

シアニン色素の光学スペクトルと会合状態制御の試み

森 祐輔¹ 石黒 美智子¹ 関谷 隆夫¹ 栗田 進¹ 中嶋 誠² 末元 徹²

¹横浜国立大学大学院 工学研究院

²東京大学 物性研究所

Optical spectra and aggregation control on cyanine-dye NK-22031

Mori Yusuke¹, Michiko Ishiguro¹, Takao Sekiya¹, Susumu Kurita¹,

Makoto Nakajima², and Toru Suemoto²

¹Graduate school of Engineering, Yokohama National University

²Institute for Solid State Physics, The University of Tokyo

Up-converted emission can be observed at the higher energy than the excitation on mono-dispersed cyanine-dye as well as J-aggregate. Optical absorption spectra changes depending on pH of the solution. The ability to aggregate increases with pH up to 9.0, and aggregation of dye-molecules occurs suddenly at pH=7.5.

序論

機能性色素として知られるシアニン色素は銀塩写真技術や情報記録用色素などの応用分野で広く利用されてきた。しかしながら、これまでの研究は応用面が中心で基礎物性は不明な点が多い。

シアニン色素の一部は、色素分子が水溶液中でスタッキングすることにより規則正しく会合し、J会合体と呼ばれる会合体を形成することが知られている。それは垂直スピンコート法で作成した薄膜により偏光二色性が現れることから、会合体中で分子は一次元鎖状に並んでいると考えられている。このため、一次元励起子(フレンケル励起子)の形成によりJバンドと呼ばれる半値幅が小さく吸収係数の大きい吸収帯が生じる。J会合体は鋭い吸収帯に対してストークスシフトの極めて小さい蛍光帯が見られる。その蛍光帯よりも低エネルギーの光励起でも発光するという現象を観測した。こ

のアップコンバージョン発光の起源について研究を進めるにはシアニン色素J会合体の構造と電子状態との関係を明らかにする必要がある。そこで本研究では、J会合体のアップコンバージョン発光のメカニズムの解明のための知見を得ることを目的として、シアニン色素のアルコール溶液について発光スペクトル、発光の時間分解の測定を行い色素単体の光学的性質を調べる実験を行った。なお、エタノール溶液中ではシアニン色素は会合体を形成しないとされている。

次にシアニン色素の会合状態制御を試み、光学スペクトルとの関係についても調べた。これまでの研究からシアニン色素の安定性は水溶液のpHに依存することが知られている。そこで本研究ではアンモニア水を用いてpHを制御し、吸収スペクトルの変化を調べた。

実験

(1)はじめに単分子分散の状態での光学的

知見を得るためアルコール溶液の吸収と発光を調べた。試料にはシアニン色素 NK-2203 を林原生物化学研究所から購入し精製せずに使用した。色素濃度 $2.0 \times 10^{-4} \text{M}$ のエタノール溶液を使用し、タングステンランプの光を分光し、励起光エネルギーを変化させ発光スペクトルを測定した。

また、色素濃度 $4.0 \times 10^{-4} \text{M}$ のエタノール溶液を使用し、時間分解発光を測定した。レーザー光を照射すると吸収強度の低下が起こるために多量のアルコール溶液を循環させながら実験を行った。

(2)色素濃度が $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ であり、エタノールと純水の体積比率の異なる混合溶液を調製した。各混合溶液にアンモニア水を加えて pH を制御させ、その時点での吸収スペクトルの測定を行った。

結果と考察

(1) モノマーの発光スペクトル

励起光エネルギーを 2.48eV から 2.21eV まで変化させたときの発光スペクトルを図 1 に示す。

2.34eV での光励起では 2.25eV、2.15eV、2.05eV、2.0eV にピークを持つ発光帯の存在が観測される。これら 4 つのエネルギー間隔の等しいバンドを高エネルギー側から順

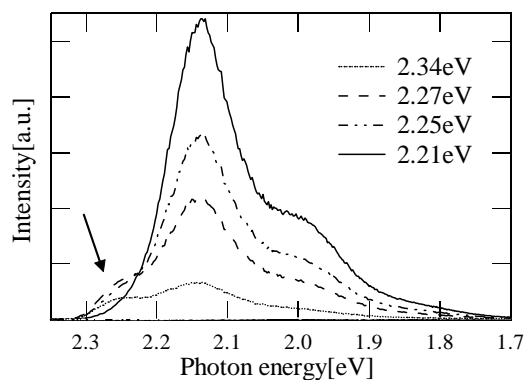


図 1 発光スペクトルの励起光エネルギー依存性

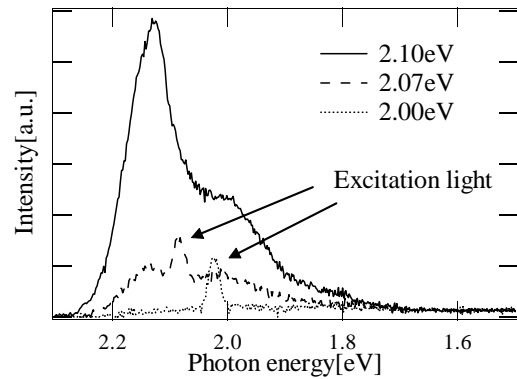


図 2 発光スペクトルの励起光エネルギー依存性

に a、b、c、d バンドとした。

2.21eV までの励起エネルギーの低下に伴い 2.2eV 以下の b、c、d バンドのピーク強度は増加した。これらの強度の増大は、高い光エネルギーで励起すると無放射遷移が起きやすく、発光ピークのエネルギーと励起光エネルギーの差が小さいほど発光効率がよいことを示している。一方、矢印付近の a バンドの 2.25eV の発光は、励起光エネルギーが低くなるにつれて強度が大きくなり 2.27eV 励起で最大になるが、励起光エネルギーが 2.25eV 以下になると強度が減少し波形が見えなくなっている。

2.21eV より低いエネルギーで光励起したときの発光スペクトルを図 2 に示す。図 2 を見ると 2.07eV、2.03eV で励起した場合に励起光エネルギーより高エネルギー側である 2.15eV 付近でアップコンバージョン発光が観測されている。各スペクトルを解析すると、発光帯の位置は b、c、d のバンドのものと一致した。

ここで a、b バンドの発光寿命を励起光エネルギーを変えて検出した。励起エネルギーが 2.21eV のときの a バンド (2.27eV 付近) の発光の時間変化を図 3.1 に、励起光エネルギーが 2.25eV とときの b バンド (2.16eV 付近) の発光の時間変化を図 3.2 に示した。

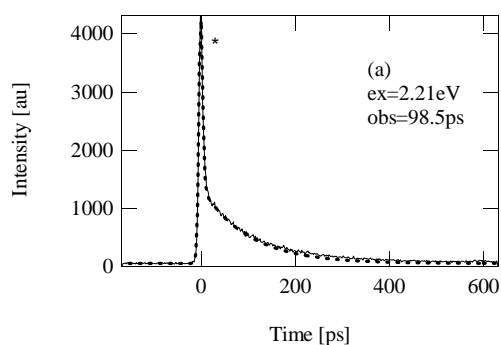


図 3.1 2.27V の時間分解発光

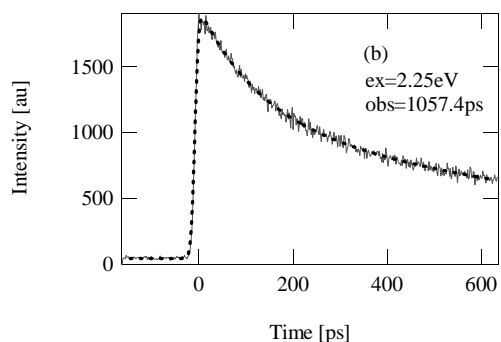


図 3.2 2.16eV の時間分解発光

解析の結果、a バンドのアップコンバージョン発光の寿命は約 100ps となり、b バンドの帯間励起による発光の寿命は約 1000ps となった。励起過程により、寿命が異なる可能性がある。

(2) 会合数制御

pH を制御して測定した吸収スペクトルの変化を図 4.1、4.2 に示した。

吸収スペクトルの pH 依存性は 2 つの種類があると考えられる。

1 つは図 4.1 に示した pH が 7.4 から 9.0 までの変化である。ここでは pH の増加にともない 6.2eV、4.1eV 付近の吸収帯が徐々に減少する。それに反して単分子に起因する 2.4eV、次いで J 会合体に起因する 2.1eV の吸収帯強度が増加する。それぞれ単分子、J 会合体に起因する吸収帯強度がともに増加するので、pH が増加する際に分子あたり

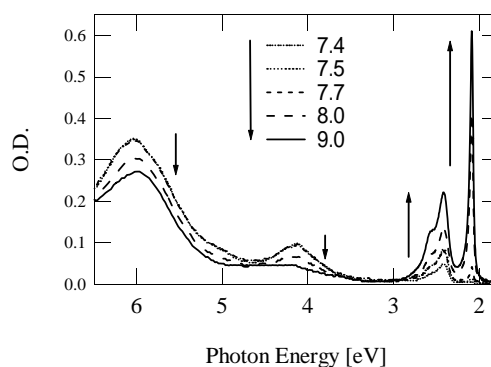


図 4.1 $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ の吸収スペクトル

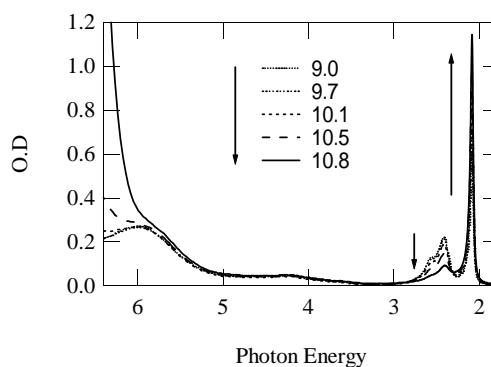


図 4.2 $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ の吸収スペクトル

の吸収係数が変化していると考えられることができる。この吸収係数の変化は、双極子モーメント、すなわち分子の形状の変化に起因していると考えている。分子の変形が進むにつれ、会合し易さが増大する。

2 つめの変化は図 4.2 にも示すとおり、pH が 9.0 から 10.8 の範囲でみられる。6.2eV、4.1eV の吸収帯は一定であった。pH の増加に伴い、2.40eV の吸収帯が減少し、2.1eV の J バンド強度が増すので、単分散分子の会合が進行すると考えることができる。この過程では単分子状態、J 会合体以外の状態は認められなかった。

次にアルコール比率変え、2%、20%、26% の各混合溶液で同様な実験を行い 2.4eV、2.1eV の光学密度と pH の関係をそれぞれ図 5.1、図 5.2 に示した。

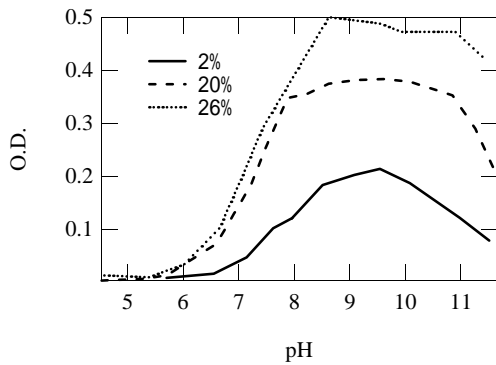


図 5.1 2.4eV の光学密度と pH の関係
(アルコール：水 = 2、20、26%)

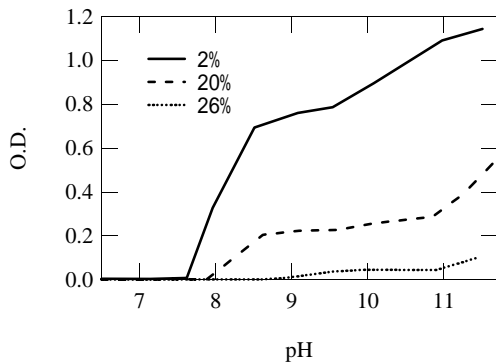


図 5.2 2.1eV の光学密度と pH の関係
(アルコール：水 = 2、20、26%)

アルコールの比率に関わらず、pH=6 付近から 2.4eV の単分子の光学密度が増加し pH=8 付近から一定、またはゆるやかな減少を示す。一方、pH=7.5 付近から 2.1eV の J バンドが発生し急激に増加する。光学密度の値はアルコール・水の混合比に依存した。つまり、アルコールの比率が高まるに伴い、pH=11 における 2.4eV の光学密度は増加し、2.1eV の J バンドの光学密度の最大値は減少する。

この現象を図 6 のモデルを用いて考える。pH=6 よりも酸性にあるとき、色素分子は 6.2eV、4.1eV に強い吸収をもつ分子 A として存在し、分子 A は会合しない。pH が 6 に近づくにしたがって、分子 A の構造の変化がおこり、2.4eV に強い吸収を持つ分子 B に

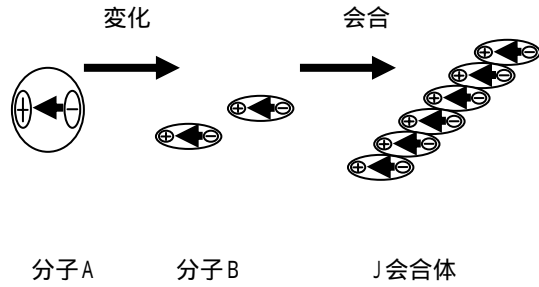


図 6 分子の pH 依存性のモデル

変化してゆく。徐々に分子の変化が進み一定値に達したときに、すなわち会合が可能となったときに、増殖的にスタッキングが起こり、J 会合体を形成すると思われる。

アルコール・水の割合は分子 A から分子 B の変化が起こる pH 領域に与える影響は小さい。しかし、アルコールの比率が高まると pH の大きい領域で 2.1eV の強度は小さくなるので会合が阻害され、pH7.5 を超えてもスタッキングせずに単分子として存在するようになる。

まとめ

アップコンバージョン発光は色素単体にも見られる性質であり、発光寿命は帯間体励起と異なる可能性がある。J 会合体の形成は徐々に起こるのではなく、pH の増加に伴い分子の変形が進み、一定値に達したときに増殖的に分子がスタッキングを起こすことが分かった。

参考文献

- [1]K.Misawa, T.kobayashi, Nonlinear Optics **14** (1995) 103
- [2]S.Kurita, et al . ,J.Lumin. **108** (2004) 15-18