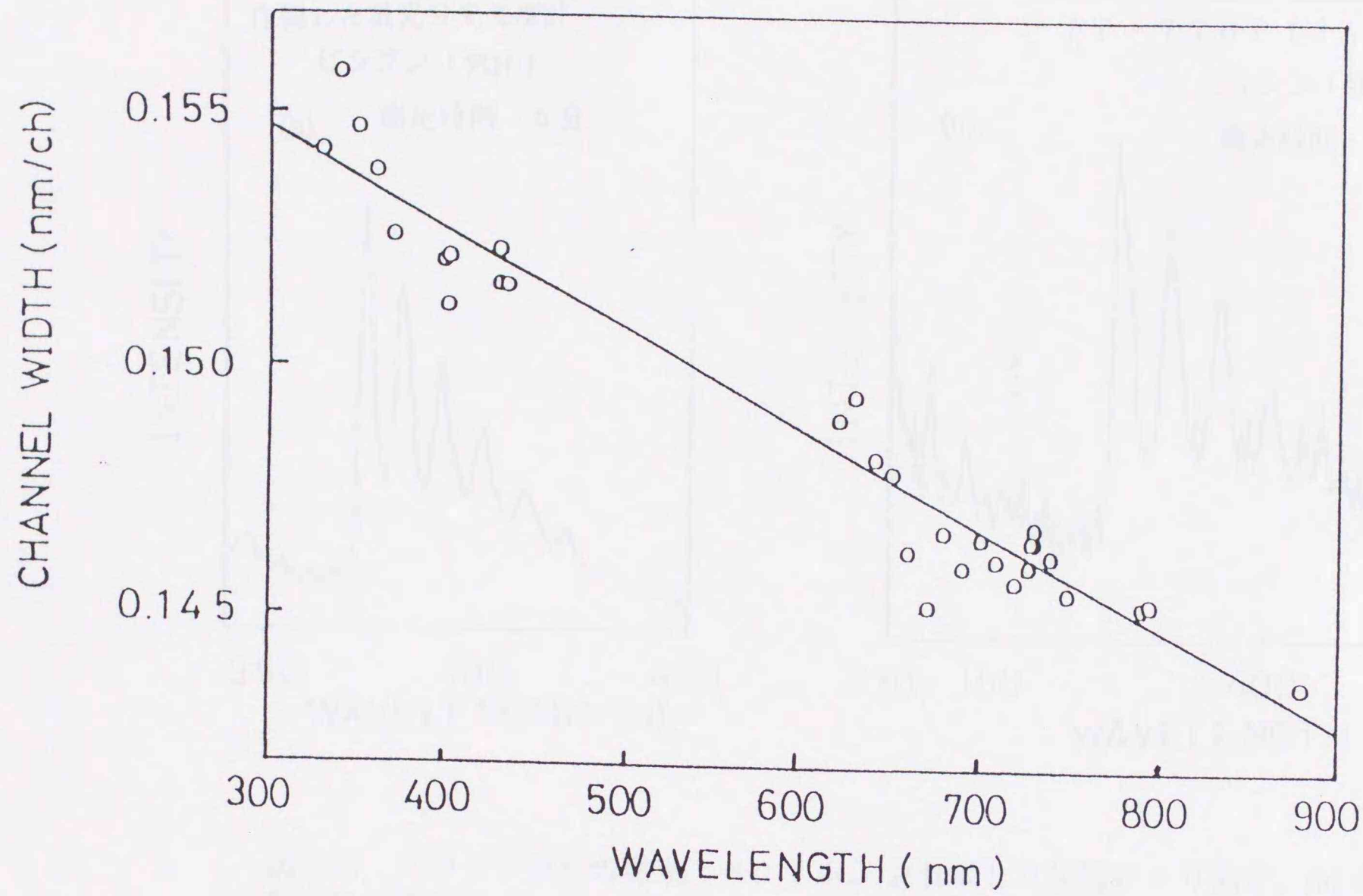


図5.7　ポリクロメーターの中心波長と検出器の1ch あたりの波長幅の関係。

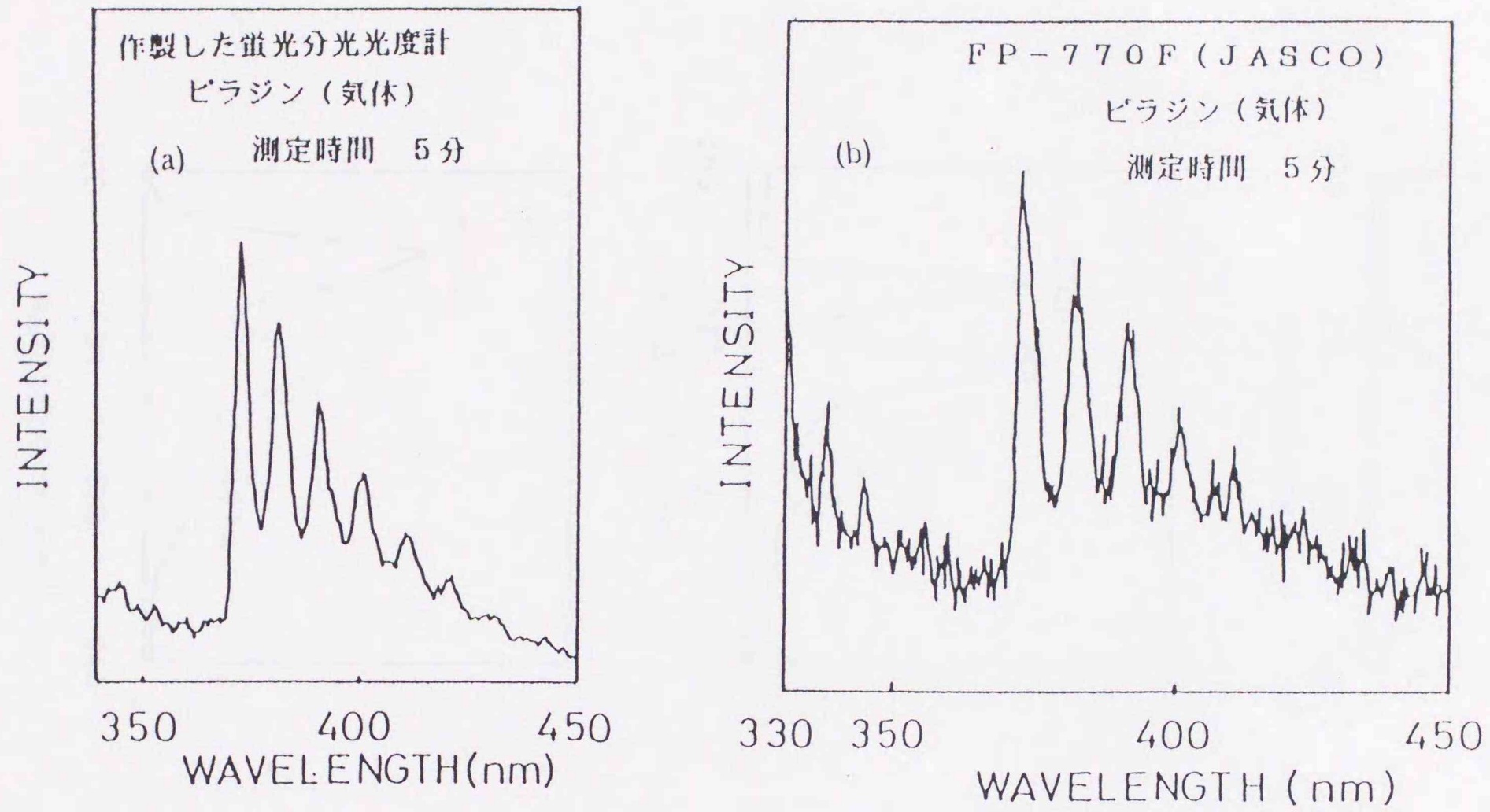


図5.8　ピラジン気体の発光スペクトル。(a) 作製した装置により測定、(b) 市販の蛍光分光光度計（JASCO FP-770F）により測定。

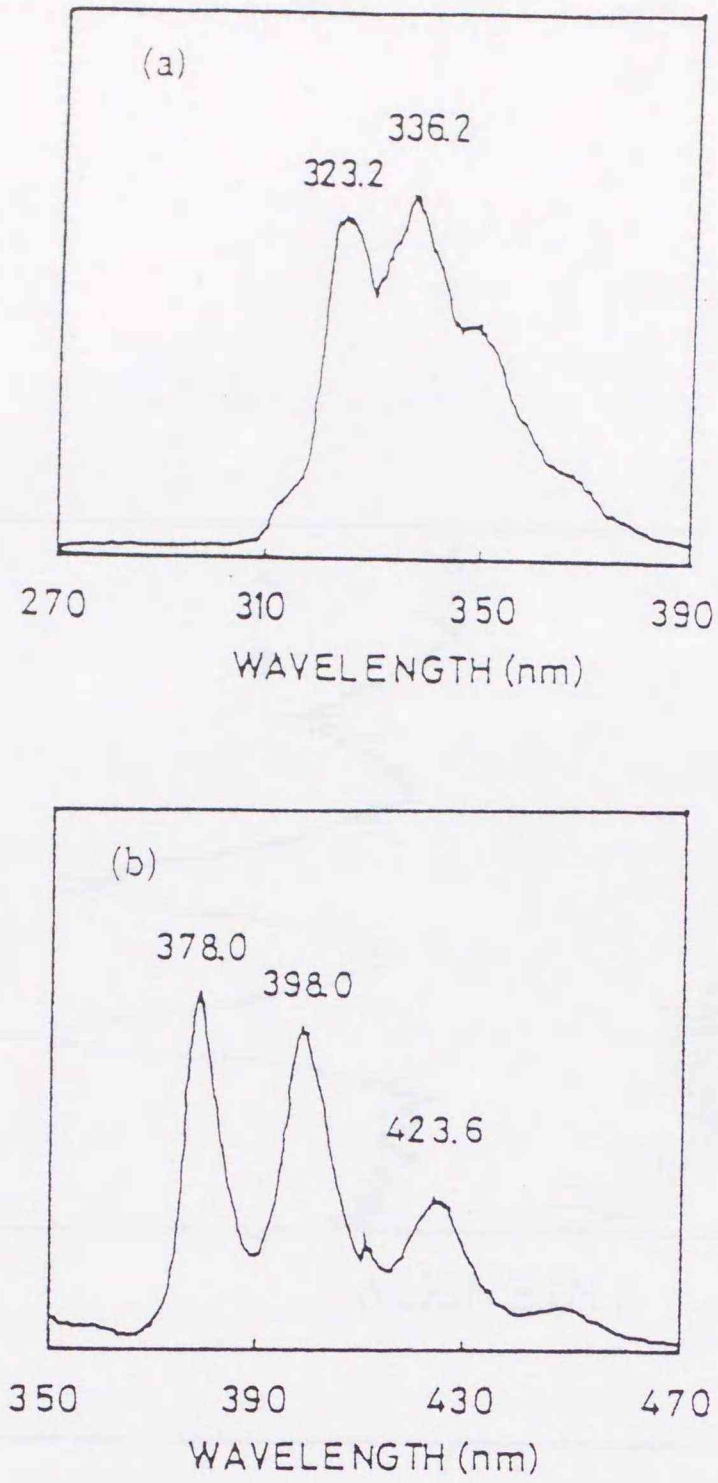


図5.9　作製した装置により測定した典型的な化合物の蛍光スペクトル。
(a) ナフタレン、(b) アントラセン、(c) ペリレン。

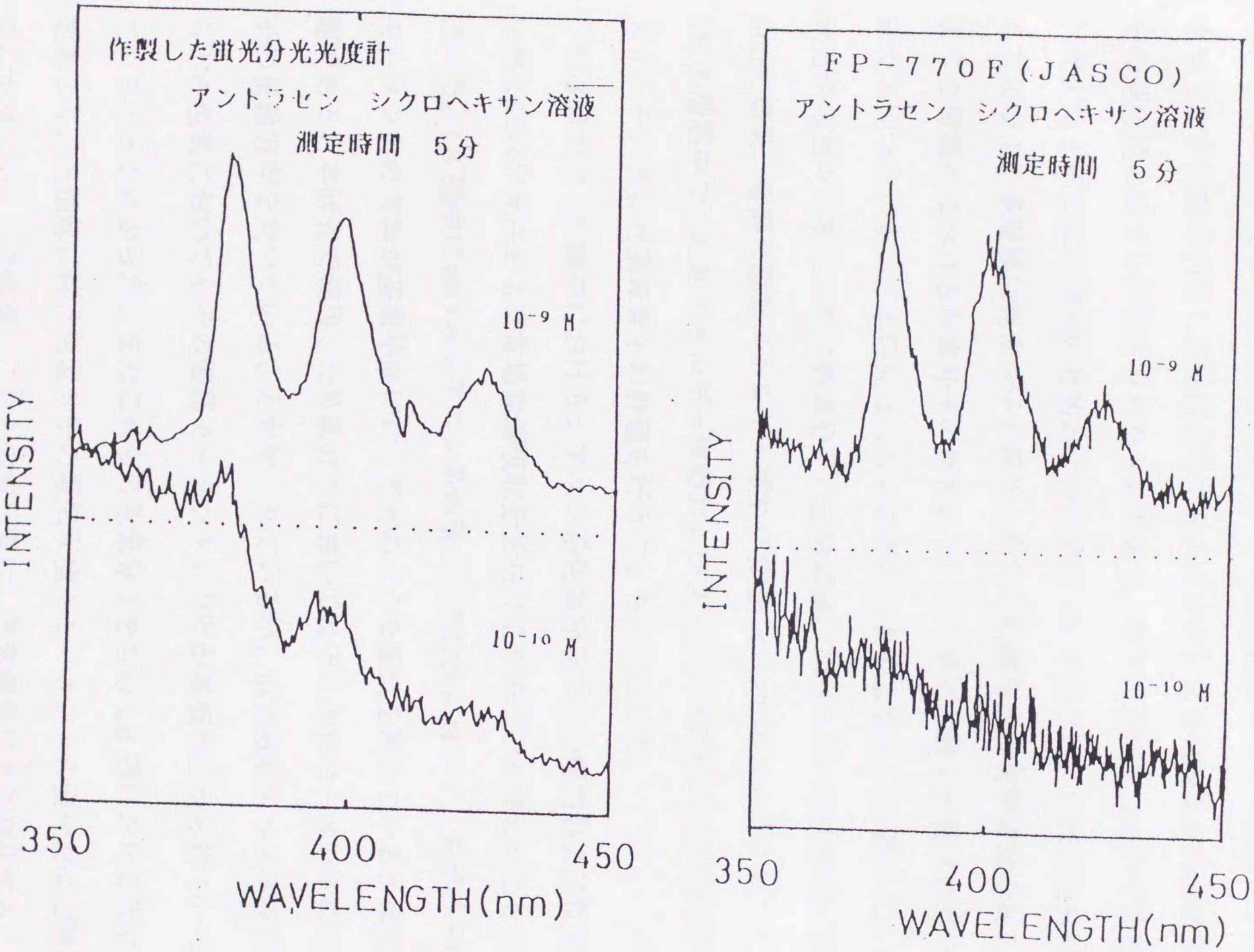


図5.10　低濃度におけるアントラセンの蛍光スペクトル。

第6章　総　括

本研究は、光機能性色素をLB膜中という特殊な環境下に組み込み、組み込まれた色素の基本的な物性に関して調べ、さらに励起エネルギー移動およびフォトクロミック反応を利用した応用として光スイッチング並列演算素子の試作およびその適応性に関する評価を行ったものである。以下に本研究について総括する。

先ず第1章では本研究の目的および背景について述べた。光機能性材料としても有用なLB多層膜は色素分子の配向、配列が制御された有機薄膜である。このような薄膜中における色素分子の物性については多くの研究が成されているが、未だ不明な点が多い。本研究はこれらの不明な点をふまえ、LB膜中における色素分子の種々の物性、特に色素分子の分散構造、エネルギー準位構造に関するStark効果、層間の励起エネルギー移動の挙動について明らかにすること、またLB多層膜中での励起エネルギー移動およびフォトクロミック反応を利用した光スイッチング並列演算素子の評価を行うことを目的とした。

第2章ではLB膜中におけるシアニン系色素分子の分子配向および電気的特性を偏光吸収分光法および電場変調吸収分光法によりそれぞれ求めたことについて述べた。LB膜中におけるシアニン系色素分子の物性において、先ず分子の遷移モーメントの方向が基板平面に対してどのような配向を取っているかは大きな問題である。本研究で使用した色素分子においてはその遷移モーメントの方向は分子の長軸方向を向いていることが知られているが、偏光吸収スペクトルの測定からどの色素においてもその遷移モーメントの方向が基板平面から約10～15°傾いていることがわかった。またこれらの色素分子を含むLB膜における吸収の電場効果より、光励起に伴う色素分子の電気双極子モーメントの変化および分極率の変化を求めた。その結果、これらの変化量は、色素濃度により変化する、すなわち色素の会合状態によって異なることがわかった。特にオキサシアニンにおいてはモノマーとダイマーにおいて光励起に伴う電気双極子モーメントの変化の方向

が反転するということがわかった。

第３章ではLB膜中における色素分子の層間の励起エネルギー移動について定常光を励起光源とした蛍光分光法および時間分解蛍光分光光度法により調べ、励起エネルギー移動のサイト選択性について検討を行った。その結果、カルバゾールからオキサシアニンへの励起エネルギー移動は、オキサシアニンの中で比較的存在比率の低いＪ会合体に優先的に励起エネルギーが移動することが時間分解蛍光スペクトルの解析より明らかになった。

第４章では、フォトクロミック化合物をＬＢ膜中に組み込んだ光スイッチング並列演算素子を試作し、その特性および応用性について調べた結果が述べてある。これまで数々の光並列演算素子のモデルが提唱されているが、本研究で行ったものは、LB多層膜中における励起エネルギー移動をフォトクロミック化合物であるスピロピラン誘導体を用いて、光によりスイッチングするものである。すなわち、すべて光によって制御するため電気的な配線を必要とせず、かつ発光を観測するため検出が容易であるという特徴を持つ。本研究において作製した素子においては、実際に励起エネルギー移動のスイッチングを行うことができることが示され、その演算能力は 1×10^{12} NOT 演算 s^{-1} と見積もることができた。この値は他の光スイッチング素子の演算能力（$10^{10} \sim 10^{19}$ NOT 演算 s^{-1}）とほぼ同等の性能をもち、本研究で作製したフォトクロミックLB多層膜は光スイッチング素子、とりわけその２次元光変調器として応用可能であることがわかった。

第５章ではこのようなLB膜の蛍光スペクトルを測定するために高感度の蛍光分光光度計を試作したことについて述べた。この装置は市販の装置と比較して約100倍高感度であり、LB膜等からの微弱蛍光の測定が十分可能であることが示された。

以上、本研究においてはLB膜中というきわめて特殊な環境における色素分子の電気的特性特性、会合状態等について、電場変調吸収スペクトルや偏光吸収スペクトル、時間分解蛍光スペクトルより明らかにた。またそれらの応用として

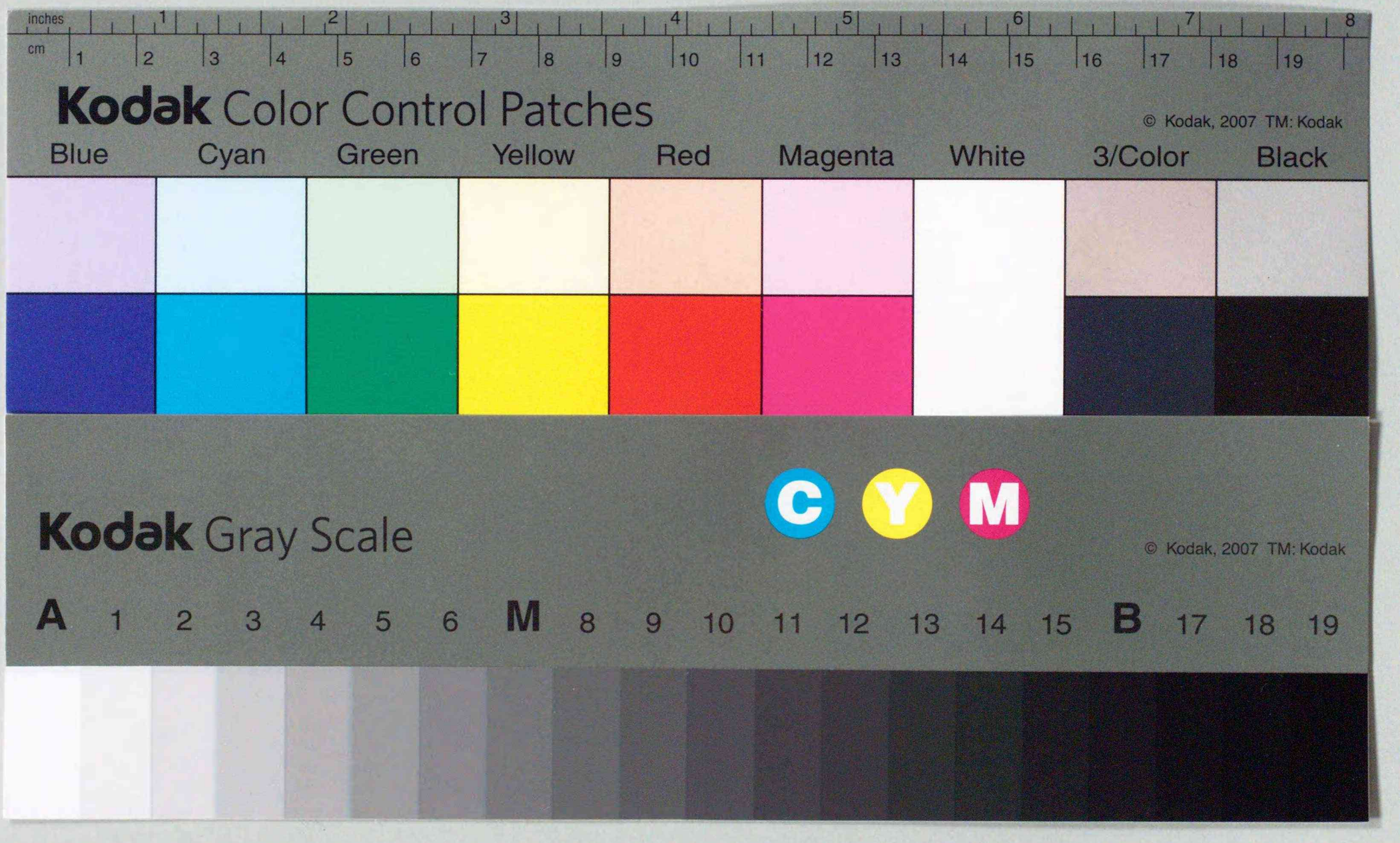
LB 多層膜を用いた光スイッチング素子の試作を行い、この素子が2次元光変調器として適応可能であることを明らかにした。

謝　辞

本論文をまとめるにあたり、絶大なる指導とご配慮を賜りました北海道大学工学部合成化学工学科　山崎　巖教授に謹んで感謝の意を表します。

また、本論文をまとめるにあたり、有益なご指導、ご助言を頂きました北海道大学工学部　太田信廣助教授、吉田　宏教授に厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、数々のご協力、ご助言を頂きました北海道大学工学部　西村賢宣博士、秋本誠志博士ならびに合成化学工学科化学工業材料講座（現分子化学専攻機能設計化学講座分子材料化学研究室）の学生の皆様に心より感謝いたします。


inches
cm
Kodak Color Control Patches
© Kodak, 2007 TM: Kodak
Blue
Cyan
Green
Yellow
Red
Magenta
White
3/Color
Black
Kodak Gray Scale
C
Y
M
© Kodak, 2007 TM: Kodak
A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19