

メロシアニン色素含有ラングミュア-プロジェクト膜 における色素会合体形成制御

(¹ 関西学院大理工、² 桐蔭横浜大医工)

平野義明¹、徳岡由一²、川島徳道²、尾崎幸洋¹

【序】近年、光電池、光記録媒体、光導波路素子へ色素会合体超薄膜を適用した素子の開発が活発に行われてきている。その中の設計指針の一つに、H 会合体超薄膜の有用性が見出されてきている。我々は、これまでに、J 会合体や H 会合体を含む多様な凝集状態を形成するメロシアニン色素含有ラングミュア-プロジェクト(LB)膜を研究対象として

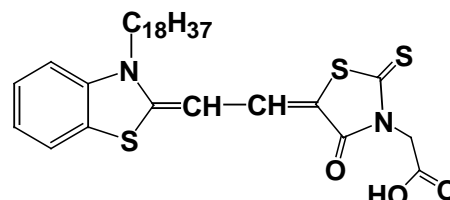


図 1 メロシアニン色素(MS)の分子構造

利用し、H 会合体の形成メカニズムの解明を目指して、色素会合状態を決定する構造因子の探索を目的として研究を進めてきている。^{1, 2)} 今回、各会合体種の会合体形成能、色素遷移双極子の面外と面内の配向、色素の分子内電荷移動の程度、色素共役系の配座、炭化水素鎖の配座と配向について比較検討した結果について報告する。

【実験】試料の作製 メロシアニン色素(MS)-アラキシン酸(C₂₀)二成分系、MS-C₂₀-*n*-オクタデカン(AL₁₈)三成分系の混合 LB 膜は、[MS]:[C₂₀]:[AL₁₈]=1:2:*x* (0 *x* 5.0)の組成比で作製した。試料の評価 混合 LB 膜の評価は、紫外-可視分光法、赤外分光法、ラマン分光法より行った。測定は、入射光の電界ベクトルが、LB 膜の作製の際の基板の上下動方向に対して平行(A_{||})と垂直(A_⊥)の測定を行った。

【結果と考察】図 2 に MS-C₂₀ 二成分系(*x*=0)、MS-C₂₀-AL₁₈ 三成分系(*x*≠0)混合 LB 膜の偏光可視スペクトルを示す。図中の太線と細線は、それぞれ A_{||} と A_⊥ に相当する。二成分系では、MS の単量体の吸収極大(540 nm)から 590 nm 付近に赤方変移した J バンドが形成される。一方、三成分系においては、505 nm 付近に H バンド又は 520 nm 付近に青方変移したバンドが発現する。¹⁾ これらの会合体は水相に Cd²⁺ イオンを混合した場合には形成されるが、イオンを含まない純水を用いた場合には形成されなかった。このことから、図 2 の会合体の形成には、水相中の Cd²⁺ イオンが重要な要素の一つとなることが分かった。

これらの会合体種のバンドのエネルギーシフト量、形状、二色比挙動の結果と MS 遷移双極子モーメントが全て面内配向している結果から、AL₁₈ が低含有量(*x*=1.0)の場合には、MS の面内配向変化の

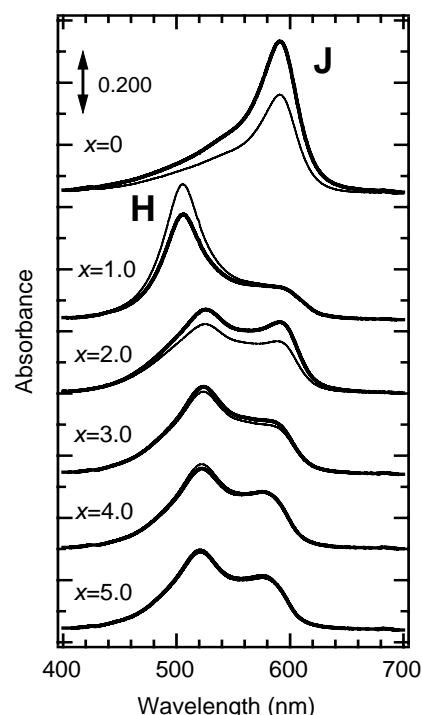


図 2 MS-C₂₀ 二成分系(*x*=0)、MS-C₂₀-AL₁₈ 三成分系(*x*≠0)混合 LB 膜の偏光可視スペクトル A_{||} と A_⊥

みを誘起し、高含有量($x=2.0 \sim 5.0$)の場合、AL₁₈がMSの面内配向変化のみならず会合体ドメインのサイズへも影響を及ぼし、徐々に会合体サイズを制限させていると解釈してきている。¹⁾

次に、赤外分光法を用いて、各色素会合状態におけるMSの電子状態について検討した結果を図3に示す。図中の太線と細線は、A_{||}とAに相当する。MSの密度汎関数計算の結果によれば、1500 cm⁻¹付近のピークは、MSの中央の共役系部分のC=C二重結合の振動モードに帰属される。³⁾また、図中の実線(1512 cm⁻¹)は、会合していない場合の波数位置に相当する。⁴⁾したがって、この振動ピークをMSの分子内電荷移動の程度を知るためのマーカーとして利用した。

J会合体の場合($x=0$)、MSのC=Cの振動モードのピークは1488 cm⁻¹へ著しく赤方変移しているが、H会合体を含む青方変移した会合体種($x \neq 0$)のピークは、1507 cm⁻¹または1508 cm⁻¹に位置し、会合していない場合に極めて近いことが分かった。また、1600~1800 cm⁻¹に振動ピークが観測されなかったことから、MSのロダニン環部分のカルボニル基、カルボキシル基及びC₂₀のカルボキシル基の全てがCd²⁺イオンによってキレートされていると考えられる。

J会合体の場合のMSの両振動モードの赤方変移は、MSとCd²⁺イオンとのキレート構造およびJ会合体の形成によってMSの分子内電荷移動が増強されたためと考えられている。^{3, 4)}さらに、J会合体形成によって誘起された分子内電荷移動の増強は、会合体形成エネルギーの安定化を図っていると解釈されている。^{3, 4)}一方、H会合体を含む青方変移を有する会合体の場合、MSの分子内電荷移動の程度が会合していない場合に非常に近いことやMSのキレート構造の形成を考慮すると、永久双極子相互作用や分子間水素結合が会合体形成に強く関与しているとは考えにくく、MSの発色団部位の π - π 相互作用がより支配的となり会合体が形成したと考えられる。

当日は、色素共役系の配座、炭化水素鎖の配座と配向についても比較検討し、色素会合状態を決定する構造因子を議論する予定である。

【参考文献】

- 1) Y. Hirano, T.M. Okada, Y.F. Miura, M. Sugi and T. Ishii, *J. Appl. Phys.* **88**, 5194 (2000).
- 2) Y. Hirano, T.N. Murakami, Y.K. Nakamura, Y. Fukushima, Y. Tokuoka and N. Kawashima, *J. Appl. Phys.* **96**, 5528 (2004).
- 3) K. Ikegami and S. Kuroda, *Chem. Phys.* **295**, 205 (2003).
- 4) K. Ikegami, C. Mingotaud and M. Lan, *Thin Solid Films* **393**, 193 (2001).

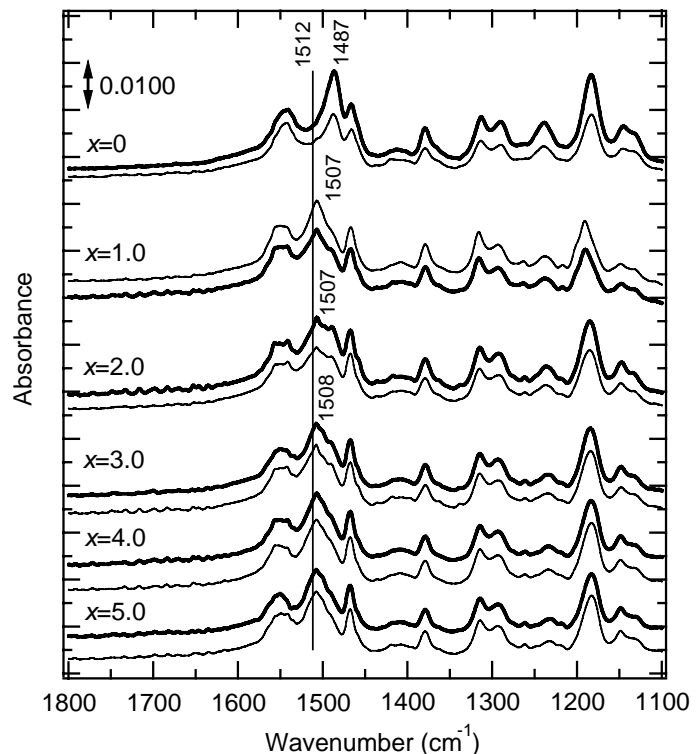


図3 MS-C₂₀二成分系($x=0$)およびMS-C₂₀-AL₁₈三成分系($x \neq 0$)混合LB膜の偏光赤外スペクトルA_{||}とA