

機能素子としてのシアニン色素の分子制御に関する研究

廣橋 亮（総合科学研究所 応用分子化学科） 和泉 剛（応用分子化学科）

1. 緒言

シアニン色素は、銀塩写真の分光増感剤として古くから利用されており、これらに関する研究が様々な角度から行われている。その結果、色素の凝集状態が諸機能の発現に重要な役割を果たしていることが明らかになりつつある。色素溶液の濃度を増加させると、凝集体が形成されることが報告されて以降、一般的な凝集現象、色素構造と凝集体形成の傾向、X線回折による凝集体構造の解明および支持体に吸着した凝集体の特性などの研究が行われてきている。近年このシアニン色素は凝集体が形成されることによって色素固体内での励起エネルギー移動及び電荷キャリア移動を容易にし、その結果として光電効果を大きくすることを利用して、太陽電池への応用が活発に行われている。また、有機デバイスとしての材料は、分子単独の状態から凝集体を形成した幅広い制御によって目的とする機能へそれぞれ最適化できる可能性が十分にある。従って、凝集体の研究は、分子設計と並んで今後分子制御は重要な意味を持つて来るであろう。

シアニン色素の分子構造と機能との相関性について明らかにするために、シアニン色素の meso 位置換基のかさ高さを系統的に変化させることにより凝集体形成に及ぼす meso 位置換基の影響について検討を行った。また、構造の異なるシアニン色素を用いて、混合溶媒の誘電率が凝集体の形成に与える影響について詳細な検討を行うと共に、親水性の OH 基を持ち、結晶性の高分子である Polyvinyl alcohol(PVA)薄膜、疎水性の OCOCH₃ 基を持ちアモルファスの高分子である Polyvinyl acetate(PVAc)薄膜中での色素の凝集体形成について検討を行った。シアニン色素の分光特性の測定より、励起分子の色素凝集体の生成およびその安定性について検討を行った。また、色素分子間でのエネルギー移動について検討するために蛍光時間減衰の測定より蛍光寿命を求めた。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

2.1.1 シアニン色素

分子構造および置換基を系統的に変化させたシアニン色素を試料として選択した。本研究で使用したベンゾシアニンの構造式を図1に示す。

2.1.2 マトリックスとして的高分子

水溶性の側鎖にヒドロキシル基を持ち、結晶性の高分子である Polyvinyl alcohol(以下 PVA と略記)と、側鎖に疎水性の OCOCH₃ 基を持ちアモルファスの高分子である Polyvinyl acetate(以下 PVAc と略記)を用いた。

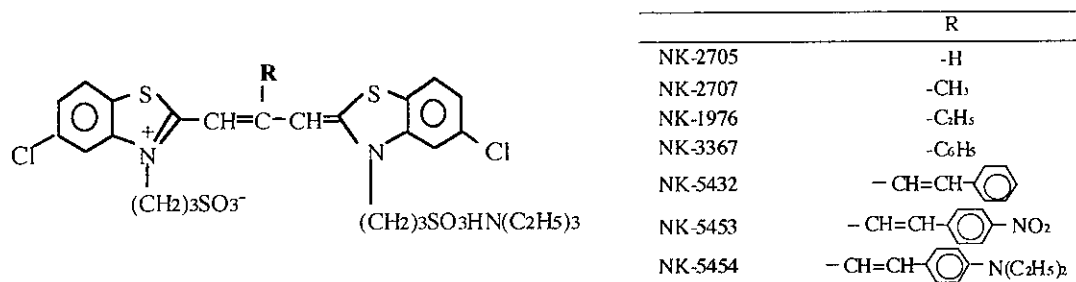


Fig.1 Chemical Structures of benzocyanine Dyes

2.1.3 蛍光寿命の測定

非常に短い時間しか存在できない光励起状態の時々刻々と変化する過程を直接観測できるピコ秒蛍光寿命測定装置(浜松ホトニクス:C4780)により測定を行った。

蛍光は、励起分子における電子励起一重項状態(S₁)から基底状態(S₀)への遷移に伴う発光である。通常 S₀ 状態にある紫外・可視光の吸収によって高励起状態(S_n)への遷移が起こる。凝縮系では多くの場合瞬時に(～ps)S₁ の熱的平衡状態になり、以後この励起準位から種々のエネルギー緩和がおこることになる。蛍光もその緩和過程の一つであり、蛍光輻射過程およびその他の分子過程の速度定数をそれぞれ k₁ および k₂ とすると、蛍光寿命は(k₁+k₂)⁻¹、蛍光量子収率 k₁・(k₁+k₂)⁻¹ で与えられる。

3. 結果および考察

3.1 meso 位置換基の異なるシアニン色素の分光特性評価

3.1.1 凝集体の形成

図 2～6 に meso 位置換基の異なるシアニン色素の飽和 KCl 水溶液添加前後の吸収スペクトルを示す。KCl 添加前には NK-5454 以外は全て Dimer と Monomer が形成されていたが、NK-5454 は Monomer のみであった。次に KCl 添加 1 時間後の吸収スペクトルを見ると、NK-2705, NK-1976 および NK-3367 は Dimer と Monomer のピークが減少し、J 凝集体のピークが 650nm 付近に現れた。この時形成された J 凝集体は半値幅の小さい鋭いピークであった。しかし、NK-5432, NK-5453 のグラフを見ると Dimer と Monomer のピークが減少し J 凝集体のピークが現れたが、この時の J 凝集体は半値幅が広く、Monomer のピークと重なったスペクトルを示す。また、NK-2707 は J 凝集体の形成と共に短波長側の 450nm 付近に H 凝集体のピークが現れた。NK-5454 は KCl 添加前から Monomer のみのピークしかなく、KCl を添加してもスペクトルに変化は無く、J 凝集体の生成は見られない。

次に形成された凝集体の安定性を見るため時間依存について検討した。半値幅の小さい NK-2705, NK-1976 及び NK-3367 に関しては KCl 水溶液を添加後すぐに J 凝集体が形成され、吸光度に変化は現れず形成された J 凝集体は安定性が高かった。

しかしながら、NK-2707 水溶液は KCl 添加後すぐに J 凝集体が形成されたものの、添加 20 分後から J 凝集体の吸光度が低下し始め、H 凝集体のピークが現れてきた。さらに 60 分後には J 凝集体はほとんどなくなり安定な H 凝集体が形成された。NK-5432 水溶液では KCl 水溶液を添加して

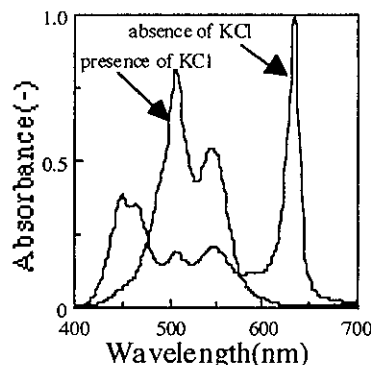


Fig.2 Absorption spectra of aqueous NK-2707 solution of 10µM

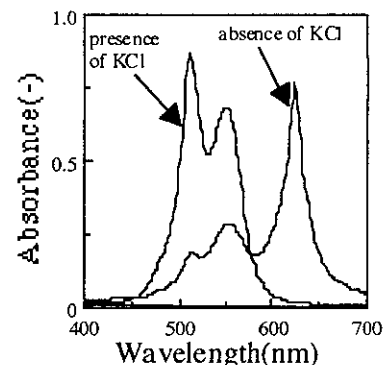


Fig.3 Absorption spectra of aqueous NK-1976 solution of 10µM

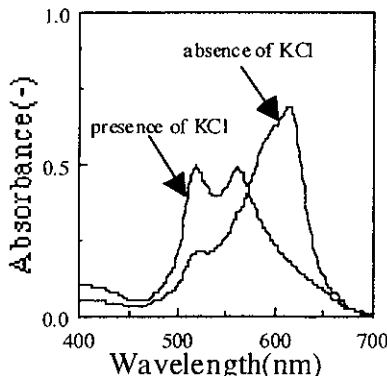


Fig.4 Absorption spectra of aqueous NK-5432 solution of 10µM

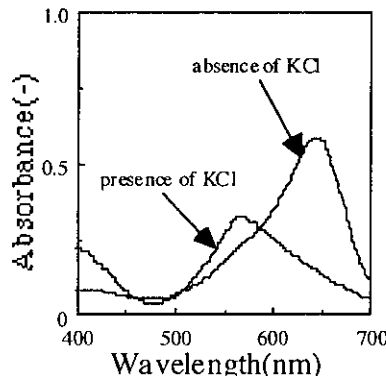


Fig.5 Absorption spectra of aqueous NK-5453 solution of 10µM

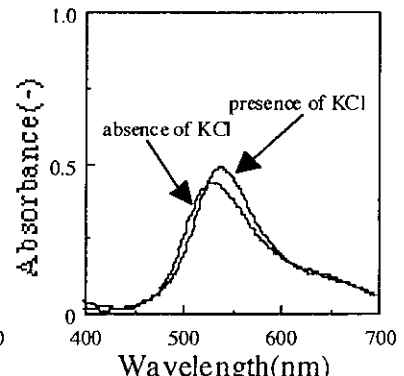


Fig.6 Absorption spectra of aqueous NK-5454 solution of 10µM

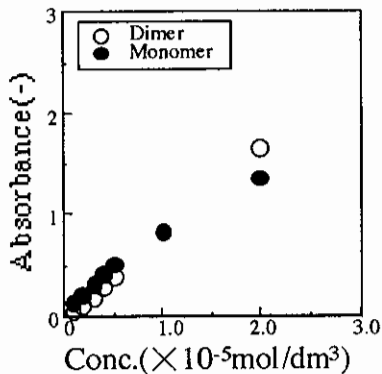


Fig.7 Plot of Concentration vs. Absorbance of NK-2705 in aqueous solutions

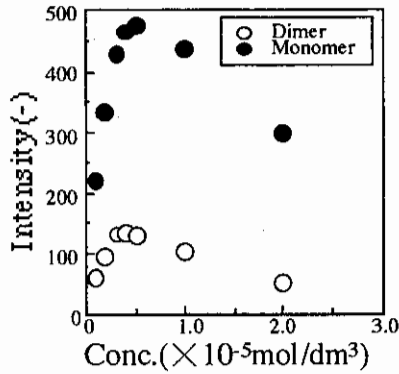


Fig.8 Plot of Concentration vs. Fluorescence Intensity of NK-2705 in aqueous solutions

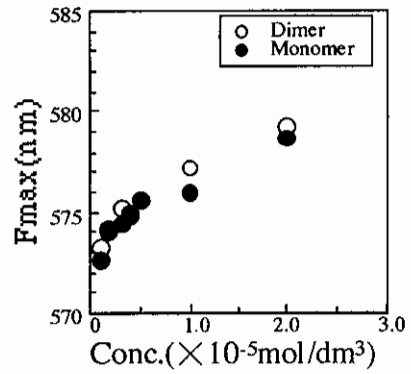


Fig.9 Plot of Concentration vs. Fluorescence max of NK-2705 in aqueous solutions

すぐに J 凝集体が形成されたが、10 分後には吸光度が低下した。これらの結果から、形成された J 凝集体は半値幅の狭いものほど安定性がよく、半値幅が大きいほど劣化しやすいと言える。また、meso 位が CH₃ 基のものは主鎖であるメチン鎖と超共役の可能性もあり、色素分子の双極子モーメントが強まるために特異な性質を示し、安定な J 凝集体を形成できず、ランダムな構造の H 凝集体へと変化すると考える。

これらの結果を、平面構造性と併せて検討するために、吸収スペクトル、蛍光スペクトルの濃度依存性について測定し、吸光係数および平衡定数を Harris-Hobbs の式(8)を用いて算出した。

3.1.2 濃度依存性

種々の濃度における NK-2705 水溶液の吸収スペクトル測定を行った。この結果から、水溶液中では Dimer(518nm)と Monomer(562nm)が形成されており、図7に示した濃度と吸光度の関係から Dimer も Monomer も濃度が上がると共に直線的に増加しているが、途中で直線関係が変わる、これは Dimer の割合が大きくなったことを示す。濃度が上がることによって色素-色素間の相互作用が強くなり、Dimer-Monomer の平衡関係が変化したためと考えられる。

図 8 に NK-2705 水溶液の濃度と蛍光強度の関係を示す。5.0×10⁻⁶(M)までは濃度が上がるにつれて蛍光強度も上昇したが、それ以上の濃度になると蛍光強度は減少した。

蛍光強度と濃度の関係を表す式として、

$$F=KI\phi\epsilon cl \quad (\text{式 1})$$

がある。ここで F:蛍光強度は、c:溶液の濃度(mol/dm³)、l:セルの長さ(cm)、ε:励起光の波長におけるモル吸光係数、φ:蛍光量子収率、I₀:励起光の強さ、である。しかし、実際は励起光すべてが照射されている訳ではなく、溶液を透過した励起光 I(x)のみが照射されていると考えられる。

$$I(x)=I_010^{-kcl} \quad (\text{式 2})$$

式 2 より、濃度が小さい場合は I(x)と I₀ はほぼ同じと考えられるが、濃度が大きいと I(x)は I₀ より小さくなる。このため溶液の濃度が高いと、発光強度が式 1 で与えられる値より小さくなり、これは濃度消光が原因であると考えられる。

図 9 に濃度と蛍光極大波長の関係を示す。濃度を増すと蛍光極大波長は長波長側にシフトした。励起色素分子と基底分子との相互作用によりエネルギー移動が起こり蛍光極大波長が長波長側にシフトしたためであると考えられる。また、Dimer と Monomer では常にストークス(ΔS)シフトが Dimer の方が大きい。これは、Dimer の励起分子の方が Monomer よりも色々な励起状態の重ね合わせ(例えば三量体、四量体)より成り、原子間距離の広がりが大きくなっているためと考えられる。

これらの吸収及び蛍光スペクトルの結果より、Harris-Hobbs の式の適用は Dimer 間及び Dimer-Monomer 間で相互作用の見られない 5μM 以下の濃度で行った。

系内に Dimer と Monomer のみが存在し、2Monomer⇌Dimer という平衡が成立する場合、全色素濃度 C は、式 3 で与えられる。

$$C = CM + 2CD \quad (\text{式 3})$$

ここで CD, CM はそれぞれ Dimer および Monomer の濃度を表し、またこの時の平衡定数 KD は

$$KD = CD / CM^2 \quad (\text{式 4})$$

式 3, 式 4 より

$$KD = (C - CM) / 2CM^2 \quad (\text{式 5})$$

Lambert-Beer の法則が成り立つ濃度域において、

$$A = \epsilon Cl \quad (\text{式 6})$$

A: 吸光度 ϵ : モル吸光係数 (cm²/mol) C: 濃度 (mol/cm³) l: 光路長 (cm)

式 5 に式 6 を代入し、式 5 を AM について解くと式 8 が成り立つ。

式 8 より Dimer, Monomer 間に平衡が成立する場合に C/AM に対する

$$KD = \frac{C - \frac{AM}{\epsilon M l}}{2 \left(\frac{AM}{\epsilon M l} \right)^2} \quad (\text{式 7}) \quad AM = \left(\frac{\epsilon M^2 l^2}{2KD} \right) \left(\frac{C}{AM} \right) - \frac{\epsilon M l}{2KD} \quad (\text{式 8})$$

る AM の変化は直線関係を示し、この直線の傾きと切片から ϵM および KD が求められる。

この C/AM に対する AM の変化を図 10 に示し、更に $\epsilon M \cdot \epsilon D$ および KD を表 1 に示した。NK-2705, NK-2707, NK-1976 はいずれもモル吸光係数に大きな違いはなかった。平衡定数からみると NK-2705 が一番 Dimer の量が少なかったが、J 凝集体は形成された。NK-2707 は H 凝集体へと変化してしまうのは蛍光強度が小さいことから平面構造性が悪いのではないかと考えられる。このために J 凝集体を形成しても安定性が悪く、H 凝集体へと変化してしまうと言える。NK-3367, NK-5432, NK-5453, NK-5454 の平面構造性について比較してみると、NK-3367 は平面構造性がよく、Dimer の形成量も大きいので J 凝集体が形成されたと考えられる。NK-5432, NK-5453 に関してはモル吸光係数の値も小さく Dimer の形成量も小さいことから半値幅の大きい J 凝集体しか形成されず安定性も悪いことが分かった。NK-5454 に関しては meso 位置換基の平面構造性からジエチルアミノ基が飛び出し、立体障害になって Dimer も形成されず、J 凝集体は形成されなかった。

3.2 固体薄膜中でのシアニン色素の分光特性評価

今までの研究から、meso 位置換基はシアニン色素の平面構造性に大きな影響を持ち、その違いが蛍光強度に与える影響が大きいことが明らかになった。meso 位置換基の異なるシアニン色素を用いて高分子薄膜中における蛍光特性について詳細に検討を行った。

3.2.1 吸収スペクトル

図 11.12 に NK-1976/PVA 水溶液(10 μ M)及び PVA 膜の吸収スペクトルを示す。この結果から、PVA を加えることによって Dimer の量が減少している。表 2 の D/M 比の値からも PVA 系は Dimer と PVA の OH 基の間で水素結合が起こり Dimer の状態から Monomer の状態に解離したため Dimer の量が減少していく事が分かった。さらに、これを成膜すると単位体積当たりの色素と高分子の量が増加するために、更に色素-高分子間の相互作用が強まり Monomer のピークしか現れなくなった。

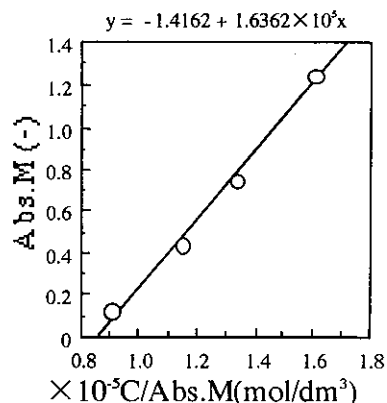


Fig.10 Plot of C/Abs.M vs. Absorbance of NK 1976 in aqueous solutions

Table 1 Spectroscopic characteristics of cyanine dyes with different substituent groups at meso-position.

| | $\lambda_{max}(nm)$ | $F_{max}(nm)$ | Absorbance(-) | Fluor.Intensity(-) | $\Delta S(nm)$ | $\epsilon M(mol/cm^2)$ | $\epsilon D(mol/cm^2)$ | $KD(mol/dm^3)$ |
|---------|---------------------|---------------|---------------|--------------------|----------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| NK-2705 | 562 | 577.2 | 0.8 | 492.1 | 15.2 | 1.56×10^5 | 2.90×10^5 | 1.04×10^5 |
| NK-2707 | 547 | 568.6 | 0.54 | 19.56 | 21.6 | 1.09×10^5 | 2.01×10^5 | 5.35×10^6 |
| NK-1976 | 551 | 571.6 | 0.65 | 39.54 | 20.6 | 1.11×10^5 | 4.67×10^5 | 5.36×10^6 |
| NK-3367 | 566 | 582.2 | 1.17 | 582.2 | 16.2 | 3.02×10^5 | 1.28×10^5 | 7.16×10^6 |
| NK-5432 | 562 | - | 0.29 | - | - | 7.90×10^4 | 2.28×10^5 | 1.92×10^5 |
| NK-5453 | 567 | - | 0.16 | - | - | 3.05×10^4 | 3.06×10^4 | 8.58×10^6 |
| NK-5454 | 540 | - | 0.22 | - | - | 4.40×10^4 | - | - |

Tab.2 The measurement results of absorption and fluorescence spectra of NK-1976

| | λ max(nm) | Absorbance(-) | Half width(nm) | Dimer/Monomer | Fmax(nm) | Intensity(-) | ΔS (nm) |
|---------------|-------------------|---------------|----------------|---------------|-------------|--------------|-----------------|
| water | 514/551 | 0.747/0.654 | 79 | 1.228 | 572.8/572.2 | 8.540/39.54 | 58.8/21.2 |
| PVA+water | 518/553 | 0.471/0.975 | 46 | 0.483(39.31%) | 576.6/577.0 | 291.4/728.6 | 58.6/24.0 |
| PVA film | 553/572 | 0.128/0.158 | 33 | - | 578.8/575.2 | 3770/4751 | 45.8/3.2 |
| methanol | 514/552 | 0.347/1.128 | 41 | 0.307 | 576.6/572.2 | 11.77/24.59 | 62.6/20.2 |
| PVAc+methanol | 517/552 | 0.377/1.110 | 40 | 0.339(110.4%) | 579.8/578.2 | 17.57/16.96 | 62.8/26.2 |
| PVAc film | 532/570 | 0.088/0.088 | 118 | - | 578.0/575.2 | 211.0/9999 | 46.0/- |

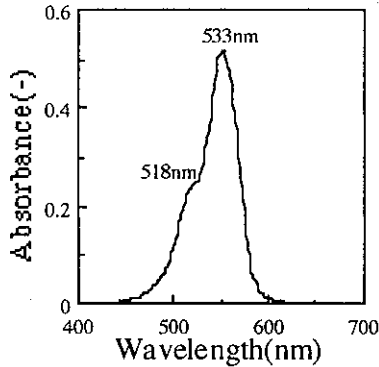


Fig.11 Absorption spectra of NK-1976 in a PVA aqueous solution.(10µM)

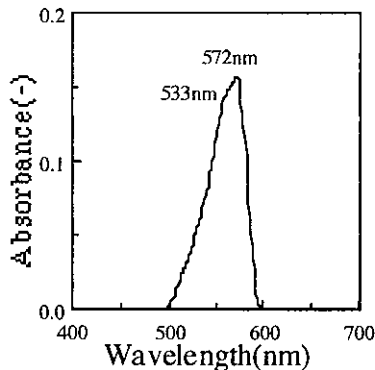


Fig.12 Absorption spectra of NK-1976 in a PVA film.

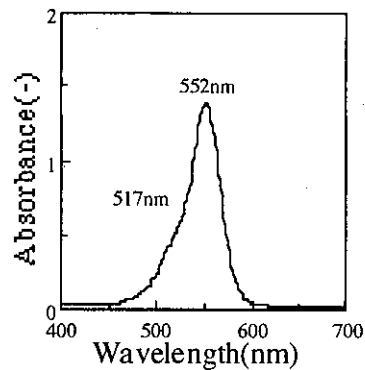


Fig.13 Absorption spectra of NK-1976 in a PVAc methanol solution.(10µM)

次に図 13 に示した NK-1976 メタノール溶液、PVAc メタノール溶液について比較すると、表 2 から D/M の値はほとんど変化していないことから、PVAc 中の疎水基である OCOCH_3 と Dimer は相互作用が起こりにくいと言える。図 14 の PVAc 膜中の吸収スペクトルを見ると、Dimer, Monomer のピークがはっきりせず凝集体が形成されていることが分かる。このことから、PVAc 中では色素-高分子の相互作用が起こりにくいけれども、色素-色素間の相互作用は起こりやすく凝集体が形成されたと考える。

また、表 2 から吸収スペクトルの半値幅の値を見ると、水溶液中に PVA を加えた場合と PVA 膜にした場合を比較すると、半値幅は徐々に小さくなっている。また、PVAc 溶液中の半値幅を比較するとメタノール溶液とほとんど半値幅は変化せず、膜にすると半値幅がかなり広がってしまった。これらの結果から、結晶性の高分子である PVA 中では色素も規則正しい配列を取るために半値幅は狭くなる。また、アモルファスの高分子である PVAc 中では色素も規則正しい配列を取ることができないために半値幅は広がってしまうことを示している。

3.2.2 蛍光スペクトル

蛍光スペクトルは、どの溶媒中でも Dimer の蛍光は小さく、Monomer の蛍光が大きい。このことから、Dimer の蛍光からの光を色素の Monomer 分子が吸収し、励起光のように Monomer の蛍光だけが出てくることが分かる。また、PVA 系の色素の蛍光強度が大きくなり、膜にすると更に蛍光強度が上がる。これは、単位面積当たりの色素の量が増えたためであると言える。次に PVAc を見ると、メタノール溶液中よりも PVAc メタノール溶液中の方が蛍光強度が小さい。このことから、アモルファスの高分子である PVAc 系では、色素が規則正しく配列できずに平面構造性が崩れたのではないかと考えられる。また、膜にすると凝集体が形成されてしまうために蛍光はほとんど見られなくなってしまった。また、NK-2705, NK-3367 についても吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定を行ったところ、同様の結果が得られた。

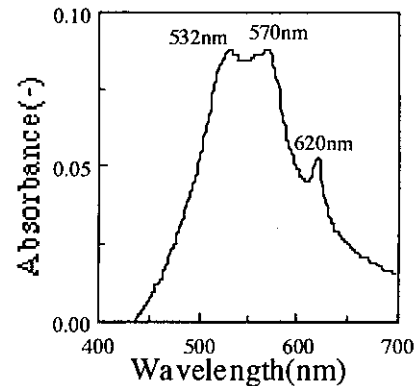


Fig.14 Absorption spectra of NK-1976 in a PVAc film solution.

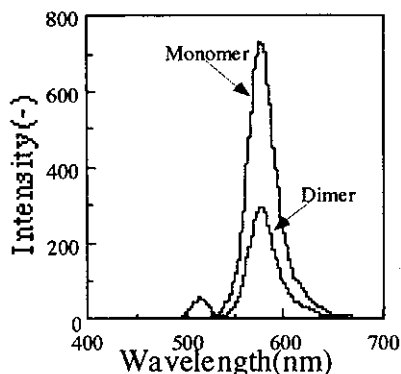


Fig.15 Fluorescence spectra of NK-1976 in a PVA aqueous solution.(10μM)

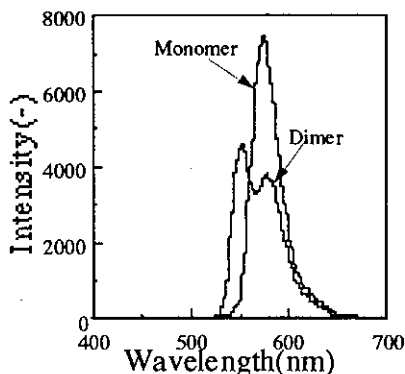


Fig.16 Fluorescence spectra of NK-1976 in a PVA film.

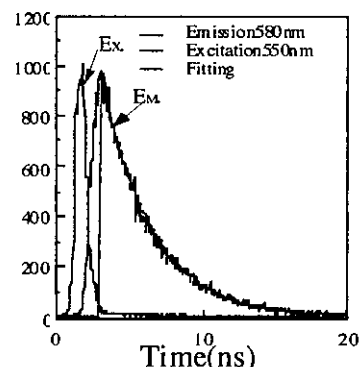


Fig.17 Fluorescence time attenuation of NK-1976 in a PVA film.

3.2.3 蛍光寿命測定

表 3 に NK-1976 の様々な溶媒中の蛍光寿命の測定結果について示した。この結果から、水溶液とメタノール溶液は寿命がレーザーと同程度なために測定できなかった。また、どの溶媒の時にも、溶液系では寿命が早く膜にすることによって寿命が長くなることが分かった。これは、固相系の方が溶液系よりも粘性が高く振動や熱によるエネルギーの失活をしにくいためと考えられる。また、PVA、PVAc を比べると、PVAc の寿命は PVA より短かった。これは PVAc のアセチル基がエネルギートラップとなってしまう、エネルギーを失活し易いことと、結晶性がないためにエネルギーを失活し易いことが原因と考えられる。

また、表 3 から meso 位置換基の違いによる蛍光寿命の変化について検討を行った。この結果、表示素子として利用するのに適していると考えられる PVA 膜中では、meso 位置換基のかさ高い NK-3367 の蛍光寿命が一番長く次が NK-1976、NK-2705 の順であった。これは蛍光強度の大きい順と一致していることから蛍光量子効率や平面構造性が高いために寿命が長くなっているのではないかと考えられる。

Tab.3 Life time of CyanineDyes

| | NK-1976 Lifetime(ns) | NK-2705 Lifetime(ns) | NK-3367 Lifetime(ns) |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| water | - | - | - |
| PVA+water | 1.653 | 1.415 | 1.772 |
| PVA film | 3.986 | 3.270 | 4.024 |
| methanol | - | - | - |
| PVAc+methanol | 0.313 | 0.456 | 0.423 |
| PVAc film | 2.443 | 2.156 | 2.264 |

第 4 章 結論

本研究では、以上の結果をふまえ、シアニン色素の meso 位置換基のかさ高さを系統的に変化させることにより凝集体形成に及ぼす meso 位置換基の影響について検討を行った。また、構造の異なるシアニン色素を用いて、混合溶媒の誘電率が凝集体の形成に与える影響について検討を行うと共に、親水性の OH 基を持ち、結晶性の高分子である Polyvinyl alcohol(PVA)薄膜、疎水性の OCOCH₃ 基を持ちアモルファスの高分子である Polyvinyl acetate(PVAc)薄膜中での色素の凝集体形成について検討を行った。シアニン色素の分光学的特性評価を行うために紫外可視吸収スペクトル測定および蛍光スペクトル測定を使用し、色素凝集体の生成およびその安定性について検討を行った。また、色素分子間でのエネルギー移動について検討するために蛍光寿命測定装置を用いて実験を行った結果、以下の事を明らかにした。

- 1) meso 位置換基がメチル基よりフェニル基までは半値幅が狭く安定性の良い J 凝集体を形成しやすいが、スチリル基以上になると半値幅が広く安定性の悪い J 凝集体が形成される。
- 2) ベンゾチアゾール系シアニン色素で meso 位置換基が CH₃ 基の色素は特異的な性質を示し、塩析剤の濃度によって Dimer から H 凝集体が形成される。
- 3) 色素は PVA のヒドロキシル基と水素結合するが、PVAc とは相互作用が起こらず、アセチル基がエネルギートラップになり、蛍光寿命を短くする。
- 4) シアニン色素は高分子中に分散させることによって、溶液中よりも単位体積当たりの色素の量が多くなるために蛍光強度が増加する。
- 5) 蛍光寿命は、meso 位置換基に伴う平面構造性が関係している事を明らかにした。