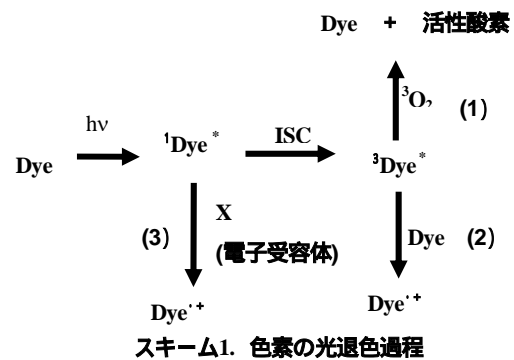


J 会合体複合薄膜の作製と光物理過程

(群馬大・工) 谷 克彦, 児玉容志江, 堀内宏明, 平塚浩士

【序論】

シアニン色素は, 光記録材料の一つとして使用されているが, 光退色しやすいという問題がある. 光退色には, つぎの 3 つの劣化過程がある(スキーム 1). (1) 励起された色素が項間交差を経て三重項状態が生成し, 酸素にエネルギーを渡す. エネルギーを得た酸素は活性酸素となり, この活性酸素が色素を壊す過程, (2) 三重項状態の色素と基底状態の色素との反応により, カチオンラジカルが生成して劣化する過程, (3) 励起一重項状態の色素が電子を失い, カチオンラジカルが生成して劣化する過程, である.



我々は, 三重項状態からの劣化過程については, 色素が J 会合体を形成することにより三重項状態が生成しにくくなることで抑制できることを明らかにした^{1) 2)}. 一方, 励起一重項状態からの劣化過程の抑制についてはほとんど報告されていない. そこで, 三重項状態からの劣化を抑制する J 会合体薄膜と電子を放出しやすいケイ素ポリマー薄膜との複合化により, 2 つの劣化過程を同時に抑制することができるのではないかと考えた.

本発表では J 会合体とケイ素ポリマーを組み合わせた複合薄膜を作製し, 励起一重項状態からの劣化過程の抑制およびこれらの光物性について明らかにすることを目的とした.

【実験】

試料には, 5-Chloro-2-[[5-chloro-3-(3-sulfopropyl)-2(3H)-benzoxazolylidene]methyl]-3-(3-sulfopropyl)-benzoxazolium hydroxide ethyl amine salt(以下 Dye), 電解質として Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)(以下 PDDA), ケイ素ポリマーとして, Polydimethylsilane(PDMS), Polydihexylsilane(PDHS)を用いた(図 1).

溶媒には 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol(東京化成, 98%)を用い, 基板には石英板を用いた.

吸収スペクトル測定には HITACHI U-3310 分光光度計, 蛍光・励起スペクトル測定には HITACHI F-4500 蛍光分光光度計を, 蛍光寿命測定にはナノ秒蛍光寿命計(Edinburgh Instrument FL900CD), ピコ秒蛍光寿命計(Spectra Physics, Millennia V)を用いた. 光照射は 300W キセノンランプ(ウシオ電機社製)からの光を分光(JASCO CT10)して, J 会合体の極大吸収波長である 410 nm の光を照射した.

J 会合体薄膜の作製にはスピンコート法を, ケイ素ポリマーの薄膜作製には, 真空蒸着法またはスピンコート法を用いて複合薄膜を作製した.

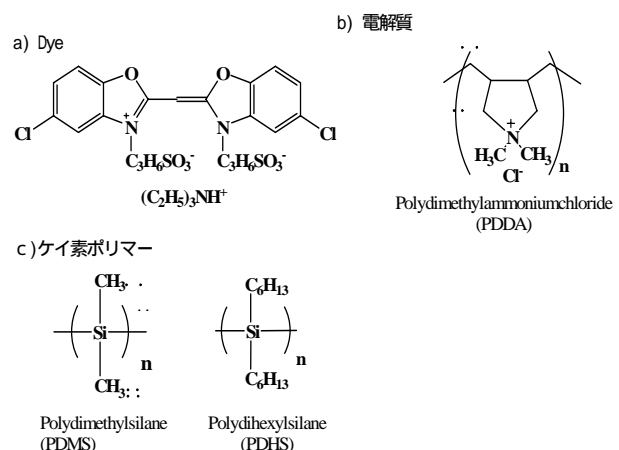


図1. 試料

【結果と考察】

図2にJ会合体薄膜, PDMS/J会合体複合薄膜の吸収, 発光スペクトルを示した. J会合体薄膜は吸収と蛍光のストークスシフトが小さく, 励起と蛍光が鏡像関係にあるというJ会合体の特徴を示している. また, 複合薄膜もJ会合体薄膜と同様にJ会合体の特徴的な発光を示し, さらにPDMSの発光も350 nm付近に観測された. 次にこれらの蛍光寿命測定を行った. 図3にピコ秒蛍光寿命測定により得られたJ会合体薄膜およびPDMS/J会合体複合薄膜(励起波長420 nm, モニター波長440 nm)の蛍光応答曲線を示す. 2つの応答曲線を比べると, J会合体薄膜より, 複合薄膜の寿命が長くなっている. このことは, J会合体薄膜では励起された色素は蛍光を発するか, もしくは電子を失いカチオンラジカルになるのに対し, PDMS/J会合体複合薄膜では同様のプロセスの外に, 電子を失ったカチオンラジカルにPDMSが電子を与え, 色素が励起一重項状態に戻り, 蛍光を発する過程が新たに加わり, みかけの発光寿命が長くなったと考えられる.

図4にアルゴン雰囲気下, 酸素雰囲気下での照射を行ったときの410 nmの吸収ピークの相対的減少率を示した. アルゴン雰囲気下では, J会合体薄膜と複合薄膜のJ会合体の極大吸収の減少率にはほとんど差は見られなかったのに対し, 酸素雰囲気下のJ会合体薄膜と複合薄膜のJ会合体の極大吸収の減少率は, J会合体薄膜の半分ほどになっていた.

紙面の都合上, ケイ素ポリマーとしてPDMSのみを掲載したが, PDHSも同様の結果が得られた.

以上の結果から, 三重項状態からの劣化を抑制するJ会合体薄膜と電子を放出しやすいケイ素ポリマー薄膜との複合化により, 2つの劣化過程を同時に抑制することができた.

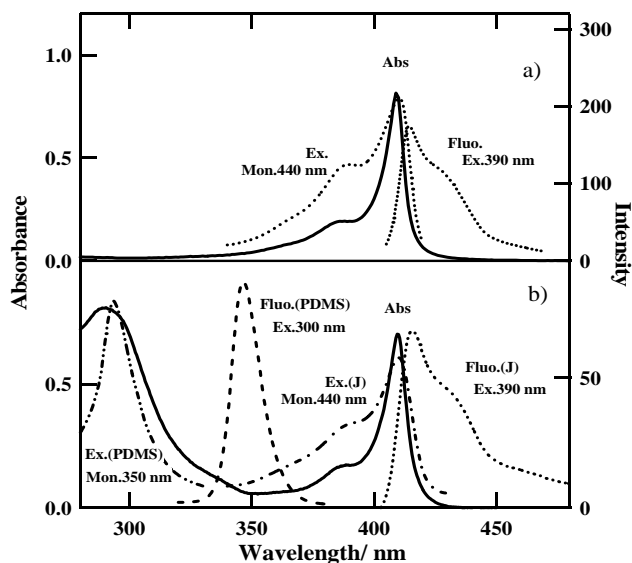


図2. 吸収・発光スペクトル

a) J会合体薄膜, b)PDMS/J会合体複合薄膜

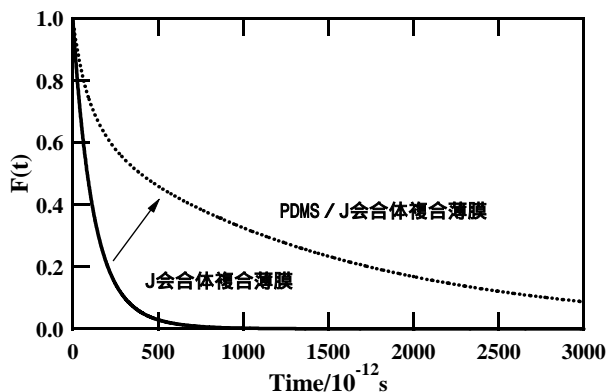


図3. J会合体薄膜, PDMS/J会合体複合薄膜の蛍光応答関数

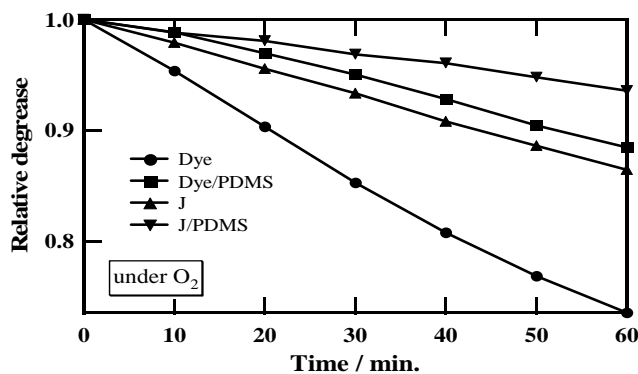


図4. 照射による色素(単量体・会合体)/PDMS複合薄膜の相対的減少率

【参考文献】

- 1) 伊藤 ちづる等 日本化学会第83春季年会(東京)2PA093(2003).
- 2) H. Hiratsuka et al. 21st International Conference on Photochemistry (Nara) 5P100(2003).