

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高秩序ナノ分子集合体：スクエアリリウム色素J-会合体の高度情報変換機能
Title(English)	
著者(和文)	古木真
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3655号, 授与年月日:2003年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3655号, Conferred date:2003/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

G2002
H

高秩序ナノ分子集合体：

スクエアリリウム色素 J-会合体の高度情報変換機能

ふるき まこと
古木 真

高秩序ナノ分子集合体：スクエアリリウム色素 J -会合体の高度情報変換機能

目次

要旨	0
第 1 章 序論	1-12
1 - 1 . 緒言	1-2
1 - 2 . 本研究の背景	2-7
1 - 2 - 1 . 有機分子の情報変換機能	2-3
1 - 2 - 2 . 分子素子構築のアプローチ	3-5
1 - 2 - 3 . 機能性分子集合体としての J -会合体	5-7
1 - 3 . 本研究の位置付け	7-8
1 - 4 . 本研究の目的および主な内容	8-10
参考文献	11-12
第 2 章 スクエアリリウム色素への置換基導入による会合構造制御	13-17
2 - 1 . 緒言	13-17
2 - 1 - 1 . スクエアリリウム色素分子の特徴	13-16
2 - 1 - 2 . スクエアリリウム色素水面上単分子膜の作製	16-17
2 - 2 . 実験	18
2 - 3 . 結果および考察	18-28
2 - 3 - 1 . スクエアリリウム色素の分子配向が与える占有面積	18-20
2 - 3 - 2 . グループ	20-21
2 - 3 - 2 . グループ	22
2 - 3 - 2 . グループ	22-27
2 - 3 - 2 . グループ	28
2 - 4 . 結言	28-30
2 - 4 - 1 . 会合体形成の場としての水面上単分子膜	28-30
2 - 4 - 2 . 色素 J -会合体形成のための分子構造設計指針	30
参考文献	31
第 3 章 理想的な二次元構造を有する J -会合体の線形・非線形光学特性	32-50
3 - 1 . 緒言	32-36
3 - 1 - 1 . J -会合体の分子配列構造と光学的特徴	32-34
3 - 1 - 2 . J -会合体の会合分子数の実測	34
3 - 1 - 3 . 単分子膜 J -会合体の光学的評価の意義	34-36

3 - 2 . 実験	36-38
3 - 3 . 結果および考察	38-48
3 - 3 - 1 . 水面上単分子膜における J - 会合体の構造と線形光学特性	38-42
3 - 3 - 2 . 水面上単分子膜における J - 会合体の非線形光学特性	42-48
3 - 4 . 結言	48-49
参考文献	50
 第 4 章 J - 会合体の固体薄膜化と構造・光学特性評価	 51-77
4 - 1 . 緒言	51-55
4 - 1 - 1 . 分子薄膜の作製法	51-53
4 - 1 - 2 . 分子薄膜の評価法	53-55
4 - 2 . 実験	55-59
4 - 3 . 結果および考察	59-73
4 - 3 - 1 . Langmuir-Blodgett 法による J - 会合体混合膜の累積	59-63
4 - 3 - 2 . Langmuir-Blodgett 法による J - 会合体純粋膜の累積	63-71
4 - 3 - 3 . J - 会合体スピンコート膜の作製	71-73
4 - 4 . 結言	73-76
参考文献	77
 第 5 章 J - 会合体からの蛍光を利用した超高感度情報変換	 78-104
5 - 1 . 緒言	78-81
5 - 2 . 実験	81-86
5 - 3 . 結果および考察	86-101
5 - 3 - 1 . ガス吸着に伴う J - 会合体膜の可逆的蛍光消光	86-90
5 - 3 - 2 . 蛍光・質量ハイブリッド情報変換と J - 会合体による 情報増幅効果	91-94
5 - 3 - 3 . 蛍光消光のメカニズムと複数センサによる化学情報変換の高度化	94-101
5 - 4 . 結言	101-102
参考文献	103-104
 第 6 章 J - 会合体の超高速光学応答を利用した時間・空間情報変換	 105-128
6 - 1 . 緒言	105-113
6 - 1 - 1 . 超高速スイッチングの必要性	105-108

6 - 1 - 2 . フェムト秒パルスの特徴を活かした時間・空間変換	108-113
6 - 2 . 実験	113-118
6 - 3 . 結果および考察	118-126
6 - 3 - 1 . J-会合体スピンコート膜の光スイッチング特性	118-123
6 - 3 - 2 . J-会合体膜による 1 テラヘルツ信号光の時間・空間変換	124-126
6 - 4 . 結言	127
参考文献	128
第 7 章 結論	129-133
7 - 1 . 緒言	129
7 - 2 . 本研究の成果	129-131
7 - 3 . 本研究の展開	131-132
7 - 4 . 結言	132-133
謝辞	134
原著論文	135-136
投稿論文リスト	137-140

要旨

生体システムのように、機能性分子が高秩序構造体内に配置し、その外的刺激や分子間相互作用による電子状態変化が情報変換機能を発現する高度情報変換膜を作製し、高秩序分子集合体が本来有する優れた能力を積極的に活用する、新しい形の分子デバイスの構築と応用形態の探索を行った。有機分子の機能発現には分子配列状態の制御が必須である。本論文では単純でかつ高効率の情報変換可能な高秩序構造体として色素 J-会合体膜を扱った。特に分子デバイスとしての応用可能性を保持するため、これまで不安定であったシアニン系色素分子による J-会合体に対し、熱的にも化学的にも安定性の高く優れた光半導体特性を示すスクエアリリウム色素を用いた。スクエアリリウム色素による J-会合体形成のため、分子基本骨格に様々な長さのアルキル基を置換し、スクエアリリウム色素においては初めて J-会合体の形成に成功すると共に、分子集合体構造を制御する分子設計の提案を行った。さらに、明確な二次元構造において J-会合体の光学的特徴の把握を行い、スクエアリリウム色素 J-会合体が数十分子に渡って励起子が非局在である超分子として振舞うことを確認した。また、この高秩序分子集合体構造を維持し、デバイスとして応用可能な固体薄膜の作製技術を確立した。得られたスクエアリリウム色素 J-会合体固体膜の有効な情報変換機能発現形態として、ガス分子吸着による色素分子の電子状態変化が蛍光消光を引き起こすことを利用した化学情報の光学情報への変換と、J-会合体の超短パルス光照射に伴う吸収飽和を活用した時間情報の空間情報への変換を試みた。その結果、スクエアリリウム色素 J-会合体の安定性が室温・大気中での可逆的な応答を可能にし、J-会合体内での励起子の非局在性が、前者では極めて高感度な増幅作用として、また後者では高効率非線形性と超高速光学応答に寄与することを実証することができた。J-会合体という高秩序分子集合体の極めて特徴的な電子機能を有効に活用する新たな分子デバイスの形態を提案することができた。

第1章：序論

1 - 1 . 緒言

人の遺伝子における塩基配列が全て読み出され、その意味が解読されようとしている。今や遺伝子工学は、単に科学技術としてでなく、社会問題として一般の人々がその最新情報に敏感な分野になった。一方、ナノテクノロジーが爆発したと言われ、分子や原子一つを観察し、自由に移動し、また一つの分子の物性が評価できるまでナノテクノロジーは進化してきている。それならば、機能の最小単位である分子を規則的にあるいは設計どおりに任意に配置させ、生体システムに匹敵するような優れた機能を発揮する分子デバイスの構築が現実のものになっているかといえば、依然として重要な研究課題であり、未だ錆びることの無い研究者の夢であり続けている。

生体内では、遺伝子内に記述された設計図に従ってタンパクなどの機能性有機分子が合成され、これらが自己組織的に生体膜などの薄膜に高度に配列することにより、優れた情報変換およびエネルギー変換機能を発揮している。この生体をモデルとして、人工的に機能性分子の高秩序集合体あるいは構造体を形成し、分子が本来有する機能を有効に発現させ、これを分子デバイスとして利用することができれば、環境にやさしく、極めて省エネルギー・省スペースのシステムが構築できるはずである。このような分子デバイスの構築を達成するためには、遺伝子レベルあるいは分子レベルからの生体システムの理解もその背景情報として必要である。特に医療あるいは食品に関わる用途では、生体機能性分子そのものを直接応用することが可能でありまた実際に行われてもいる。しかし実用的な耐久性を有し、工業的に利用可能なデバイスを目指すならば、安定性の高い機能性分子の設計・合成からスタートし、これを高度に配列させ、分子本来の能力を発現する機能デバイスの構築を目指すべきである。

果たして現在、情報変換やエネルギー変換を行うデバイスとしてどのようなものが用いられているかといえば、そのほとんどがシリコンに代表される半導体の微細加工を利用した集積型電子デバイスである。有機材料は、その最小単位である分子の機能を設計し、これを合成できるという点から、バルク結晶等を加工する無機材料に比べてはるかに多様で、エネルギー効率や機能性に優れ、さらに究極的な集積度のデバイスが構築できるはずである。有機材料としてはもちろんこれまで電子写真の感光体や有機発光ダイオード・導電性高分子バッテリーなど、製造コストを含めた性能で無機材料を凌駕する有機デバイスも利用されてきている。しかし、無機材料の代替的な利用という意味合いが強く、生体システムのように分子あるいは分子集合体そのものの機能を有効に発現させているとは言えない。

本研究では、有機分子の基本機能として情報変換機能に注目する。情報変換機能とは、電子・光子あるいは分子等の外的な刺激による機能性有機分子の電子状態変化が読み取り可能な信号として取り出せることを意味する。本章では、この情報変換機能

発現において、分子本来の特長を有効活用する分子デバイス構築を目指すという立場で、分子設計から応用形態提案に至るアプローチが如何なるものであるべきかを議論する。

1 - 2 . 本研究の背景

1 - 2 - 1 . 有機分子の情報変換機能

有機分子の情報変換機能とは、広義に言えば、外的刺激により分子の電子状態が変化することであり、これが電気的あるいは光学的に観察することができるということである。例えば電気的な刺激により電気特性が変化するということは、半導体特性を有するという事であり、光により導電性が変化するという事は、光半導体であることを意味する。有機分子の電子機能としてこのような半導体特性が検討されたのは、遡れば有機分子の半導体特性が天然のカロチノイド系分子により見出されたところから始まり¹⁾、歴史が長い。当初は有機物の導電性が、酸素や水素中で評価され、多くの有機分子がホール輸送性 (p-型半導体) と電子輸送性 (n-型半導体) に分類された。これら半導体特性を示す分子の特徴は、分子内に二重結合と一重結合の繰り返しによる π -電子系を有するという事にある。この π -電子系が長くつながったものがいわゆる導電性高分子であり、ある程度の長さで可視領域にエネルギーギャップを有するのが色素分子である。すなわち情報変換機能を有する分子としては、このような π -電子系を有する分子が利用できる。

例えば導電性高分子では、高分子バッテリーやコンデンサーさらには高分子系の有機 LED が提案され、実用例もある。特に東京工業大学出身で筑波大学名誉教授である白川先生が昨年ノーベル賞を受賞されたことでもわかるように、有機導電性高分子は実用性の優れた素材であるとの認識に変わってきている。また、近年ナノテクノロジーを支える基幹素材として多くの研究者の注目を集めている C₆₀²⁾ やカーボンナノチューブ³⁾ などのフラーレン化合物も、有機物か無機物か議論のあるところであるが、基本的には π -電子系の連続体である。一方、光半導体として比較的低分子の色素分子も数多くの電子機能性分子が人工的に合成され⁴⁾ その電子機能の応用が積極的に行われてきている。電子写真における有機感光体^{5,6)} の電荷発生材料・電荷輸送材料はまさしく有機分子の電子機能を活用した、有機分子による電子デバイスの成功例である。また、低分子系の有機 LED では、有機感光体と同様の材料を発光素子に利用している。

今まで実用化されている有機分子の電子機能を用いたデバイスでは、分子個々の電子機能と言うよりはバルクとしての電子機能が利用されている。したがって生体システムのようにナノサイズレベルの分子集合体構造が制御され、ナノ分子集合体としての機能が有効に活用されているとは言い難い。すなわち高度な分子集合体構造が活用できれば、はるかに優れた潜在能力を引き出すことができるはずである。しかしながら、現実には有機分子の電子機能の実用例がますます増えつつあることは、優れた素材が見出されたことだけに止まらず、有機分子をどのように取り扱えば、実用レベルの素子がで

きるのかというハンドリング技術のノウハウの蓄積も進んでいることを示している7)。

実用レベルまで分子材料の安定性や再現性を高めたと言う点では学ぶべき点が多いはずである。例えば、現在では電子写真用電荷発生材料として主流になっているフタロシアニン色素等は堅牢性という意味で有機色素分子の中では最も優れており、この分子の安定性が実用レベルの耐久性を支えている。また、有機低分子 LED では蒸着膜のアモルファス性という膜構造における均質性が、電子機能発揮には大きな役割を果たしている。さらに、白川教授の最も大きな貢献が、ポリアセチレンの薄膜化にあった点も注目される。それまでは粉末状態のポリアセチレンは存在したが、例えば電気伝導度を正確に測定することができなかった。このポリアセチレンを薄膜化することにより初めて、電気伝導度計測が可能になり、また様々な光学物性評価が可能になってと言える。さらに言えば、もし端から端まで直線的な一本の高分子鎖でつながり、これが一軸に配向した導電性高分子フィルムが得られれば、桁違いに優れた物性を示す素材が得られるかもしれない。すなわち有機分子の電子機能の利用は、分子そのものの機能だけで議論されるものではなく、分子が形成する構造と共に検討されなければならない。いかに優れた情報変換機能性分子を合成しようとも、機能発現のための構造が伴わなければ利用することができないと言う点が重要である。

1 - 2 - 2 . 分子素子構築のアプローチ

分子の機能を分子設計に遡って検討し、さらに分子の配列状態を高秩序に制御してデバイスを構築するアイデアは、約 20 年前に遡る。F.L.Carter らが分子エレクトロニクス of the アイデアを提唱し⁸⁾、様々な機能を設計した分子が提案された。また、高度に配向した単分子膜を設計通りに積み上げて行くラングミュア - プロジェクト膜 (LB 膜) の技法^{9,10)}を利用した研究が、H. Khun らを中心として盛んに行われた^{11,12)}。さらに、生体の機能をモデルとするバイオ素子の考え方も、その発展形として検討された¹³⁾。この分子エレクトロニクスの考えは、当時の半導体の微細加工技術が近い将来に技術的・物理的限界に達し、たとえば等比級数的に性能向上を求める市場の要求に答えられなくなるだろうとの予測に基づいていた。当時の分子素子の研究は、成果として多くの機能性分子を産み出し、薄膜作製技術、評価技術が発展した。さらに光記録や光電変換、各種センサなどへの応用も検討された。しかしながら、本来当初に計画していた半導体技術を凌駕するような分子機能を発現する素子の構築まで漕ぎ着けることができたとは必ずしも言えない。当時の研究背景あるいはブームとしては、分子を一方向に配向させ、単分子膜ずつこれを設計通りに積み重ねれば、当然の結果として優れた機能が発現するという神話があったのかも知れない。このため多くの研究が単分子膜の物性評価や新規分子の設計・合成に費やされ、本質的な機能を発現するための構造の解明に力が注がれていなかったように思われる。したがって、物を変え評価法を変えた研究は数多く排出されたものの、本質的に新しい技術分野を切り拓くことができなかった。もちろん、

現在の半導体微細加工技術が予測を上回る発展をなし得ていることも、さらにバブル経済崩壊後の各企業にける研究開発投資の見直しも、ブームを減速させる方向に働いた。

一方、2001年から米国が巨費を投じて国家ナノテクノロジーイニシアティブを開始すると発表して以来、米国のみならず日本国内でもナノテクノロジーの重要性和将来性が注目され、国内でもいくつかの国家プロジェクト(プログラム)が提案されている。大まかにこのナノテクノロジーを捉えると「材料をナノメートルスケールで任意に制御する技術確立し、省エネルギー・高効率で高速動作のナノデバイス・ナノマシンを構築する」ことが狙いである。このような分野が注目される背景としては、トンネル電子顕微鏡に代表される走査型顕微技術により、いままで可視化することができなかったナノメートルスケールの分子あるいは原子の世界が覗けるようになったことが大きく寄与している。トンネル電子顕微鏡は¹⁴⁾、ピエゾ素子を用いることによりナノメートル以下の空間分解能を達成し、分子配列像を得る最も有力な手段のひとつである。さらに、これに派生した原子間力顕微鏡など¹⁵⁾の様々な顕微法が確立され、単に構造だけではなく、摩擦力や静電気など様々な物性と構造とを同時に観測できるようになった。また、先鋭化光ファイバーなどを用いる近接場光学顕微鏡は、光の回折限界を超える空間分解能で構造とともに光学特性分布を評価することができる¹⁶⁾。分子一つの光学物性を評価できる可能性を示唆している。特に分子の励起状態のダイナミクスを観察可能にする超短パルスレーザーと近接場光学顕微鏡の組み合わせは、新たな物理現象の観察を期待されている¹⁷⁾。

このナノテクノロジーのブームの中で、再び分子による素子を構築しようという動きがある。先に述べた顕微操作技術を駆使すれば、分子一個に電極を刺してその物性を評価することが可能なはずである。多少の分子設計を行えば一分子でのドランジスタなどデバイス動作が確認できる可能性は高い。分子一個が機能を有することが確認できるというすばらしい可能性が現実化しつつある。しかし、実際にデバイスとして応用することを考えると、たとえ分子一個が機能することを確認したとしても、そこへアクセスするインターフェイスが大きくては全く意味が無い。一分子の電子状態変化は基本的に一電子あるいは高々数電子である。この数電子の変化を精度良く計測するためには、ノイズに強く増幅率の高い計測系が必要になる。いかに機能単位が小さくても出力系が大きくては集積度の向上はない。また信号取り出し手段が光であったとしても、一光子を精密に計測する手段は必然的に大掛かりなものになる。したがって、ある程度大きな構造体あるいはネットワークを作り、信号を大きくするというアプローチが必要になる。しかし構造体を作るにしても、どのように分子を並べるかと言う分子集合体としての設計指針が無ければ機能は発現しない。ましてシリコンデバイスのような集積素子並みの構造体を、分子一つ一つを精度良く並べることから始めるのでは、気の遠くなるような作業が待っていることになる。機能分子の配列構造作製には、ある程度分子の自己組織力を利用するようなアイデアがないと実現性がないと考える。かつて分子素子を検討し

た経験を有し、現在のナノテクノロジー時代においても有機分子を扱う研究に携わる者は、過去の分子素子のブームにおける失敗あるいは不成功に学ぶべき点が多いはずである。分子が本来有する機能が損なわれることなく発揮できる、さらに分子同士の相互作用により新たな機能発現が見込めるような高秩序分子集合体を自己組織的に構築し、これを最先端技術と組み合わせて実用化研究することにこそ分子素子達成の可能性があると考える。

分子の自己組織化機能を活用するという見地からこれまで述べた分子素子研究の流れを見ると、H. Khun¹¹⁾らのグループが色素分子の超分子構造である J-会合体を熱心に研究していたことが特に注目される。J-会合体の機能については次節で述べるが、彼らの最も大きな成果は、水と空気の間界面張力を利用した単分子膜形成すなわち LB 膜の手法が、機能性超分子構造体である J-会合体を自己組織的に形成するための優れた方法であることを示したことである。残念ながら、彼らの研究はこの J-会合体の構造や物性評価の段階で止まっている、このような超分子構造の応用研究こそ引き続き研究される必要があると考える。

1 - 2 - 3 . 機能性分子集合体としての J-会合体

機能を発現させるための高秩序分子集合体の理想像は、やはり生体システムの中に存在する。近年、光合成の反応中心タンパク、さらにその周りのアンテナタンパクの構造が同タンパク単結晶の X-線解析から明らかになった。その結果、分子間における電荷受け渡しの構造だけでなく、色素としても知られるポルフィリン分子が美しい複数の配列構造の組み合わせを形作っていることが明らかとなった。さらに、超短パルスレーザーを用いた過渡的な励起状態の分光計測により、この配列構造の機能や役割が解読されつつある¹⁸⁾。もちろんこの光合成反応中心を薄膜化すれば、分子デバイスとして動作するかもしれない。しかしたとえ薄膜化が困難でなかったとしても、出来上がったものが工業的に利用できるほど安定である可能性は低い。一方、単純な微生物にだけでなく、人の遺伝子までもが全て読み出される時代になった。これら遺伝子中には「いかに機能性分子を設計し、また配列して構造体を作り上げるか」という、設計図が詰め込まれているはずである。DNA 塩基配列の内容を全て理解し、実用性の高い安定な分子の置き換えて、同様な構造体を形成することができれば、真に理想的な分子デバイスができるかもしれない。しかし DNA に書かれた情報を自由自在に扱い、応用できるようになるまでにはまだまだ時間が必要であろう。

これに対し、人工的に作られた有機分子にも、高秩序に配列することにより高い機能を発現する極めて特徴的な例があり、最も有力なものとして色素 J-会合体がある。広義に有機分子の光電変換作用を捉えれば、銀塩写真の増感剤として、銀塩上に吸着させたシアニン色素 J-会合体は、まさしく、最も実用性のある高効率ナノ分子構造体である¹⁹⁾。この J-会合体は、色素分子の溶液中での濃度を変えたときに見出された

もので、色素分子本来の吸収波長対して大きく長波長シフトした位置に鋭く大きな吸収を示す²⁰⁻²²⁾。これは、分子同士が密に集合した際の大極子 - 大極子相互作用が、励起エネルギーシフトを引き起こすため、最も低エネルギーの許容遷移を示すものを、その発見者 Jelly の頭文字を採って J - 会合体と呼んでいる²³⁾。現在に至るまで、様々な分子配列モデルが提案され、この特徴的な光学物性が説明されてきた。これらのモデルでは、J - 会合体の分子配列の方向やそれにかかわる分子数が見積もられた。エネルギー的な計算からは、各分子の遷移大極子が規則的に斜めに並んだレンガ積みのモデルが提案されている¹¹⁾、しかしながら残念なことに実際に分子の並んでいる様子を観測した例は未だない。また、J - 会合体を構成する分子数は、平衡常数やバンド幅などから求められているが、数分子から数十万分子とその結果は、ばらつきが大きい。これらの課題については、求める機能に則した評価方法でそれぞれ検討する必要があると考える。またどんな分子が J - 会合体を形成するのか、J - 会合体形成を与える分子構造や条件に関しても経験的な範囲でしか明らかになっていない。分子配列構造の直接観察を含めて、J - 会合体の物理的な理解には未だ残された課題は多い。そうは言っても、シアニン系色素による J - 会合体は銀塩写真においては欠くことのできない超増感剤であり、現在まで最も広くかつ有効に利用されてきた人工的なナノ分子集合体であると言える。

J - 会合体が超増感剤として利用されているのは、単に単一波長に大きな吸収を示しているからだけではない。最もエネルギーの低い励起状態が許容遷移になっているために、分子で励起状態が広がり、光吸収断面積は励起状態が広がり得る分子数分だけ大きくなる。分子系で分子間に広がりを持つ励起状態はフレンケル励起子と呼ばれ、J - 会合体は室温で励起子吸収が見られる少ない例の一つである。分子間で分子振動などを感じることに無しに励起状態が移動できることから、逆に吸収のスペクトル幅が狭くなることをモーションナルナローイングとして説明される²⁴⁾。この分子間で非局在な励起状態は銀塩と接触している界面に移動し、そこで電子とホールに分離し、電子を銀塩に与えることにより銀塩を還元させる。つまり広い面積で(その大きな吸収により)高効率に光を受け取り、そのエネルギーをロスすること無しに伝達し受け渡すことができる能力を有している。この能力は、単に光化学反応と捉えるだけでなく、増幅作用を有する高効率情報変換機能とも考えることができる。

J - 会合体における励起子吸収は非線形光学の分野でも注目されている。J - 会合体内部での励起子の非局在性は、単に大きな線形吸収だけでなく、高い非線形性と超高速応答特性に寄与する²⁵⁻³³⁾。すなわち、吸収断面積が大きいために吸収飽和等の非線形光学現象が比較的弱い光照射によっても観測される。また、J - 会合体内部の励起子は、分子振動等による散乱を受けることがないために、吸収とほぼ同一の波長で蛍光を発生して基底状態に戻る。散乱過程がないために励起状態の寿命は短く、発光効率が低い。このことは集団的発光緩和による超放射(Superradiant)と呼ばれている^{34,35)}。これら

の特性は、J-会合体が高効率な情報変換だけでなく高速性も有していることを示している。J-会合体の非線型光学特性は単に励起子モデルとしての純粋な物理的興味だけでなく、非線形光学材料としての応用可能性を含めて多くの研究者の注目を集めている。

以上述べたように高秩序分子集合体による分子デバイスを考える上で、このJ-会合体は極めて有効な構造体である。その特徴を考えると、J-会合体内部での励起状態を有効に活用するデバイス形態に利用されるべきである。特にJ-会合体を薄膜化したとしても、膜全体を単一の会合体により形成することが困難である以上、電気的な入出力を適用することは、再現性を確保する意味で困難である。J-会合体一つ一つに電極をつけるのでは生産性の無い応用形態になってしまう。そこで、入出力の少なくとも一方に光を利用し、J-会合体に特徴的なバンド幅が狭く強い吸収あるいは蛍光を利用することが、J-会合体の潜在的に優れた特長を有効に活かすデバイス形態になるものと考ええる。

1 - 3 . 本研究の位置付け

有機分子の情報変換機能としての電子状態変化を利用した実用例は様々な形で増えつつある。さらにこれに伴って、安定に扱うことのできる分子の合成だけでなく有機分子を扱う技術あるいはノウハウも蓄積されてきている。しかしながらそれらのほとんどが、有機分子をバルク素材として扱うものであって、分子が本来示すはずである機能さらに分子構造体内で分子間に働く相互作用により発現する極めて魅力的な機能を最大限に活用しているとは言えない。一方で分子を規則的に配列させ分子素子を構築する試みや、分子一個の量子的な物性を観測しこれを利用しようという試みは、非常に挑戦的なテーマであるが、実際には有効な機能を発現する自己組織的な分子集合体の利用無しには現実的に入出力可能なデバイスの構築は難しい。すなわち有機分子によるデバイスが今後飛躍的に利用されるようになるためには、生体システムがなしえているように、分子が本来有する電子機能を最大限に活用することを目指すべきである。そのためには、分子一個の機能だけに注目するのではなく、またバルク材料として有機物を利用するのではなく、生体のように分子の機能的な配列構造を自己組織的に構築する分子設計と共に、これによって得られる物性を把握し、その特徴を最大限に利用するデバイス形態を検討しなければならない。機能性有機分子による高秩序分子集合体を最大限有効利用できれば、無機半導体デバイスを機能面ではるかに凌駕する分子デバイスが構築できるはずである。

この分子デバイス構築への足がかりとして、有機分子の自己組織化機能を利用して機能を発揮する高秩序分子集合体を利用すべきである。J-会合体が最も有効な分子集合体であるが、残念なことにこれまでJ-会合体を形成する分子としてはいくつかのシアニン系色素が見出されているのみである。これらの分子は化学的にも熱的にも安定性があまり高くないために、銀塩写真のように冷暗所で保存し一回だけ使用するよ

うな用途では問題ないが、再現性よく動作するようなデバイス用途には向かない。また非線形光学特性評価においても、ほとんどが低温での観測例である。J-会合体の安定性、ひいてはJ-会合体を形成する分子の安定性の不足が、これまでのJ-会合体のデバイス応用を抑制していた。すなわち室温動作可能で経時安定性にも優れたJ-会合体を形成し、このJ-会合体の特長を発揮したデバイスを実現するためには、根本的に堅牢な色素分子を用いる必要がある。

J-会合体の分子デバイスへの応用においては、分子の安定性の確保が最大の課題である。シアニン色素に比べて安定な分子系でのJ-会合体の創出こそ、この課題を打破しデバイス化への道を拓く突破口となる。筆者は電子写真感光体の電荷発生材料や光記録・太陽電池などへの応用が検討されているスクエアリリウム色素に注目した^{36,37)}。スクエアリリウム色素は、置換基構造にも依存するが、分解温度が200～300度を越える安定な色素である。分子内にドナー-アクセプタ-ドナー部分を直線状に有するのが特長で、電氣的に中性でありシアニン色素などのような対イオンを必要としない。つまり吸収スペクトルなどの電子状態は、作製条件や化学環境などの影響を受けにくい。モル吸光係数も300,000 (l/cm・M)を越え非常に発色が強い。吸収波長が600～700 nmと長波長であり蛍光収率も高いことが、光に対する安定性を高めている。すなわち、熱的にも化学的にも光学的にも有機色素では最も堅牢とされるフタロシアニンに匹敵するほど安定な分子である。ちなみにフタロシアニンのように分子内に二軸の遷移双極子モーメントを持つ色素では、必ず複数の許容遷移が混在し、J-会合体の形成は基本的にできない。これまでJ-会合体を形成する分子は多くのシアニン色素分子の中でほんの十数例見出されているだけで、どのような分子構造がJ-会合体を形成するのかということに関してはほとんど明確な設計指針がない。まして新たな分子系でJ-会合体を形成させるには、まずJ-会合体を形成する分子設計から取り組む必要があり膨大な作業を必要とする。汎用性のあるJ-会合体形成分子の設計指針の確立が必要であるが、ここにおいて明確な手法を提示しているのがH. Khunらのグループが取り組んだ水面上単分子膜およびLB膜を用いた手法である。本研究ではこれらの知見を基盤とし、この安定なスクエアリリウム色素によるJ-会合体膜の形成を行う。そしてこの安定なJ-会合体の利用こそが、彼らがそしてこれまでのJ-会合体の研究者が踏み込めなかった分子デバイスへの展開を切り開くもの考える。

1 - 4 . 本研究の目的および主な内容

本研究の目的は、生体における分子システムの機能発現をモデルとして、安定性に優れ、実用可能性のある分子デバイスを人工的に構築することにある。その道筋として、自己組織的に形成される有機色素分子の高秩序・高機能な分子集合体としてのJ-会合体の情報変換機能に注目する。これまでJ-会合体のデバイス化において最も大きな障害になっていた分子の安定性について、シアニン色素よりはるかに堅牢なスクエア

リリウム色素を用いる。まず、この新規な色素分子において自己組織的に J-会合体を形成する分子構造を探索し、高秩序構造を維持した固体薄膜化技術を確立する。得られた分子膜の構造と物性関係を最新のナノテクノロジーの一部である走査プローブ顕微鏡や、超短パルスレーザーを用いた過渡分光技術を利用して評価する。J-会合体固体膜の高秩序構造により発揮される増幅性や超高速性の本質を把握すると共に付加価値の高い情報変換機能を明確にする。さらに、この安定性の優れた J-会合体の機能発現形態として J-会合体に特徴的な励起子吸収ならびに超放射蛍光を利用した情報変換分子デバイスの機能を実証する。

第二章では、スクエアリリウム色素分子の分子構造と配列構造の関係を述べる。配列構造を形成する場として、空間的な次元を下げることにより、問題を単純化した。すなわち気水界面に形成される単分子膜における分子配列を評価した。この結果、分子の配向方向が制御され、さらに分子の密度を正確に把握することができた。さらに分子間の配列を制御する手段として種々の長さのアルキル置換基を導入し、J-会合体形成のための分子設計を明らかにした。分子薄膜内における会合体構造の評価には吸収スペクトル測定を行い、スクエアリリウム色素発色団に置換したアルキル基の長さ・置換位置と吸収スペクトルにより観測される会合状態との関係を調べた。その中で、スクエアリリウム色素では初めて J-会合体を形成する分子構造を見出すと共に、汎用性のある J-会合体形成のための分子置換基構造の提案を行う。

第三章では、得られた J-会合体水面上単分子膜の構造と線形・非線型光学特性の評価結果に関して述べる。水面上単分子膜において J-会合体はマイクロメートルサイズのドメインを形成しており、ドメイン内では J-会合体の遷移双極子モーメントが一軸配向した理想的な二次元構造を形成していることがわかった。J-会合体の単一ドメインは、無秩序な溶液中に比べて三倍の振動子強度を示した。さらに非線型光学特性からは、J-会合体コヒーレントな励起子の広がりを吸収飽和の効率から観測し、数十分子の広がりがあることを確認した。J-会合体の高効率情報伝達あるいは増幅機能の本質を調べた。さらに非線型光学応答が溶液に比較して、数十倍高効率でありかつ応答の回復速度が二桁程度早いことを確認した。優れた情報変換機能を有する高秩序分子集合体としての J-会合体の増幅機能と高速応答性を明らかにする。

第四章では、水面上単分子膜で自己組織的に J-会合体構造を維持した固体薄膜の作製に関して述べる。いくつかの方法により会合体を含む膜の形成に成功した。特に、水面上単分子膜と同等の二次元構造を維持するには、固体基板上でも界面張力が維持される必要性を明確にする。今回見出された、単分子膜累積直後に疎水性高分子膜で表面被覆する方法は、水面上単分子膜で形成された単一の J-吸収帯を保持し、さらに水の吸着を阻害することにより膜を安定化できることを示す。また、二次元的なドメインの観察には、近接場光学顕微鏡を用いた。偏光を利用した透過像と表面凹凸像から同時に行い、水面上と同様に分子レベルで均質かつフラットな膜が得られていることを確

認した。固体膜での非線形光学応答についても評価し、水面上単分子膜と同等の優れた応答特性が室温で安定に得られた。さらにスピコート法により得られる膜では優れた安定性を確認した。J-会合体の機能を維持した固体薄膜の構造と物性の関係を明らかにする

第五章では、J-会合体膜の応用性の一つとしての情報変換に関して述べる。酸性ガス吸着によるトラッピングサイトの生成は、極端にJ-会合体からの蛍光を消光させる。これはJ-会合体内にできた励起子が吸着ガスの電子吸引力により電荷分離するためである。蛍光強度と同時に水晶振動子を用いた微小重量測定を行うことにより、トラッピングサイトの蛍光消光効率が分子数で換算して50になることを見出した。J-会合体の励起エネルギーの移動による情報増幅作用を、明らかにした。

第六章では、J-会合体の非線型光学特性の応用例としての、空間光スイッチに関して述べる。特にスピコート法により得られる膜は安定性に優れ、光スイッチング膜としてデバイス化が可能である。このスピコート膜で100フェムト秒を切る応答を出すための駆動方法も確立した。さらにこの超高速応答特性を有するJ-会合体は、比較的容易に均質な体面積薄膜を作ることができる。100フェムト秒を切るJ-会合体の応答速度は、光パルスが薄膜面を通過するわずかな時間を空間的に分離して制御するのに十分な速度であった。つまりフェムト秒パルスを扱う技術を利用することにより、超高速情報変換が、時間空間変換に利用できることを示した。将来のテラビット光情報通信の分野にも、この高秩序ナノ分子集合体膜に時間-空間情報変換機能が利用できることを実証する。

第七章では以上の研究結果を総括し、ナノ分子集合体としてのJ-会合体の機能応用やさらに将来の発展方向に関して考察する。

参考文献

- 1) B. Osenberg, *J. Chem. Phys.*, **34**, 812 (1961).
- 2) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- 3) S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 4) F. Gutmann and L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, John Wiley and Sons, New York, 1967.
- 5) G. DiPaola-Baranyi, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, R. Burt, R. O. Loutfy, and T. I. Martin, *J. Imaging Sci.* **32**, 60 (1988).
- 6) R. O. Loutfy, A. M. Hor, G. DiPaola-Baranyi, and C. K. Hsiao, *J. Imaging Sci.* **29**, 116 (1985).
- 7) K. Namba and M. Shinkai, *Chemistry of Functional Dyes*, Proc. Second Int. Symp. Chemistry of Functional Dyes, Kobe, August, 23-28, 1992, ed. Z. Yoshida, Y. Shirota (Mita Press, Tokyo, 1993), Vol. 2, p. 706.
- 8) "Molecular Electronic Devices", ed., F. L. Cater (1982) Marcel Dekker, New York.
- 9) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935)/
- 10) K. B. Boldgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- 11) H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bücher, in *Techniques of Chemistry*, ed. A. Weissberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, p.678.
- 12) 例えば, *Thin Solid Films*, **159/160** (1988)
- 13) 相澤 益男、赤池 敏宏、雀部 博之編 ; “バイオエレクトロニクス”、シーエムシー (1985)
- 14) G. Bring and H. Rohrer, *Review of Modern Phys.*, **59**, 615 (1987)
- 15) G. Bining, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 16) E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, *Science* **251**, 1468 (1991).
- 17) A. Vertikov, M. Kuball, A. V. Nurmikko, and H. J. Marris, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2465 (1996).
- 18) V. Sundström, T. Pullerits, and R. Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2327 (1999).
- 19) W. West, P. B. Gilman, in *The Theory of the Photographic Process*, 4th ed., ed. T. H. James (Macmillan, New York, 1997), Chapter 10.
- 20) E. E. Jelly, *Nature (London)* **138**, 1009 (1936).
- 21) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **49**, 563 (1936).
- 22) S. Makio, N. Nakamura, and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 3120 (1980).
- 23) E. G. McRae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **28**, 721 (1958).
- 24) E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).

- 25) H. Fidder, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 529 (1990).
- 26) J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **99**, 8466 (1993).
- 27) J. R. Durrant, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 450 (1994).
- 28) F. C. Spano and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **95**, 7526 (1991).
- 29) B. Kopansky and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 357 (1982).
- 30) S. Kobayashi and F. Sasaki, *Nonlinear. Opt.* **4**, 305 (1993).
- 31) S. Kobayashi and F. Sasaki, *J. Lumi.* **58**, 113 (1994).
- 32) K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 67 (1994).
- 33) K. Minoshima, M. Taiji, A. Ueki, K. Miyano, and T. Kobayashi, *Nonlinear Opt.* **14**, 39 (1995).
- 34) S. De Boer and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 45 (1990).
- 35) H. Fider, J. Terpsta, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, 6895 (1991).
- 36) A. Treibs and K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 694 (1965).
- 37) H. E. Sprenger and W. Zeigenbein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 894 (1966).

第2章：スクエアリリウム色素への置換基導入による会合構造制御

2 - 1 . 緒言

我々は、J-会合体を形成し情報変換機能を発現させる機能性色素分子として、スクエアリリウム色素を選択した。本章では、このスクエアリリウム色素においてどのようにしてJ-会合体を構築する手法を述べ、J-会合体形成のための分子構造設計指針について考察する。

2 - 1 - 1 . スクエアリリウム色素分子の特徴

スクエアリリウム色素は、図2 - 1に示す基本骨格を有する色素分子で中心に四角酸(スクエアリック酸)を有することから、このように呼ばれている。四角酸の両側に置換される芳香族不飽和炭化水素は様々なものが提案されているが、ドナー性のアミンを有する不飽和炭化水素が対称に配置されるのが一般的である¹⁻⁵⁾。これは、四角酸の電子吸引性が強いためであり、分子としてはドナー - アクセプター - ドナーが直線的に配置した構造になっている。対称に芳香族が配置し、両側アミンの窒素原子間の共役結合数が偶数(原子数が奇数)になる。我々が検討した、スクエアリリウム色素は、図2 - 2に示すジアルキルアニリンを対称に置換した色素分子で、スクエアリリウム色素の中では最も一般的なものの一つである。この場合、両側アニリンの窒素原子間共有結合は12個になる。したがって、極限構造式を書くと4つの対称な構造を記述できる。たとえば、溶液中ではこれら4つの構造が同等の確率で存在しうる(縮退している)ために、各炭素原子間には結合交互性が起こりにくく、一重結合と二重結合の間の値となり易い。すなわち分子内でのこの縮退により溶液における吸収スペクトルでは、単一のバンド幅の狭い(振動構造を待たない)大きな吸収を示す。図2 - 2のジアルキルアニリンを置換した色素分子では、アルキル基の長さや構造にほとんど依存せず、図2 - 3に示すように約634 nmに単一の吸収帯を示し、そのピークにおけるモル吸光係数は約 $3.7 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ に達する。このような構造的な特徴のため、類似の色素分子であるイソシアニン色素(図2 - 4)などとは異なり、分子内で電荷分離して電氣的な中立が保たれる⁵⁾。つまり対イオン無しで分子内に π 電子系が広がる。また、色素分子の吸収波長は、共役結合の数に依存して長波長化することが知られているが、共役結合の数の等しいシアニン色素と比較してもスクエアリリウム色素の吸収波長は長波長になっている。四角酸の電子吸引性が強く、分子内で大きく電荷分離しているために、 π 電子系の遷移双極子モーメントが大きくなりものと考えられる。

スクエアリリウム色素は、その分子構造に由来する強い発色性と安定性のために、電子写真の電荷発生材料^{3,4)}、太陽電池⁶⁾、光メモリ媒体⁷⁾など様々な用途において研究がなされてきた。これらの研究では、微粉末結晶を分散させたポリマー膜や溶液から塗布した膜・蒸着膜などが検討された。しかしながら、いずれもブロードな吸収スペクト

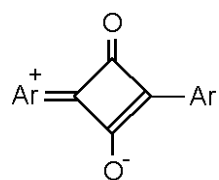


図 2—1 スクエアリリウム色素の基本骨格

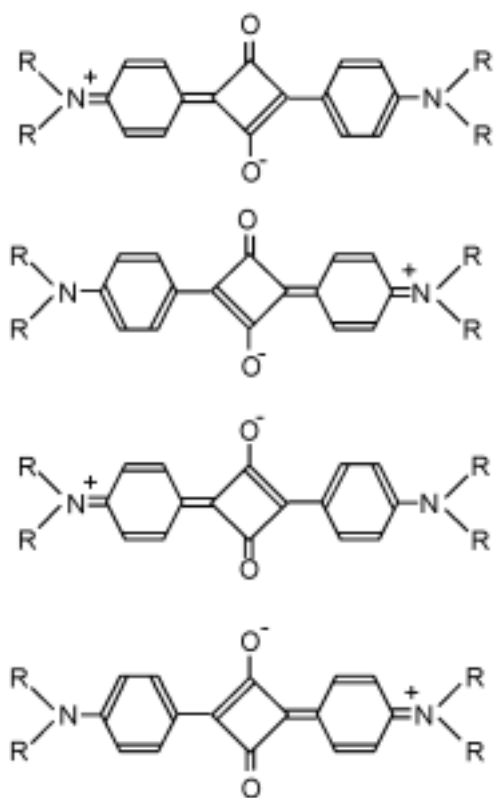


図 2—2 用いたスクエアリリウム色素の分子構造とその共鳴構造

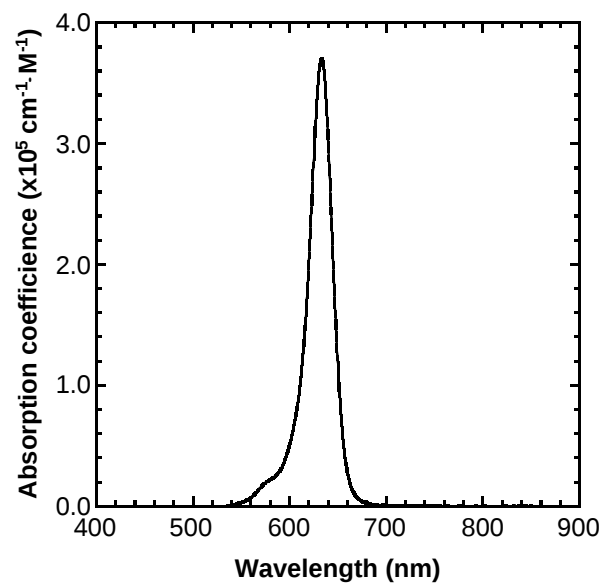


図 2—3 スクエアリリウム色素溶液の吸収スペクトル

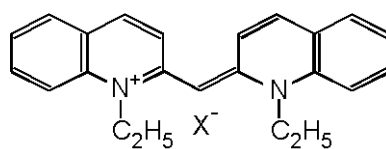


図 2—4 イソシアニン色素 (Pseud-isocyanine) ; X はハロゲン

ルを示すもので特に優れた機能を発揮するには至らなかった。すなわち安定性の面ではフタロシアニンに多少劣るために電子写真の分野では、フタロシアニンが使われるのが主流になっており⁸⁾、また J-会合体に特徴付けられるような優れた分光特性を有する薄膜を形成することができなかったために、銀塩写真や光メモリーなどの分野でも実用化には至らなかったものと判断される。スクエアリリウム色素の分子配列を制御して、優れた分光特性を有する会合体薄膜を形成することができれば、安定性ではシアニン色素よりも優れ、分子としての発色性でもフタロシアニンより優れたこの分子系は大きな用途が広がるものと考えられる。この目的達成のためには、分子の配列状態を制御する因子を明らかにする必要がある。ここにおいて、三次元的に分子凝集の自由度がある今までの方法で解を見出すことはその複雑性から艱難であり、分子凝集の自由度の一次元を束縛した理想的な二次元場において、スクエアリリウム色素を薄膜化し、分子構造と分子配列構造（会合構造）との関係を明らかにする方法が有効と考える。

2 - 1 - 2 . スクエアリリウム色素水面上単分子膜の作製

水に不溶の有機分子が水面上にまさしく二次元構造の単分子膜を形成することは、古くから知られている。この水面上単分子膜の形成は、水の表面張力が他の有機化合物に比べて大きい（室温で 72.75 mN/m: 20℃）ことによる。つまり気水界面は水分子で埋められているよりも有機分子で覆われている方がエネルギー的に安定であり、水の表面張力がドライビングフォースとなって浮遊する有機分子は単分子状に広げられる。特に分子内に疎水性と親水性の両方の性質を有する脂肪酸のような両親媒性分子では、気水界面において疎水性部位を空気に親水性部位を水に向けた高度な配構成を有する単分子膜が形成される（図 2 - 5）。また、水面上に形成された単分子膜は Langmuir-Blodgett 法により、一層ずつ固体基板上に移し取ることができる（図 2 - 6）。さらに、このように形成された膜（Langmuir-Blodgett 膜：LB 膜）は、X-線回折などから、規則的な構造が確かめられている。また、水面上単分子膜を面内で圧縮することにより得られる面積-圧力曲線は、水面内での一分子あたりの占有面積を正確に示し、古くから分子の大きさを調べる手段として用いられている⁹⁻¹²⁾。

今まで、多くの色素分子が水面上単分子膜において会合状態が調べられ、色素発色団に置換した疎水基（一般的に直鎖炭化水素：アルキル基）の位置と発色団の配向の関係が調べられている。またスクエアリリウム色素に関しても研究例があるが、崩壊圧の高い単分子膜を目指すために炭素数 18 以上のアルキル基を置換したものが対象で、網羅的には調べられておらず、明確な J-会合体も見出されていない¹³⁻¹⁵⁾。我々は電子機能の利用を考えるとという点にも勘案して、あえて炭素数の少ない置換基をも対象に、スクエアリリウム色素へのアルキル置換基の長さを 4 つのパターンで網羅的に変化させ、水面上で形成される単分子膜の配列状態を吸収スペクトルと面積-圧力曲線から得られる分子あたりの占有面積により評価した。

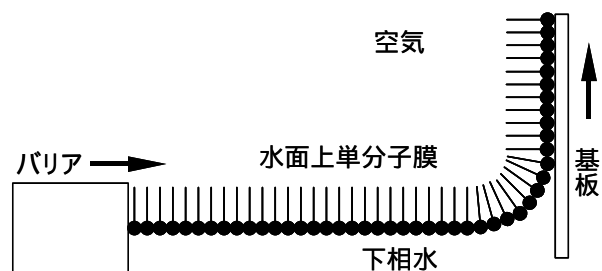


図 2 — 6 Langmuir-Blodgett 膜累積過程

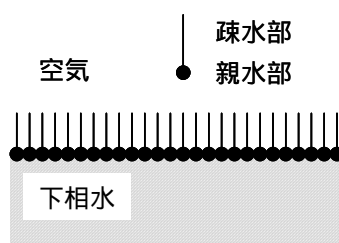


図 2 — 5 両親媒性分子による水面上単分子膜

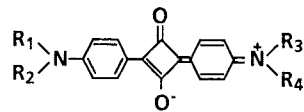
2 - 2 . 実験

図 2 - 7 に示した基本骨格を有するスクエアリリウム色素の 4 つの置換位置に鎖長の異なる種々の色素を合成した。アルキル置換基の位置と長さにより、4 つのグループに分類し、各グループに含まれる色素分子についてアルキル鎖長をいくつか振って合成した。水面上単分子膜作製には、各色素のクロロホルム溶液を調整し水面上に滴下することにより水面上単分子膜を形成した。クロロホルム溶液の濃度は、分子数を明確にするために $8.31 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (200 μl が 1×10^{17} 分子に相当) とした。単分子膜の展開相としては純水を使用し、これを満たしたウイヘルム型天秤を有する LB 膜用水槽 (協和界面科学) を用いた。水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線を測定することにより、形成された単分子膜内における色素一分子あたりの占有面積を得た。また、水面上単分子膜における色素分子膜の会合状態の観測には、バンドル型光ファイバーに結合した瞬間マルチ測光システム (分光ダイオードアレイ受光素子: 大塚電子 MCPD - 100) を使用し、水面上で単分子膜が圧縮される過程での吸収スペクトルを逐次計測した。投光用の光源としては、150 W のハロゲンランプを使用し、同じくバンドル型光ファイバーを結合して使用した。図 2 - 8 に示す構成で、下相水中にアルミミラーを置くことにより、光ファイバーから照射した白色光が気水界面を 2 回透過した光を観測し、膜の有無による差分から単分子膜の吸収スペクトルを測定した。また、この構成では、観察光は単分子膜を 2 回通過するので、吸光度を示した結果に関しては、測定された吸収スペクトルの吸光度を 2 で割って膜の吸光度とした。観察光の入射角を傾けたのは、比較的強い膜表面での反射光が直接受光素子に戻るのを避けるためである。ここで検討したスクエアリリウム色素は、純水への溶解度が極めて低く、吸光度を測定できるような溶液は作らない。したがって水面上単分子膜の吸収スペクトルに関しては、膜分子の下相水への溶解成分の影響は無視できるものとする。純水の温度は主として 5 $^{\circ}\text{C}$ に調整し、試料によっては 20 $^{\circ}\text{C}$ の条件でも検討した。

2 - 3 . 結果および考察

2 - 3 - 1 . スクエアリリウム色素の分子配向が与える占有面積

スクエアリリウム色素の発色団に置換したアルキル基の長さのバランスにより、分子配向が決定されると予測した。アルキル基は疎水性であり、疎水性の強さはその長さに依存する。一方、スクエアリリウム色素の発色団は電荷分離による極性のために、多少の親水性を示すものと考えられる。したがって、置換したアルキル基の長さのバランスにより発色団の配向が制限されるはずである。スクエアリリウム色素の発色団は 19 (長軸とする) $\times$ 8 (短軸とする) $\times$ 4 (厚み軸とする) の直方体であると分子模型から概算される。この直方体の配向は図 2 - 9 に示すように、定型的に 3 種の配向を取りうる。したがって色素分子が均一にある方向に配向すれば、水面上単分子膜における一分子あたりの占有面積 (底面積) は、図中に示したようにいずれか 2 軸の掛け算に



- Group I : $R_1 = R_3 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
 $R_2 = R_4 = CH_3$
- Group II : $R_1 = R_2 = CH_3$
 $R_3 = R_4 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
- Group III : $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 1$)
- Group IV : $R_1 = R_3 = C_nH_{2n+1}$ ($n > 3$)
 $R_2 = R_4 = C_3H_7$

図 2—7 スクエアリリウム色素分子の基本骨格と置換基の長さによるグループ分け

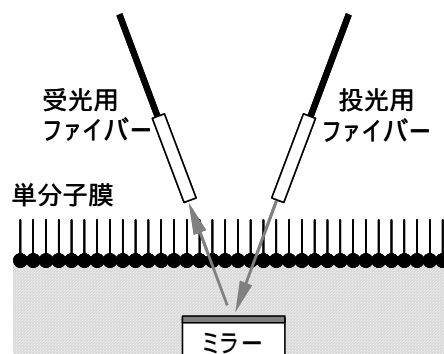


図 2—8 水面上単分子膜の吸収スペクトル測定系

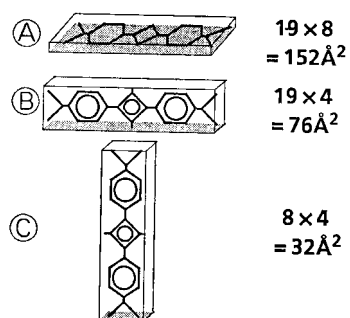


図 2—9 スクエアリリウム色素発色団の配向方向と予想される占有面積

なるはずである。また吸収スペクトルも、分子配向に依存した分子間相互作用の影響を受けるので、各分子配向では特徴的な分光特性が観測されるはずである。水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線と吸収スペクトルの測定結果を図 2 - 7 に示したグループ毎に解説し、一部の分子に関してさらに詳細な検討結果を示す。

2 - 3 - 2 . グループ

グループ は両端に長いアルキル基とメチル基を置換したもので、これまで LB 膜累積において検討されてきた最も一般的な構造である。この構造では、水面上単分子膜において長い方のアルキル基が空気側を、メチル基が水面側を向いて、図 2 - 9 B のように配向することが予想され、その場合単分子膜中一分子当たりの占有面積は、 76 ^2 と計算される。グループ の色素分子の単分子膜で観測された面積 - 圧力曲線を図 2 - 10 に示す。図中数字で示したのはアルキル鎖の炭素数である。いずれの分子も面積 - 圧力曲線の立ち上がりは $76 \sim 90 \text{ }^2$ の範囲で見られた。立ち上がりの接線で見積もられる分子当たりの占有面積は 76 ^2 よりも小さい場合もあり、二段階の凝集を示すものもあるが、第一の凝集相では、いずれの分子も図 2 - 9 B に近い配向状態を取っているものと考えられる。面積 - 圧力曲線の立ち上がりは、アルキル鎖長が長いものほどわずかながら低面積であり、アルキル鎖長が長いほど発色団の短軸が垂直になり、密にパッキングしていることが予想される。また鎖長とともに単分子膜の崩壊圧が高くなり、単分子膜としての安定性が向上している。図 2 - 11 に水面上単分子膜の吸収スペクトルを実線で、同じ色素のクロロホルム溶液のスペクトルを破線で示す。溶液の吸収スペクトルは、いずれの分子もアルキル鎖の長さに関係なくほぼ同様に、色素発色団の分子分散状態に由来するピーク波長 $630 \sim 650 \text{ nm}$ のシャープな吸収帯が観測された。一方、水面上単分子膜では $500 \sim 800 \text{ nm}$ にかけてのブロードな吸収スペクトルが観測された。これらの吸収スペクトルは、面積 - 圧力曲線の立ち上がり近傍（崩壊圧以下）で測定したものである。この範囲での吸収スペクトルは、表面圧依存性がほとんど認められなかった。おおむね B の配向をとった色素分子間では、発色団の π -電子系平面が近接し合い、単分子膜内で強い相互作用を示すものと考えられる。ブロードな吸収スペクトルを示すことから判断すると、様々な会合状態が混在している可能性がある。特に、 $n=18, 12$ のように長いアルキル鎖を置換した分子では溶液の吸収ピークに対して大きく長波長シフトした 750 nm 近傍に比較的シャープな吸収が観測された。これは J-会合体の形成を示唆し、アルキル鎖同士の疎水性相互作用の強弱が、発色団の配列性と会合体制御に影響を与えることを示している。また、 $n=18$ では短波長シフトした H-会合体的な吸収も見られている。分子間相互作用により形成される会合体の吸収波長範囲は、このグループで観測された $500 \sim 800 \text{ nm}$ の波長範囲になるようである。

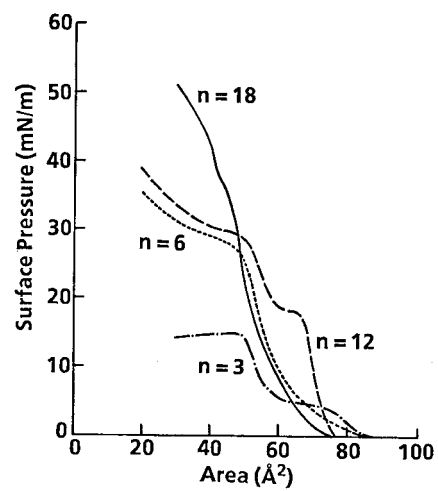


図 2—1 0 グループ の分子による水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線 (n はアルキル基の炭素数)

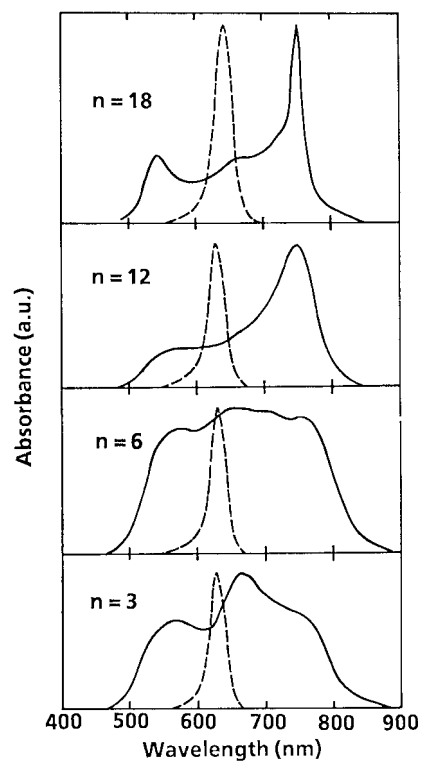


図 2—1 1 グループ の分子による水面上単分子膜の吸収スペクトル (破線は各分子のクロロホルム溶液の吸収スペクトル)

2 - 3 - 3 . グループ

グループ は発色団の片側に 2 本の長いアルキル基と、もう片側に 2 つのメチル基を置換したもので、発色団が気水界面に垂直に C の配向をとることが予想される。各色素の面積 - 圧力曲線を図 2 - 1 2 に、水面上単分子膜の吸収スペクトルを図 2 - 1 3 に示す。n=18 の分子に限り、水温を 20 にした場合の結果である。これはこの分子の水面上単分子膜が、水温 5 において非常に緩やかな表面圧の立ち上がりしか示さない膜を形成したためである。他の分子では明確な水温依存性は観測されなかった。予想に反して n=18 の色素分子のみ占有面積が 58 ^2 と最も低面積であり、アルキル鎖 2 本分の断面積と発色団が必ずしも完全に垂直になっているとは限らないことを加味するとおおむね C に近い配向をとっていると判断できる。図 2 - 1 3 では、分子間の強い相互作用で形成される H-会合体的な吸収がみられ、この C の配向状態でも発色団の π -電子系平面が近接することが認められる。この結果は、K. Y. Law らの結果とも一致する¹⁵⁾。一方 n=8 の分子では占有面積が 120 ^2 と非常に大きくなっている。この数字は、予想された A の配向における面積に近い。アルキル鎖長が短くなると、発色団の長軸を水面に対して垂直に立てられなくなっている。膜の充填密度が低いため、単分子膜はわずかな圧力でも崩壊してしまう。また、A の配向では発色団の π -電子系平面が水面に平行になり、近接できないために吸収スペクトルでも溶液の吸収に近いものが観測されている。さらに n=4 の分子では、面積 - 圧力曲線の立ち上がりが急で占有面積が 70 ^2 であり、おおむね B の配向をとっていることが示唆される。吸収スペクトルではグループの分子に類似した 500 ~ 800 nm のブロードな吸収帯が観測され、様々な会合体が混在していることが示唆される。このグループの色素分子は水面上で C の配向をとることを予想したが、発色団を垂直に立てるには長い 2 本のアルキル鎖による強い疎水性相互作用が必要であり、さらに水温も重要な要素であることが分かった。

2 - 3 - 4 . グループ

グループ の色素分子は同じ長さの 4 つのアルキル基を置換したものである。この分子では、水面上においてアルキル基が等しく空気側を向くために、スクエアリウム色素の発色団が気水界面に平行に A の配向をとることが予想される。しかしながらこのグループでも、アルキル鎖の長さにより占有面積が大きく変化した。各色素分子の面積 - 圧力曲線を図 2 - 1 4 に、水面上単分子膜の吸収スペクトルを図 2 - 1 5 に示す。n =18, 12 の分子では面積 - 圧力曲線の立ち上がりが緩やかで、占有面積も $150 \sim 180 \text{ }^2$ と大きく、分子のアルキル鎖長のバランスから予想される A の配向をとっていると考えられる。吸収スペクトルでも分子分散状態の吸収が見られ、発色団同士の相互作用が弱い。一方 n=4, 3 の分子では占有面積が $75 \sim 110 \text{ }^2$ の範囲であり B の配向が示唆される。特に n=4 の吸収スペクトルでは、図 2 - 1 6 に示すように、表面圧力の変化に伴い J-会合体から分子分散状態および H-会合体の吸収スペクトルへの顕著な変化が見られた。

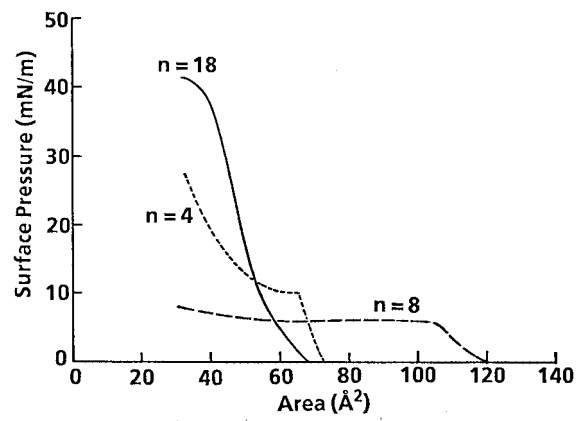


図 2—1 2 グループ の分子による水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線

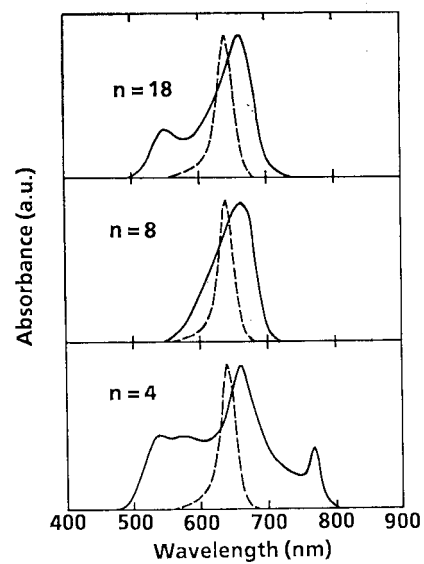


図 2 - 1 3 グループ の分子による水面上単分子膜の吸収スペクトル

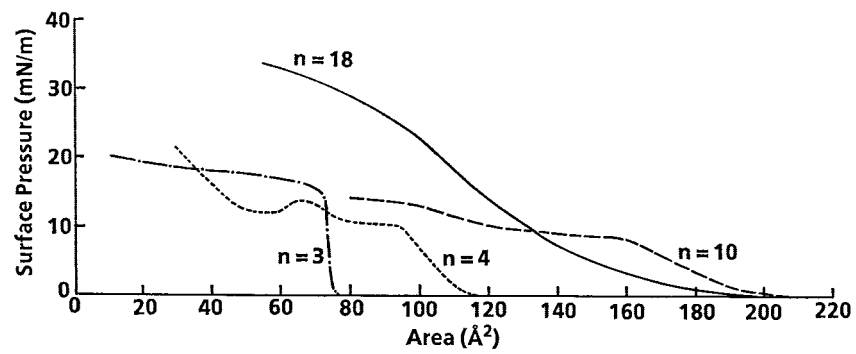


図 2 - 1 4 グループ の分子による水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線

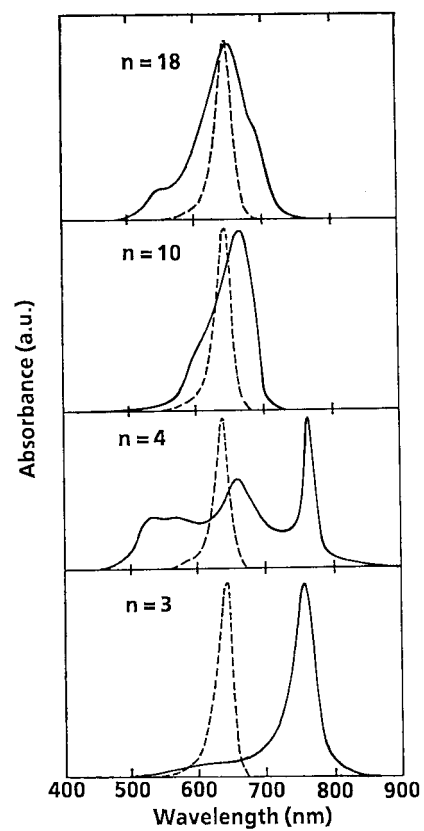


図 2 - 1 5 グループ の分子による水面上単分子膜の吸収スペクトル

この膜では、表面圧を上げ下げすると吸収スペクトルは明瞭な等吸収点をもって可逆的に変化した。さらに $n=3$ の分子では、表面圧の急激な立ち上がりが見られ、吸収スペクトルでは 760 nm に単一の J-会合体の吸収ピークが観測された。水面上の色素分子のほとんどが J-会合体を形成しているものと考えられる。スクエアリリウム色素において均質な J-会合体の形成を確認したのは、この単分子膜がはじめてである。表面圧が急峻に立ち上がることは、水面上で圧縮前に固体状態であることを意味し、この J-会合体が単分子膜を圧縮することなしに自己組織的に形成していることを意味する。実際に圧縮過程での吸収スペクトル観察では、表面圧発生前に J-会合体の吸収スペクトルが断続的に観察された。このことは J-会合体のアイランドが、溶液展開後から形成され、吸収スペクトルの観察ポイントを幾たびか通過していることを示している。

一方水温 15 °C の条件では、図 2 - 17 に示すように、はじめ 780 nm の吸収ピークを示す J-会合体が形成され、表面圧上昇とともに明瞭な等吸収点を持ちながら 760 nm のピークにシフトすることが確認された。また、水温 25 °C においては 780 nm のピークだけが観察された。この吸収スペクトル変化は可逆的に観測され、2 種の吸収ピークを示す 2 種の J-会合体の相間では、温度および圧力で可逆的な相変化が起こることを確認した。

グループ 1 の色素では B の配向により水面側に向いた 2 つのアルキル基はメチル基である。そのため発色団同士が π -電子系平面を平行に近接させる際の立体障害がほとんどなく、多様な会合状態が許容されたためにブロードな吸収スペクトルが観測された。これに対しグループ 2 の $n=3$ の分子では同じ配向になったときに水面側に向くアルキル基の長さがプロピル基である。このプロピル基は水分子との反発力によって曲がり、図 2 - 18 に示すように発色団平面からはみ出していることが予想される。水面上単分子膜における J-会合体の構造としては、Kuhn らがレンガ積み状の構造を仮定しており、拡張双極子モデルなどにより、その吸収スペクトルを説明している¹¹⁾。これらの結果はシアニン色素に関するものであるが、スクエアリリウム色素においても同様な構造が J-会合体を与えることは十分予想される。すなわち、今回のスクエアリリウム色素では、水面上単分子膜において色素分子同士は平面からはみだしたプロピル基が障害にならないように、発色団の長軸が平行にずれて並んだレンガ積み状の構造で安定化し、この会合状態が J-会合体としての吸収特性を示したものと考察される。一方、置換基がブチル基の $n=4$ の分子では水面側に向くアルキル鎖がわずかに長いために、立体障害が大きすぎて緩いパッキングになってしまう。このため占有面積が大きくなり水面上での圧縮によりドラスティックな吸収スペクトル変化(会合状態変化)が起きたものと考えられる。J-会合体形成が水面側に向いた 2 つのプロピル基による立体障害が引き金になっているとする、この考察を確認するため、2 つのプロピル基を置換した次のグループ 3 の色素分子について検討した。

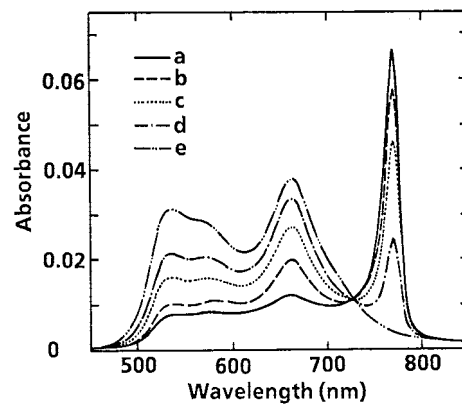


図 2 - 1 6 4つのブチル基 ($n=4$) を置換した分子による水面上単分子膜における吸収スペクトルの表面圧による変化
(a:12.0 mN/m, b:13.9 mN/m, c:14.2 mN/m, d:14.5 mN/m, e:16.9 mN/m)

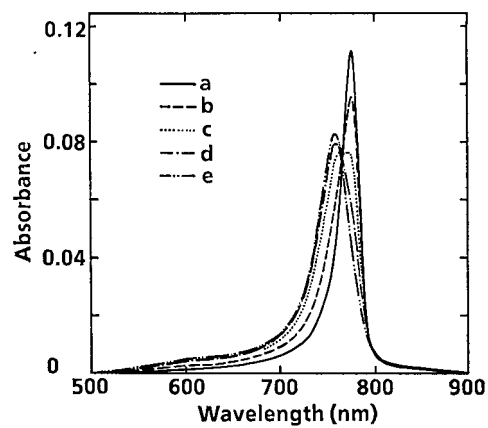


図 2 - 1 7 4つのプロピル基 ($n=3$) を置換した分子による水面上単分子膜における吸収スペクトルの表面圧による変化
(a:5.0 mN/m, b:10.0 mN/m, c:13.8 mN/m, d:16.0 mN/m, e:18.0 mN/m, 水温 15)

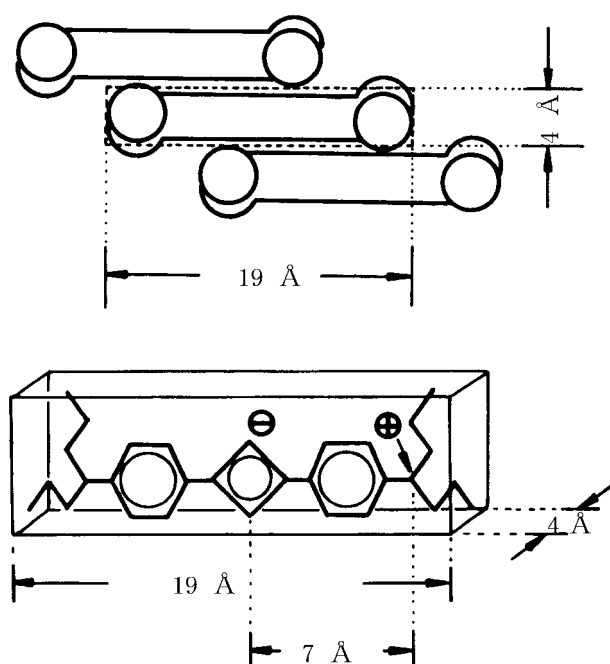


図 2 - 1 8 J-会合体を形成する $n=3$ の分子の水面上単分子膜における配列構造とサイズ

2 - 3 - 5 . グループ

グループ の色素分子は2つのプロピル基を発色団の両側に、残る2つをプロピル基以上の同じ長さのアルキル基を置換したものである。この分子では、水面上において発色団の短軸が気水界面に垂直に配向して、J-会合体を形成することが予想される。各色素分子の面積 - 圧力曲線を図2 - 19に、水面上単分子膜の吸収スペクトルを図2 - 20に示す。占有面積においてはいずれの分子も $70 \sim 90 \text{ \AA}^2$ の範囲であり、2つの長いアルキル鎖の長さにかかわらず、Bの配向をとっていることが示された。また単分子膜の崩壊圧は、アルキル鎖長が長くなるほど高くなり、疎水性が強いほど膜が安定化することが分かった。各分子の水面上単分子膜の吸収スペクトルでは、全てにおいて強いJ-会合体の吸収スペクトルが観察された。このことから、Bの配向により水面側に向く2本のプロピル基が、水面上での発色団の高秩序なJ-会合体形成に必要な立体障害効果を有していることが確認された。それぞれの分子によるJ-会合体の吸収には多少の違いが認められた。n=4の分子で観察されたスペクトルはn=3の高温・低圧状態でのJ-会合体の吸収スペクトルにほぼ等しい。さらにn=6, 18とアルキル基が長くなると吸収ピークは短波長にシフトし、n=18では多少吸収帯の幅が広くなり、分子分散状態のピークも観察されている。以上のことは、水温・表面圧さらに空気側を向いたアルキル鎖同士の相互作用の強弱が、形成されるJ-会合体を含めた単分子膜内での会合状態に微妙な影響を与えていることを意味する。このグループでは、グループ とは反対に比較的長いアルキル鎖同士の相互作用が、かえってJ-会合体の形成を阻害する傾向が認められる。アルキル置換基の立体障害効果とアルキル鎖同士の疎水性相互作用は、分子配列構造に対して、異なる方向に作用を示している。

2 - 4 . 結言

2 - 4 - 1 . 会合体形成の場としての水面上単分子膜

スクエアリリウム色素に関して、アルキル置換基の鎖長のバランスを変化させて、会合体形成と分子配向・分子構造の関係を検討した。アルキル鎖長のバランスを変えることにより水面上に形成される色素単分子膜の配向方向を制御させることができ、会合体形成の条件検討の場として気水界面を利用したことは、以下の点で非常に有効であった。

- 気水界面の強い表面張力により分子がスタックすることなく単分子膜を形成した。
- 明確に単分子膜を形成しているために、膜中における分子の占有面積を正確に把握することができた。
- 疎水性と親水性の界面であるために、アルキル基を置換することにより分子の配向方向をコントロールすることができた。
- 分子の配向方向が一定であるために、分子間の相互作用の次元を二次元に下げることができ、膜厚方向の相互作用を考慮する必要が無かった。

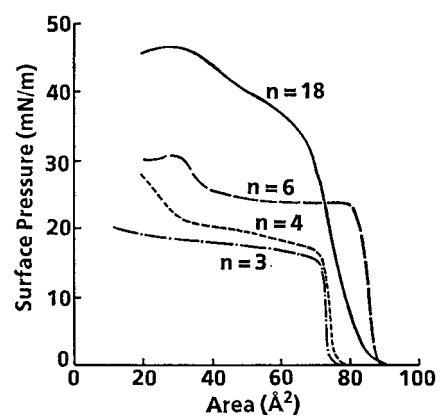


図 2—1 9 グループ 2 の分子による水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線

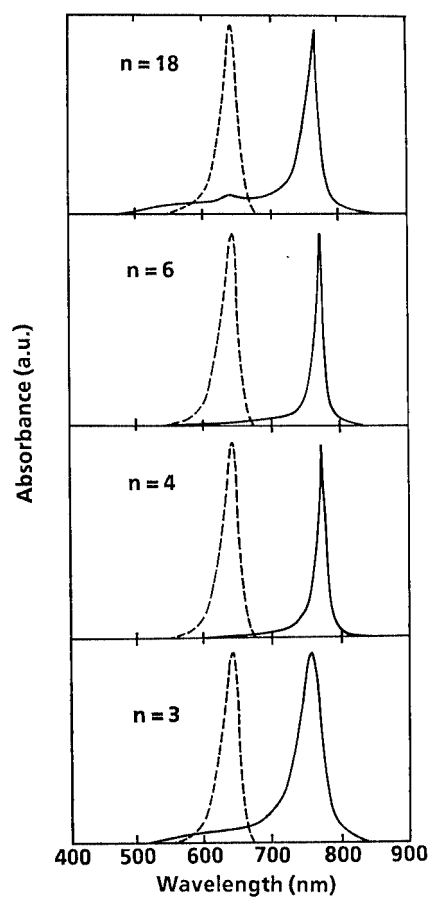


図 2—2 0 グループ 2 の分子による水面上単分子膜の吸収スペクトル

- 密にパッキングした明確な単分子膜を観察しているため、分子密度に対応した吸収スペクトルを観察することができた。(通常の固体膜では膜厚分布があり分子の密度と吸光度との関係が線形ではない)
- 水温・表面圧力を任意に制御することができるために、分子会合体の結晶相の変化を観測することができた。

この水面上単分子膜を利用する方法は、単にスクエアリリウム色素だけに止まらず、他の発色団を有する色素分子にも有効性がある。すなわち水に溶けず、有機溶媒に可溶性な分子であれば、基本的に水の強い表面張力により単分子膜を形成する。その際の配向方向は、気水界面という特殊環境ではあるものの分子間相互作用のバランスを反映する。この分子間相互作用には、静電的な双極子 - 双極子相互作用や分子間水素結合の他に分子構造による立体障害なども含まれている。したがってこれらのバランスの変化を観察する場としては、水面上単分子膜は一つの理想的な場であると考えられる。

2 - 4 - 2 . 色素 J-会合体形成のための分子構造設計の指針

我々は気水界面における水面上単分子膜という理想的な二次元場を利用することによって、スクエアリリウム色素で初めて均質な J-会合体の観察に成功した。それは分子の発色団の両末端にプロピル基を置換した分子であった。このプロピル基の π -共役系平面に対して与える立体障害が、レンガ積み状の配列構造を与え、これが J-会合体形成へ導いたものと考察される。

本研究におけるこれらの知見は、単にジアルキルアニリンを置換したスクエアリリウム色素に限って有効であるわけではなく、より拡張性のあるものであることが期待される。そこで今回の知見をより一般的に表現すると、J-会合体を形成する色素分子の設計指針としては次の点が挙げられる。

- J-会合体形成には、発色団の π -電子共役系平面が平行にかつ近接して配列する構造を取る必要がある。
- 複数の会合体種の中から、J-会合体のみを形成させるには、 π -電子共役系平面が自由に近接できるのではなく、立体障害により重心をずらしてしか配列できないような分子構造が必要である。
- 立体障害を制御するための一つ的手段として置換基の大きさ(ここではアルキル鎖長)をパラメーターにして評価することが有効である。
- これらの条件を探索する上で気水界面に形成される水面上単分子膜を利用することは、最も有効な手段の一つである。

スクエアリリウム色素で見出されたこれらの指針は、分子が異なれば多少の翻訳が必要とは思われるが、一般的に利用可能できることを期待する。

参考文献

- 1) A. Treibs and K. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**, 694 (1965).
- 2) H. E. Sprenger and W. Zeigenbein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, 894 (1966).
- 3) V. Y. Merritt and H. J. Hovel, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 414 (1976).
- 4) R. O. Loutfy, C. K. Hsiano, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.* **27**, 5 (1983).
- 5) J. Fabian, H. Nakazumi, and M. Matsuoka, *Chem. Rev.* **92**, 1197 (1992).
- 6) V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Develop.* **22**, 353 (1978).
- 7) N. Kuramoto, K. Natsukawa, and K. Asao, *Dyes and Pigments* **11**, 21 (1989).
- 8) R. O. Loutfy, A. M. Hor, G. DiPaola-Baranyi, and C. K. Hsiao, *J. Imaging Sci.* **29**, 116 (1985).
- 9) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- 10) K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- 11) H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bücher, in: *Physical methods of Organic Chemistry*, Vol. I, Part 3B, pp. 577-702, ed. A. Weissberger and B. Rossiter, Wiley-Interscience, New York, N. Y. 1972.
- 12) H. Nakahara and K. Fukuda, *J. Colloid Interface Sci.* **93**, 530 (1983).
- 13) J. D. Swalen, M. Taqcke, R. Santo, K. E. Rieckhoff, and J. Fischer, *Helv. Chem. Acta* **61**, 960 (1978).
- 14) Y. Kawabata, T. Sekiguti, T. Tanaka, T. Nakamura, H. Koizumi, K. Honda, E. Manda, M. Saito, M. Sugi, and S. Iizima, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5270 (1985).
- 15) K. Y. Law and C. C. Chen, *J. Phys. Chem.* **93**, 2533 (1989).

第3章：理想的な二次元構造を有する J-会合体の線形・非線形光学特性

3 - 1 . 緒言

水面上単分子膜という二次元構造内で単一の長波長シフトした鋭い吸収ピークを有する J-会合体がスクエアリリウム色素において見出された。本章では、この理想的な二次元構造を有する J-会合体について、その構造と線形・非線形光学特性を評価し、スクエアリリウム色素 J-会合体の超分子構造としての特長について考察する。

3 - 1 - 1 . J-会合体の分子配列構造と光学的特徴

第2章では、単一の J-吸収帯のみが観測される水面上単分子膜が、発色団の両端に2つのプロピル基と、2つのプロピル基以上に鎖長の長いアルキル基を置換した分子種において確認された。さらにその構造としては、プロピル基の立体障害によりスクエアリリウム色素の発色団における π -共役系平面が重心をずらして高秩序に平行に重なったレンガ積み状の構造が予想された。そもそも J-会合体は、高濃度の一部のシアニン色素分子水溶液中で見出されたもので^{1,2)}、その吸収スペクトルは、単純には M. Kasha が提案したダイマーモデル³⁾で説明される。このモデルに拠れば分子の凝集にともなう静的な双極子-双極子相互作用により励起状態の準位が分離し、図3-1に示すように分子の双極子の方向と分子の配列軸とのなす角が約55度より小さくなれば長波長にシフトした準位が一光子許容になり、大きくなれば禁制になるとされている。ただしこのモデルでは2つの分子(ダイマー)における吸収帯のシフトを示しているだけで、実際には J-会合体を形成する分子はもっと多いことが実際にも確かめられている。J-会合体の電子的な性能を(情報変換機能)決定する上では、この会合体の分子数(会合数)が重要な意味を持ち、たとえば銀塩写真における増感作用の大きさも基本的には会合数に比例する⁴⁾。

J-会合体を形成する分子の数に関しては様々な議論がなされている。簡単にはモーションナローイングの考え方から J-会合体の吸収スペクトルにおける線幅とモノマーの吸収スペクトルにおける線幅の比の自乗が J-会合体分子数になるという結論が出る⁵⁾。これを適用すると我々が見出したスクエアリリウム色素 J-会合体の吸収帯幅が、分子分散状態である溶液の吸収帯幅の3分の1であることから会合数は9個程度と計算される。しかしながら、このような計算は、吸収スペクトルの線幅がいずれも均一(ホモ幅)であることが前提であり、実測したものがそうである可能性は低い。また、H. Khun らによる Extended Dipole Model⁶⁾を利用して、吸収スペクトルにおける長波長シフトの大きさと分子の双極子モーメントから、配列を仮定して分子数を計算する手法も提案されている⁷⁾。我々もこのモデルを利用して会合体の構造を検討したが、その結果は図3-2に示すように4分子が25~27度の角度で凝集したものになった。しかしこの計算では、吸収スペクトルの長波長シフトを説明するに足る最も少ない分子数での理

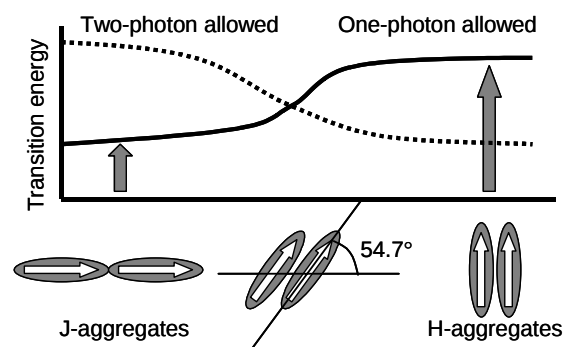


図 3 — 1 M. Kasha のモデルによる分子の配列角度と遷移エネルギーの関係

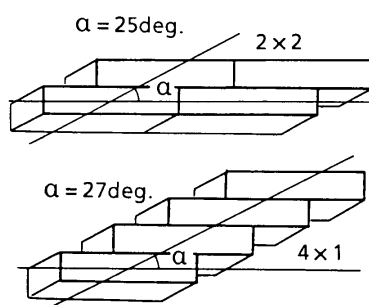


図 3 — 2 Extended Dipole Model による J-会合体構造の計算結果

想的な会合状態しか与えない。すなわち計算で得られたのは、最低 4 分子以上が必要であるという結論である。

3 - 1 - 2 . J-会合体の会合分子数の実測

J-会合体の会合数を実測するということもいくつかなされている。田中らは溶液中で形成されるシアニン色素の J-会合体に関して、溶液濃度と J-会合体の分率から平衡常数を用いて分子数 8 個を計算している⁸⁾。この平衡常数による会合数の計算は、溶液中で形成される J-会合体に関しては最も有効な方法の一つと考えられる。残念ながら、ここで検討しているスクエアリリウム色素は、水あるいは他の有機溶媒中で、濃度に依存して J-会合体が形成される例が見出されていないため、この方法を適用するのは困難である。一方、非線形な光学現象を利用して会合数を把握することも検討されている。スクエアリリウム色素の吸収波長に、励起状態の寿命より時間幅の短い強力な光短パルス照射すると、吸収飽和が観測される。この吸収飽和は、J-会合体が光パルスにより励起されたために、最低励起状態が埋まり、同じエネルギーの光を吸収しなくなることによる⁹⁻¹⁷⁾。つまり吸収した光子の数と、吸収飽和を起した分子数の関係を把握すれば、J-会合体中でコヒーレントに励起される色素分子数を実測することができる。この方法は、J-会合体の情報変換機能としての非線形光学性能とも直接関連する性能が調べられるので非常に有効である。最も一般的な J-会合体である PIC-J では、エチレングリコール・水ガラス（液体窒素温度）中の J-会合体に関して、吸収飽和度と励起光エネルギーから 100 ~ 1,000 分子のコヒーレント会合数を計算している例もある¹⁴⁾。しかしながらこの方法における計算の重要な前提として、J-会合体が均等に励起される必要がある。PIC-J のような一次元 J-会合体では、J-会合体が繊維状の構造を有し、ポリマー中などではミクロンサイズの繊維が絡まった構造を有していることが、近接場光学顕微鏡観察などで観測されている（図 3 - 3）¹⁸⁾。つまり J-会合体が膜厚方向でスタックしている領域もあれば、色素分子が全く存在しない領域もある。したがって、膜内に存在する J-会合体が均等に励起されているか否かは非常に疑わしい。また、不均質な膜であれば、膜内に含まれる色素分子の数と J-会合体形成にかかわっている色素分子の数の比も正確に把握することは困難である。非線形光学特性から J-会合体のコヒーレントな会合数を把握するためには、J-会合体が均質に存在する媒質で計測することが望ましいし、さらに非線形光学特性を応用するという面でもそのような均質な J-会合体膜を利用することが最も効率的に分子の性能を発揮させることになり、本質的に必要ははずである。

3 - 1 - 3 . 単分子膜 J-会合体の光学的評価の意義

これまでの PIC-J の例に比べ、今回我々が検討しているスクエアリリウム色素水面上単分子膜は、光学的な性質、特にコヒーレント会合数を実測する上で非常に有利

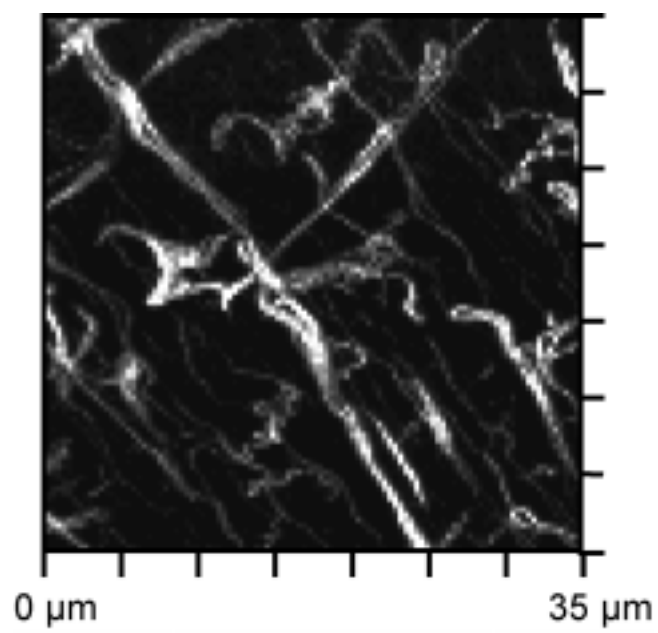


図 3 — 3 近接場光学顕微鏡による PIC-J 会合体の蛍光像

な構造を有しているものとする。すなわち分子は密にかつ均質な厚さで単分子膜を形成しており、そのほとんど全てが J-会合体形成に寄与している。さらに水面上単分子膜を利用していることは、正確に分子数を把握できることを示している。そこで本章では、まず、果たしてどのような膜ができているのか構造を確認する。さらに分光学的にも単分子膜の構造の均質性を確認する。会合数の実測手段と光学的特徴の把握には、非線形光学応答から得られる吸収断面積を、モノマーと比較する。これらの結果から、スクエアリリウム色素 J-会合体がいかなる構造を有し、いくつかの分子がこの特徴的な光学特性に寄与しているのか、さらにこの水面上単分子膜で見出された J-会合体が、今まで注目されてきた PIC-J と同様に、超分子構造による優れた非線形光学特性を示すのかを考察する。

3 - 2 . 実験

水面上単分子膜作製には、クロロホルム溶液を調整し水面上に滴下した。単分子膜の展開相としては純水を使用し、これを満たしたウイルヘルム型天秤を有する LB 膜用水槽を用いた。水面上単分子膜の面積 - 圧力曲線を測定することにより、形成された単分子膜内における色素一分子あたりの占有面積を得た。また、水面上単分子膜の非線形光学特性計測には、底面がガラスで、温調可能な小型水槽(直径 30 mm、深さ 10 mm)を使用し、水面上単分子膜の安定化のために、0.1wt%の NaCl を添加した。水面上単分子膜の吸収スペクトル観測には、バンドル型光ファイバーに結合した瞬間マルチ測光システム(分光ダイオードアレイ受光素子:大塚電子 MCPD - 100)を使用した。投光用の光源としては、150 W のハロゲンランプを使用し、同じくバンドル型光ファイバーを結合して使用した。通常は、二本の受光用および投光用ファイバーを下相水中おいたアルミミラーに対して対称に約 10 度傾け、光ファイバーから照射した白色光が気水界面を 2 回透過した光を観測し、膜の有無による差分から単分子膜の吸収スペクトルを測定した。この際には、膜での反射光は受光用ファイバーに入射しない。さらに正確に反射スペクトルと吸収スペクトルを測定する際に、図 3 - 4 に示す構成を用いた。この際は先に述べた小型水槽を使用した。

水面上単分子膜における J-会合体のドメイン構造を最も直接的に観察する方法として、蛍光顕微鏡観察を行った。観察にはオリンパス IX-70 倒立顕微鏡を用い、励起光はバンドパスフィルターを使ってキセノンランプの光のうち 700 nm (半値幅 10 nm)の光を切り出して使用した。また受光には蓄積型の CCD カメラを用い、780 nm(半値幅 10 nm)のバンドパスフィルターを通して、J-会合体の蛍光のみを観察した。この際は、スライドガラス上に薄く展開した水滴に、直接スクエアリリウム色素溶液を滴下して単分子膜を形成した。

スクエアリリウム色素 J-会合体単分子膜の非線形光学特性評価には、フェムト秒パルスによる過渡吸収スペクトル測定を行った。過渡吸収スペクトルの計測には、ポ

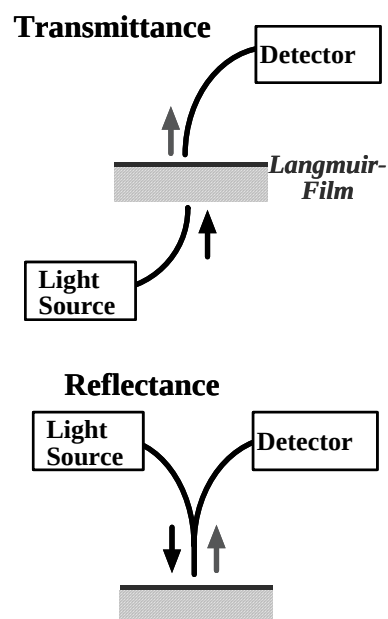


図 3 — 4 光ファイバーを用いた透過および反射スペクトル測定系

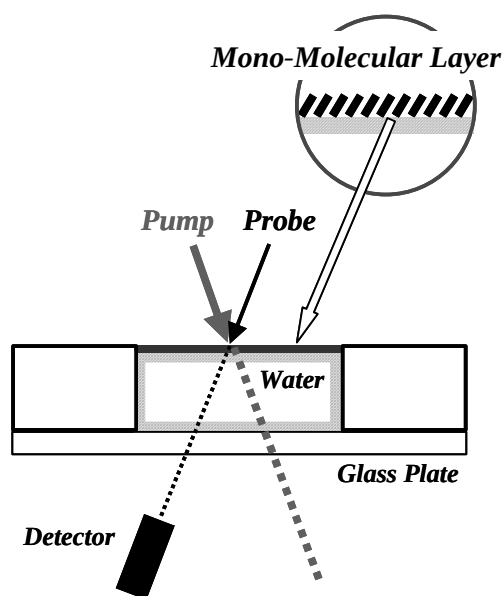


図 3 — 5 水面上単分子膜のポンプ・プローブ測定系

ンプ・プローブ法を適用し、光源としてチタンサファイヤ再生増幅器を用いた光パラメトリック増幅器 (OPA) を使用した。OPA のシグナル光の二倍波を J-吸収帯の 777 nm に合わせポンプ光として用い、アイドラー光をサファイヤ基板 (厚さ 2 mm) に集光することによって発生するフェムト秒白色光をプローブ光に使用した¹⁵⁾。ポンプ光と任意の時間差を設けて試料に照射したプローブ光の透過スペクトルを分光ダイオードアレイ受光素子により計測し過渡吸収スペクトルを測定した。ポンプおよびプローブ光の時間幅は、その和周波発生により計測される相互相関時間から 200 fs であることが分かった。水面上単分子膜を図 3 - 5 に示す構成でポンプ・プローブ測定を行った。前節では反射を考慮した絶対吸光度を計算したが、レーザー計測系の構成上ここでは透過光強度が吸収変化率に線形に依存するとして、単純に透過光の変化のみを計測した。また、J-会合体の非線形光学特性の比較対照として、同スクエアリリウム色素溶液のポンプ・プローブ測定も合わせて行った。溶液は 10 mm の石英セルで吸光度が 1.0 近傍になるように濃度を調整した。溶液のポンプ光としてはその共鳴波長である 638 nm のポンプ光を使用した。

3 - 3 . 結果および考察

3 - 3 - 1 . 水面上単分子膜における J-会合体の構造と線形光学特性

分子構造と水面上単分子膜の吸収スペクトルの関係から、図 3 - 6 の一般式で示されるスクエアリリウム色素が J-会合体を形成することが分かった。これらの分子膜における一分子当たりの占有面積と、J-吸収帯の吸光度を置換したアルキル基 (プロピル基以外のアルキル鎖) の炭素数との関係を調べたところ、図 3 - 7 を得た。同じように J-会合体を形成する分子でも、その均質性にはかなり差があるようである。特に占有面積が $85 \text{ \AA}^2$ と最も大きな値を示したヘキシル基 (炭素数 6) を置換したものは、膜内での分子密度が小さいにもかかわらず、最も大きい吸光度を示した。スペクトル幅が J-会合体の均質性を示すとすれば、2 つのヘキシル基と 2 つのプロピル基を置換したこの分子が最も高秩序な J-会合体を形成しているはずである。さらに、水面上でこの色素分子の溶液を滴下してから J-会合体が形成されるまでの過程を、吸収スペクトルで逐次モニターしたところ図 3 - 8 を得た。水面上で色素分子はまずブロードな吸収スペクトルを有するミクロな会合体を形成し、短波長側の J-会合体相を経由して、長波長側の J-会合体相にシフトしている。最終的な長波長側の J-会合体形成までに 20 秒以上を要していることから、水面上でかなり大きな構造体が形成していることが期待される。またこの図から、短波長側の J-会合体相は長波長側の J-会合体相に比べると規則性の低い過渡的な構造体であると判断できる。以下の検討ではこの最も規則性の高いと判断される 2 つのヘキシル基と 2 つのプロピル基を置換した色素分子の水温 5 の単分子膜を試料とした。

前章で述べたが、水面上単分子膜における J-会合体は外部からの圧縮無しに自

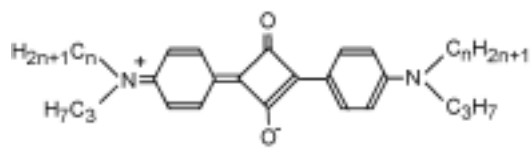


図 3—6 J-会合体を形成するスクエアリリウム色素。n は 3 以上の整数

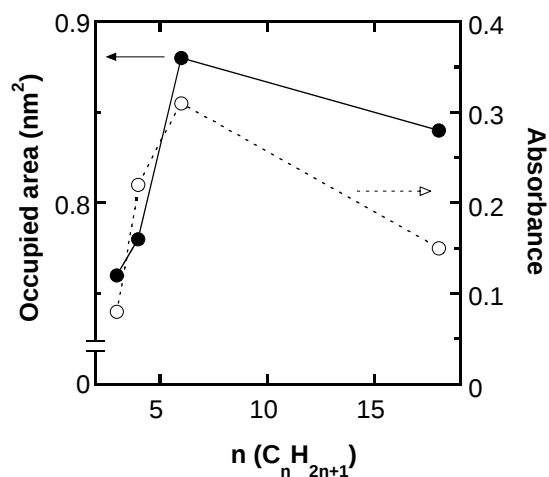


図 3—7 アルキル鎖長と水面上単分子膜における占有面積および吸光度の関係

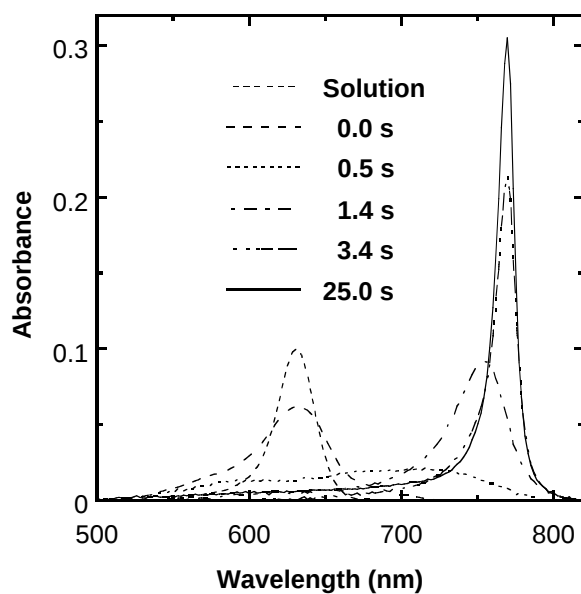


図 3—8 水面上単分子膜における J-会合体の形成過程
(数字は滴下からの経過時間)

己組織的に形成し、水面が過剰に広ければ隙間が開いている。また、面積 - 圧力曲線でも、圧力ゼロから急激に立ち上がり、すぐにプラトーを迎えることから、滴下・乾燥後（J-会合体形成後）には、固体膜化していると考えられる。すなわち J-会合体は固体状態のドメイン構造を形成していることが予想される。果たしてどのようなサイズのドメイン構造が形成され、どの程度緻密な膜となっているのかを検討するために、蛍光顕微鏡により構造観察を行った。得られた蛍光象は、図 3 - 9 に示すように、無偏光状態では、ほとんど全ての領域が同様の明るさで観察された。J-吸収帯における蛍光のみを観察していることから、これは水面上単分子膜が J-会合体により埋め尽くされており、当然のことながら J-会合体が均質な膜厚でできていることを端的に示している。一方偏光板を通して蛍光を観察するとモザイク状のドメイン構造が観察される。偏光で明暗が見られ、ドメインによってはバックグラウンドレベルまで暗いものも見られることから、J-会合体の遷移双極子がドメイン平面内で直線になっていることが分かる。また各ドメインは均質な明るさを示すことは、ドメイン内では分子が均一の配向をとっていることが示されている。つまり、水面上でスクエアリリウム色素はほとんど全てが J-会合体の形成に関与し、J-会合体は構造的には 10 ミクロンを超えるサイズの二次元的な単結晶を形成していることが分かった。

次に分光的に水面上単分子膜の J-会合体を評価した。水面上単分子膜の J-吸収帯におけるピーク吸光度は 0.3 に達する。すなわち、ピーク波長ではわずかに単分子膜を透過するだけで、その強度が約半分になってしまう。しかしながらこの驚くべき吸光度には、考慮すべき点がある。吸収の大きな媒質では、一般的に吸収波長領域で虚部（吸収）のみならず実部の屈折率も大きな分散がある。すなわち、吸収ピーク波長近傍では、単分子膜の反射率が高い可能性がある。実際に H. Gürngiger らはシアニン色素で水面上単分子膜の反射スペクトルを測定し、真の吸収スペクトルを計算している¹⁹⁾。我々もスクエアリリウム色素水面上単分子膜において、反射スペクトルを測定し、真の吸収スペクトルを検討した。透過および反射スペクトル測定には、図 3 - 4 に示した構成を利用した。その結果、図 3 - 10 に示すように、吸収ピーク波長では、透過率は 50% であるが、反射率が 15% に上ることが分かった。すなわち反射成分を補正して、真に吸収した光の強度を吸収スペクトルとして表すと、ピーク吸光度は 0.185 に再計算される。ここから計算されるモル吸光係数は 9.5×10^5 /monolayer · mol（分子あたりの占有面積 0.85 nm^2 として）になる。真の吸収スペクトルが得られたので、この値から振動子強度を計算した。計算には下記実験式を使用した。

$$f_{\text{solution}}^{\text{exp.}} = 10^3 \ln 10 \times (mc^2 / \pi e^2 N) \times \int \kappa(\delta) d\delta$$

スクエアリリウム色素溶液の吸収は、先にも述べたように 640 nm 近傍に強い単一のピークを示すが、波数単位で面積強度を計算すると、この吸収帯の振動子強度は約 1.0 になる。つまり、色素発色団の π - π^* 遷移確率がこの吸収帯に集約されていることを示し

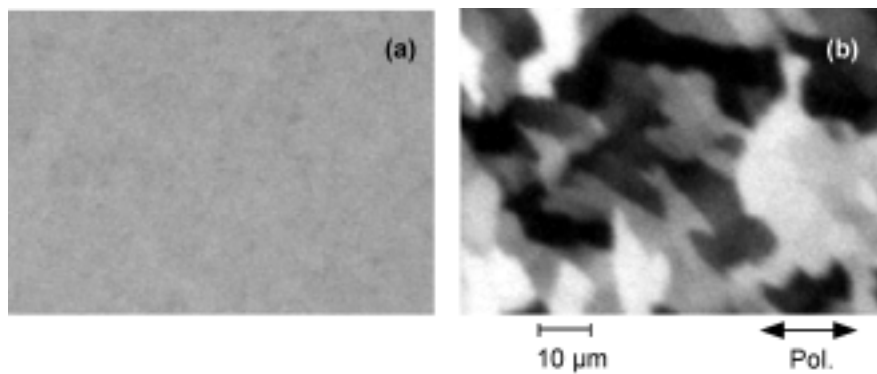


図 3—9 水面上単分子膜の蛍光顕微鏡像。a：無偏光、b：水平偏光

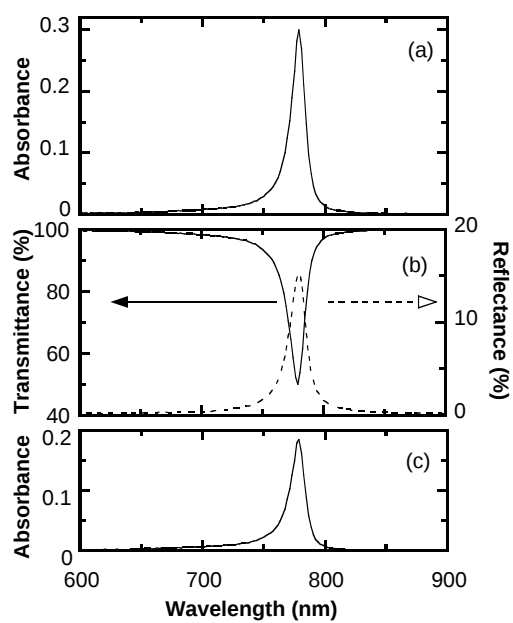


図 3—10 水面上単分子膜の透過光による吸収スペクトル(a)、透過（実線）および反射（破線）スペクトル(b)、反射成分を補正した吸収スペクトル

ている。同様の計算を水面上単分子膜の J-吸収帯（再計算後）について行くと、1.48 になる。通常振動子強度が 1 を超えることは無いが、この結果は、水面上単分子膜内での色素分子の配列構造を考慮することにより理解できる。振動子強度の実験式は、溶液状態での計測を前提にしている。ここにおいて溶液中では色素分子の遷移双極子の配向が 3 次元にランダムであるということが前提になる。しかしながら水面上単分子膜で、スクエアリリウム色素は分子の長軸が水面に平行に配向していると考えている。つまり水面に垂直に入射した光に対して J-会合体の遷移双極子が常に垂直であることが考えられる。これを配慮して二次元ランダムな配向における振動子強度を前提とすれば得られた値の $2/3$ つまり 0.99 が、水面上単分子膜における J-会合体の振動子強度ということになる。すなわち 0.99 はほとんど全てのスクエアリリウム色素が J-会合体形成に寄与し、その遷移双極子は水面に平行に配向した理想的な二次元構造を有していることを示している。光学的に把握された J-会合体の構造と蛍光顕微鏡観察の結果を合わせて考えると、スクエアリリウム色素水面上単分子膜中の J-会合体の構造は以下のように考察される。

- 水面上に展開された色素分子はほとんど 100% J-会合体を形成している。
- J-会合体は、10 ミクロンを超えるドメインサイズを有し、その中では分子が均質に配向している。
- J-会合体内の遷移双極子は、一つのドメイン内では水面に平行な一方向を向いており、膜全体としては二次元ランダムになっている。
- したがって、J-会合体単分子膜は、水面に垂直に入射した光に対しては、溶液の 1.5 倍の振動子強度を示す。
- シングルドメインの遷移双極子の方向に偏光した光を入射すれば、振動子強度は 3 になる。つまり、三倍高効率に光を吸収する可能性がある。

3 - 3 - 2 . 水面上単分子膜における J-会合体の非線形光学特性

前節で水面上単分子膜中の J-会合体の理想的な二次元構造が明らかとなった。そこで、フェムト秒パルスによる吸収飽和の特性から、J-会合体の非線形光学特性ならびにコヒーレントな会合数の検討を行った。溶液および水面上単分子膜のポンプ光照射前後の吸収スペクトル変化を図 3 - 1 1 および 1 2 に示す。溶液ではポンプ光とプローブ光が同時に照射される時間原点 (0 ps) において吸収ピーク 638 nm に対し、約 8 nm 長波長側の 646 nm を中心として吸収飽和が観測された (図 3 - 1 1)。この吸収変化は 20 ps 経過した後でもあまり変化がない。一方水面上単分子膜では、時間原点において長波長側に吸収の減少を、短波長側に吸収の増大をとまなう分散型の過渡吸収変化が観測される (図 3 - 1 2)。このスペクトルは、基底状態から J-会合体内に励起子が 1 つ誘起される遷移 (線形吸収) の飽和とさらにもう一つの励起子が誘起される遷移の発生の重ね合わせになっていると理解されている⁹⁻¹⁷⁾。モデルの表現方法はいくつか提案さ

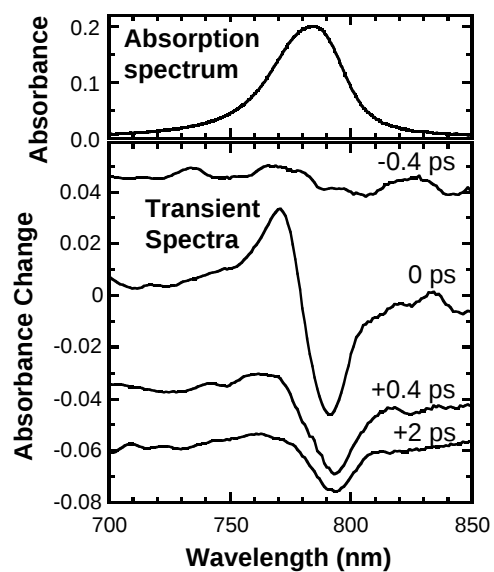


図 3—1 1 スクエアリリウム色素溶液の線形吸収スペクトルとポンプ・プローブ法による過渡吸収変化スペクトル。

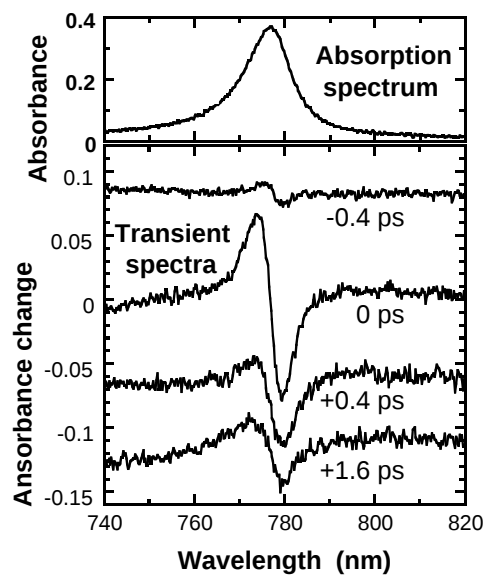


図 3—1 2 スクエアリリウム色素 J-会合体水面上単分子膜の線形吸収スペクトルとポンプ・プローブ法による過渡吸収変化スペクトル

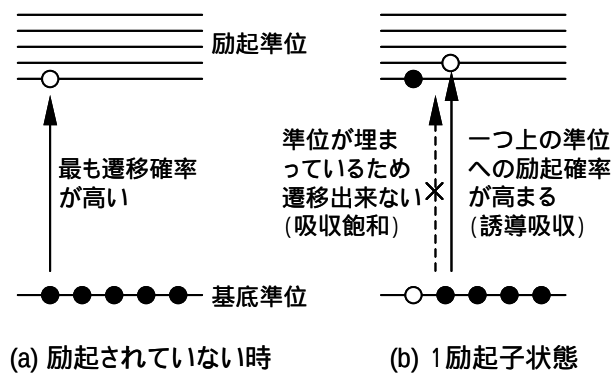


図 3 — 1 3 バンドフィリングによる吸収飽和および誘導吸収の発生

れているが、ここでは単純にバンドフィリングで説明すると図3 - 13のように表せる。J-会合体中には会合数だけの分子が存在し、励起状態にも会合数の数だけ準位がある。J-会合体が基底状態にあるとき、最も低い励起準位に遷移確率が集中するためにJ-吸収帯に鋭いピークが観察される。次にJ-会合体が光子を一つ受け取って励起されると、最低励起状態が占有される。したがってJ-会合体は次の励起状態への吸収スペクトルを示すようになる。J-会合体中に複数の励起子が存在するとそれぞれが反発的に相互作用するため、次の励起状態は、最低励起状態よりも高エネルギーになる。図3 - 12で時間原点において観察された分散型の吸収スペクトルは、最低励起状態への吸収の減少分と、次の励起状態への励起確率の発生にともなう吸収の増大の重ね合わせであると理解できる。吸収スペクトルと同等のスペクトル形状を有する2つのスペクトルを用いて、この時間原点でのスペクトルをフィッティングしたところ図3 - 14を得た。すなわち、分散型の過渡スペクトルは、本来の吸収の減少と、新たな多少高エネルギー側にある吸収帯発生の重ね合わせと理解できる¹⁶⁾。この仮定は、各時間の過渡スペクトルを同様にフィッティングして得た、吸収飽和と誘導吸収のそれぞれの時間変化がほぼ等しい時定数で減衰することからも、その正当性が示された(図3 - 15)。一方、溶液において短波長側に吸収の増大が見られなかったのは、J-会合体とは異なり溶液中の単分子が二段階に励起するためには、この測定波長領域に比べてずっと高エネルギー(短波長)の光が必要である可能性がある。

J-会合体の非線形光学応答の特徴は、時間原点の過渡スペクトルだけでなく吸収変化の回復速度に端的に表れている。図3 - 12では、わずか400フェムト秒の後でも吸収変化は大きく回復している。図3 - 16に溶液と水面上単分子膜における吸収飽和の時間変化を示す。溶液では100 psを超える半減時間で吸収飽和が緩和するのに対し、J-会合体では非常に短時間で緩和している。この減衰は300 fsと12 psの2つの半減時間を有する指数関数でフィッティングされる。速い成分はポンプ光パルスの時間幅(約200 fs)に近く、ポンプ光により誘起されたJ-会体内の分極とプローブ光とのコヒーレントな相互作用によるものと考えている。一方遅い成分はJ-会体内に形成された励起子の発光による失活であると考えられる。J-会合体に特徴的な超放射過程で発光するため、溶液に比べてはるかに速く回復する。J-会合体の会合数をこの超放射過程の寿命から推測する方法も提案されているが^{20,21)}、これによると10分子程度のコヒーレント会合数が導き出される。しかしながらこの方法はあまり直接的ではない。

そこで吸収飽和の、大きさとこれに必要な吸収光子数からコヒーレント会合数を計算した。溶液における時間原点での吸収飽和の大きさと、吸収した光子数を計算すると、一光子の吸収により一分子の色素が吸収飽和を起していることが見出された。なお吸収したフォトン数に関してはポンプ光と吸収スペクトルの重なり積分、並びに入射したポンプ光が直線偏光であることから、溶液中の色素分子の3分の1しか関与していないことを考慮した。また、溶液では色素分子が疎であるため、吸収波長における反射

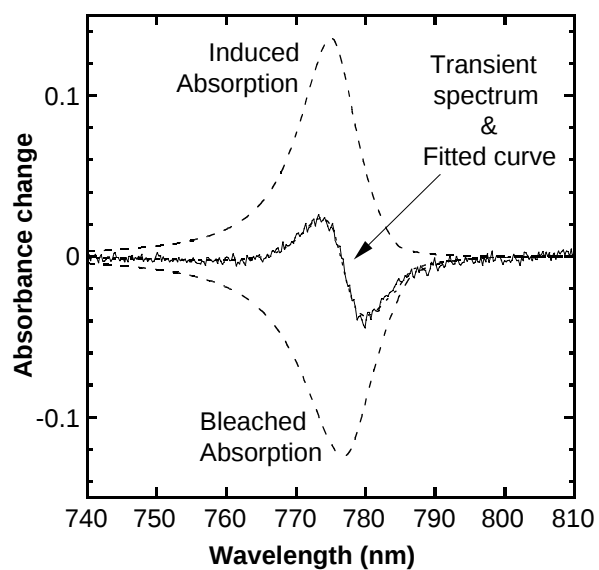


図 3 — 1 4 時間原点における過渡吸収変化スペクトルのカーブ
フィッティングによる吸収飽和成分と誘導吸収成分の分離。

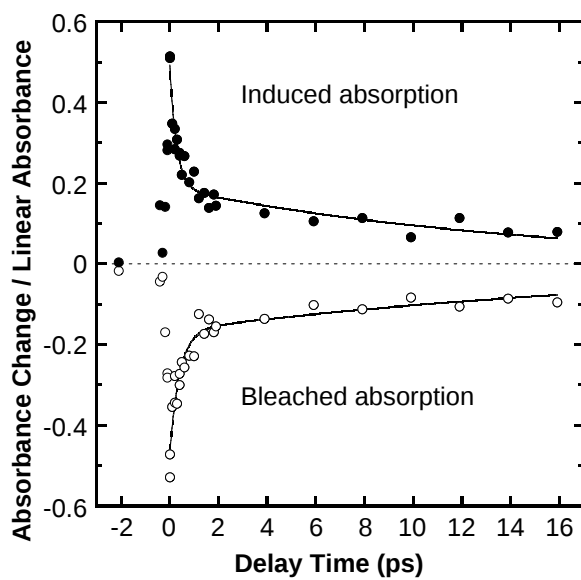


図 3 — 1 5 フィッティングから求められる吸収飽和および
誘導吸収各成分の時間変化

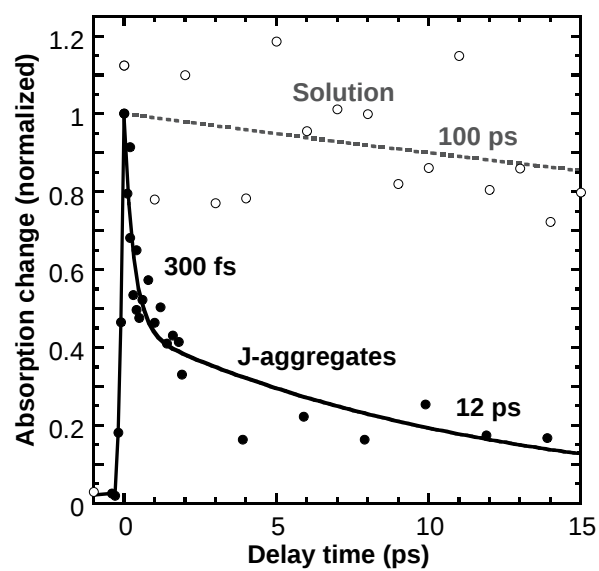


図 3 — 1 6 溶液（分子分散状態）および水面上単分子膜（J-会合体）における吸収飽和の回復速度

がほとんどなくこの成分の寄与は配慮しなかった。一方 J-会合体に関しては、先の図 3 - 14 , 15 から分かるように、吸収飽和と吸収の発生が同時に起こっており、吸収の変化分だけではどの程度励起状態にあるかが分からない。そこで、カーブフィッティングにより得られた吸収飽和成分の大きさから吸収断面積を計算した。水面上単分子膜ではポンプ光パルスあたり $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ の励起強度で 50% の吸収飽和を起している。この励起光のスペクトルと、前節図 3 - 9 における真の吸収スペクトルの重なり積分から、実際に吸収した照射したポンプ光のうち吸収した成分は 19% であることが分かった。100% の吸収飽和に必要な光吸収エネルギーは $0.95 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ となり、ここに含まれる光子数は $3.17 \times 10^{12} \text{ photon}/\text{cm}^2$ となる。すなわち吸収断面積は $31.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{photon}$ となる。一方、水面上単分子膜中の一分子当たりの占有面積は、面積 - 圧力曲線から、 0.85 nm^2 が得られており、この比である 30 がコヒーレントな励起範囲であると求められる。J-会体内の 30 分子が集団的に励起されることを示している。

3 - 4 . 結言

スクエアリリウム色素が水面上単分子膜中で形成する J-会合体に関して、J-会合体の会合数を念頭に線形・非線形光学特性評価からその構造と特徴を検討した。その結果、J-会合体は 10 ミクロンレベルの二次元結晶構造を有し、水面上単分子膜はこの二次元結晶が密にパッキングした均質厚さの単分子膜であることが蛍光顕微鏡観察ならびに反射も考慮した吸収スペクトル計測の結果として分かった。溶液と J-会合体を比較すると、線形には振動子強度がマクロに 1.5 倍シングルドメインでは 3 倍になる。また、フェムト秒白色光を用いたポンプ・プローブ過渡分光の結果として、吸収飽和による非線形光学特性では J-会合体が約 30 倍の吸収断面積(30 倍の非線形光学係数)と、遅い成分でも約 10 倍の応答速度の高速化が起きている。すなわち、J-会合体を形成することが、情報変換を目指した薄膜形成において高感度および高速応答という点で飛躍的な性能向上を達成していることが明らかとなった。この事実を把握する点において、構造が均質でかつ明確な水面上単分子膜を用いたことが、定量性における信頼度を大きく高めている。

この章では、J-会合体を構成する色素分子数(会合数)に重きをおいて考察した。この会合数の捉え方として、分子が規則的に配列する連続範囲つまり構造的な規則性を考えるならば、蛍光顕微鏡により観察された二次元結晶がまさしく分子配列の構造的な連続性を示している。たとえば少なめに見積もって 10 ミクロン角のシングルドメインを考えれば、会合数は 10^8 のオーダーになる。しかしながら、シングルドメイン内の分子が端から端まで全てコヒーレント相互作用しているわけではなかった。つまり例えば半導体の単結晶に光が当たっても結晶全体が励起するのではなく、ワニエ励起子のボア半径の範囲だけが励起されているのと同様である。したがって、J-会合体の電子機能の応用という点では、J-会合体に特徴的な J-吸収帯の吸収スペクトルを決定する

会合数が重要となる。この点では吸収飽和特性から実測した 30 分子という値が意味を持つ。つまりコヒーレントに励起されるこの 30 分子が J-会合体の優れた高非線形性を決定しており、J-会合体の性能と秩序性のパラメーターとして比較されるべきである。もちろん J-会合体を低温にすれば、吸収線幅が狭くなることから、コヒーレントな分子数ははるかに大きくなり、たとえば 10^8 のオーダーのコヒーレント相互作用というのも究極的には可能なのかもしれない。しかしながら実際の応用の点では、5 ではあるが室温・大気中という環境で計測された値が、利用可能な値であり、少なくとも水面上単分子膜で形成された J-会合体と同等の高秩序性を有する固体薄膜の実現が、この優れた光学特性を示す構造体の実用化には欠かせない。

参考文献

- 1) E. E. Jelly, *Nature* (London) **138**, 1009 (1936).
- 2) G. Scheibe, *Angew. Chem.* **49**, 563 (1936).
- 3) E. G. McRae and M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **28**, 721 (1958).
- 4) W. West, P. B. Gilman, in *The Theory of the Photographic Process*, 4th ed., ed. T. H. James (Macmillan, New York, 1997), Chapter 10.
- 5) E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **85**, 73 (1984).
- 6) V. Czikkely, H. D. Försterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **6**, 207 (1970).
- 7) H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bücher, in *Techniques of Chemistry*, ed. A. Weissenberger and B. W. Rossiter (Wiley, New York, 1972), Vol. 1, p.678.
- 8) S. Makio, N. Nakamura, and J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 3120 (1980).
- 9) H. Fidler, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **171**, 529 (1990).
- 10) J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **99**, 8466 (1993).
- 11) J. R. Durrant, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 450 (1994).
- 12) F. C. Spano and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **95**, 7526 (1991).
- 13) B. Kopansky and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 357 (1982).
- 14) S. Kobayashi and F. Sasaki, *Nonlinear Opt.* **4**, 305 (1993).
- 15) S. Kobayashi and F. Sasaki, *J. Lumi.* **58**, 113 (1994).
- 16) K. Minoshima, M. Taiji, K. Misawa, and T. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **218**, 67 (1994).
- 17) K. Minoshima, M. Taiji, A. Ueki, K. Miyano, and T. Kobayashi, *Nonlinear Opt.* **14**, 39 (1995).
- 18) D. A. Higgins and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **99**, 3 (1995).
- 19) H. Güniger, D. Möbius, and H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **102**, 5109 (1995).
- 20) S. De Boer and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 45 (1990).
- 21) H. Fidler, J. Terpsta, and D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **94**, 6895 (1991).

第4章：J-会合体の固体薄膜化と構造・光学特性評価

4 - 1 . 緒言

第3章では2つのプロピル基を置換したスクエアリリウム色素が、水面上単分子膜において理想的なJ-会合体二次元結晶構造を形成していることを示した。この配向性・秩序性の高い分子配列構造に起因して、観察される振動子強度はマクロに1.5倍になりシングルドメインについては偏光光で3倍になることが分かった。さらにJ-会合体内では励起状態が分子間に広がり、このため、吸収飽和の非線形光学性能を示す吸収断面積は30分子の占有面積に等しく、吸収飽和の回復速度も約10倍高速化した。まさしくスクエアリリウム色素J-会合体は、情報変換機能として優れた特性を有する高秩序分子集合体であることが期待される。しかし、このように見出された高機能のJ-会合体を、実用的に利用しようとするならば、基板等の上に固体薄膜として固定化する必要がある。また、得られた薄膜においてJ-会合体の機能が発現されるためには、水面上と同様な高秩序構造を維持していることが必要であると考えられる。有機分子の固体薄膜化の手法や構造評価法としては、今まで様々な方法が提案されている。以下に代表的なものを述べる。

4 - 1 - 1 . 分子薄膜の作製法

< L B (Langmuir-Blodgett) 法 >

有機分子溶液を気水界面に滴下して形成される水面上単分子膜を、一定表面圧力で単分子層ずつ基板上に移し取る方法で、発明者の名前のイニシャル採ってLB法と呼ばれている(図4 - 1)^{1,2)}。適用可能な分子としては、両親媒性の分子が理想的であるが、少なくとも水に不溶な分子はこの方法が適用できる。また、水以外の媒質を下層に使用する例もある。LB法では理想的に製膜ができれば配向度の高い高秩序な膜を分子層の厚さ精度で形成することができる。特に脂肪酸の塩(Cd^{2+} 、 Ba^{2+} 等)においてはX-線回折像などからその高秩序な層構造が確認されている³⁾。今回の水面上単分子膜で得られた様なJ-会合体の製膜にも広く応用されている。ただし単分子層毎の累積なので、100 nmを越えるような比較的厚い膜の形成には不向きである。

< スピンコート法 >

有機分子の溶液を基板上に滴下し、基板を回転することにより溶液を基板上に均質に広げるとともに溶媒を乾燥させて固体薄膜を得る(図4 - 2)。膜厚は、溶液の濃度・粘度および溶媒の蒸気圧と回転数によって比較的精度良く制御することができ、フォトレジストやCD-R⁴⁾の製膜などにも用いられている。膜厚としては10 nm～数 μm 程度のものが得られる。膜内での分子配向は基本的には制御不能で乾燥時の温度・濃度などが色素分子の会合状態を決定する。また、ポリマー等を製膜する場合には、回転に伴う遠心力により分子配向が膜面内で形成されることがある。通常の回転では基板内

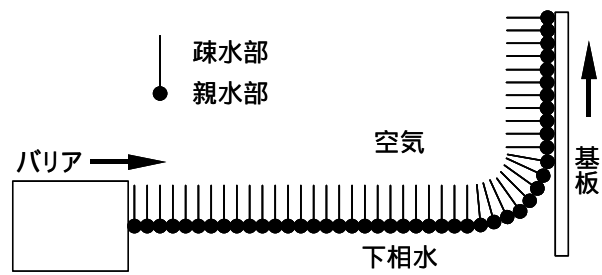


図 4 - 1 Langmuir-Boldgett 法

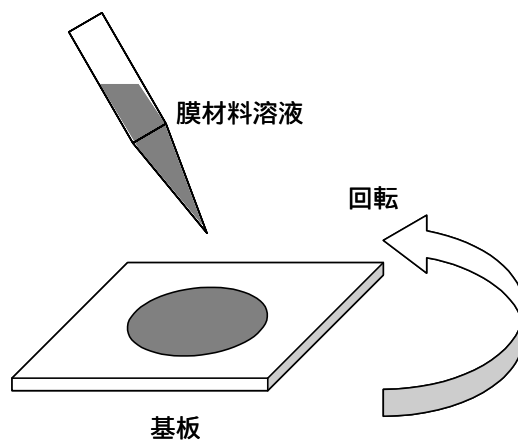


図 4 — 2 スピンコート

で放射状に分子配向するため、垂直方向に基板を回転させ、一軸方向に配向させる垂直回転法も提案されている⁵⁾。この方法では遠心力の方向と慣性力の方向が同一になる。

<ディップコート法>

有機分子溶液中に基板を浸漬し、引き上げながら基板に表面張力で引きずられた溶液を乾燥させて製膜する(図4-3)。膜厚は溶液の濃度と引き上げ速度で決まる。比較的精度良く膜厚が制御できるために、電子写真の感光体形成などに用いられている⁶⁾。膜厚としては10 nm～数十 μ m程度のものが得られる。基本的に分子配向を制御することはできない。また、類似の方法としてバーを使って溶液を引き伸ばし乾燥させるバーコート法などもある。

<真空蒸着法>

有機分子を昇華させて基板上に再固化させる方法で、膜の均質性や膜厚の制御性に優れている(図4-4)。しかし製膜可能な分子は昇華温度が分解温度よりも低い分子だけである。また、使用化した有機分子ガスを反応させながら製膜する蒸着重合法なども提案されている。有機溶媒に溶けにくいフタロシアニンなどの製膜に向いている⁷⁾。特に真空層内のバックグラウンドの真空度が 10^{-5} Pa以下の条件で製膜する場合には分子線蒸着法(Molecular Beam Deposition: MBD)と呼ばれている。膜中への不純物の混入が少ないこと、このため製膜速度低くできることに特徴がある。分子線蒸着法の中で結晶基板の原子配列と相関を持って分子膜が成長している場合には分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy: MBE)⁸⁾と呼ばれている。分子配向は基板を工夫したり、分子線を斜めから当たるようにしたりすることにより制御することができる。理想的にはMBE法による膜は単結晶になる可能性がある。残念ながら、スクエアリリウム色素において良好な昇華性を示す分子がなく⁹⁾、この方法は適用しにくい。

以上の方法において、我々が見出したスクエアリリウム色素J-会合体膜を得る方法としては、LB法が最も直接的である。すなわち水面上単分子膜において形成された、二次元的なJ-会合体単結晶をその構造を維持したままで基板上に累積することができれば、優れた光学特性を示す固体膜が得られるはずである。また、スピンコート法は比較的厚い膜(数百 nm)を均質な膜厚で形成する方法として優れている。本章ではこれら二種の方法で形成されるJ-会合体固体膜を扱う。

4-1-2. 分子薄膜の評価法

我々が目指しているのは、分子配向が高秩序に制御された固体膜の形成である。したがって得られた膜の構造をどのように評価するのかが重要になる。分子レベルの配列構造を評価する手法としては、マクロにはX-線回折法がある。しかし膜厚が薄いことと、さらに有機分子を形成する元素は炭素・水素・窒素・酸素などが主体であり、スクエアリリウム色素は原子番号の大きな(回折強度の大きな)元素を含まないので回折強度が小さく、この方法は適用しにくい。一方ミクロに構造を評価する手段としては、

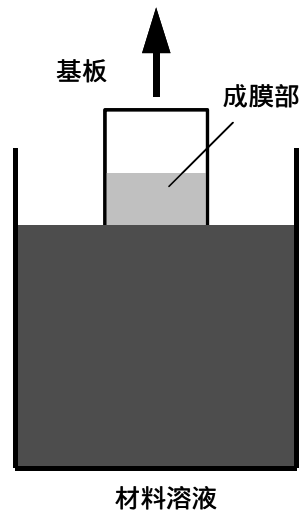


図4—3 ディップコート法

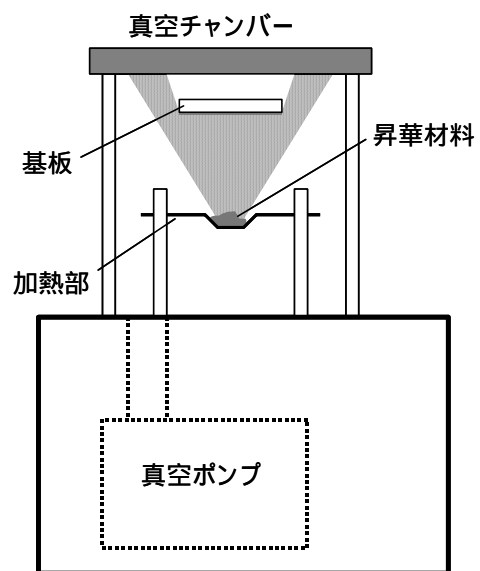


図4—4 真空蒸着法

走査プローブ顕微鏡が優れている。特に走査トンネル顕微鏡は分子配列をオングストロームレベルで可視化できる手段として優れており、液晶などの分子配列の観察例があるが、分子像が得られるか否かは、試料調整に依存しており、多くの場合困難である。一方原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) はナノメートルレベルの表面形状を得ることができ (図 4—5)、膜が非常に薄くても十分な形状観察が可能であり試料も選ばないため適用範囲が広い¹⁰⁾。さらに摩擦力や表面電位計測と連動させ、物性と構造の同時計測が可能である。

特に先鋭化光ファイバーを短針とする近接場光学顕微鏡 (Near-field Scanning Optical Microscope: NSOM) は、光学特性と表面形状を同時に観測することができる¹¹⁾。簡単な原理図を図 4 - 6 に示す。表面形状の高さ分解能は通常の AFM と同等であり、平面方向の形状分解能はファイバーチップの先端形状に依存し通常の AFM に比べて多少劣化する。シングルモードファイバーを加熱延伸あるいはエッチングにより先鋭化し、アルミなどをコーティングしたものが用いられ、空間分解能は一般的に 10 ~ 1 nm 程度である。光学的な平面方向の分解能はファイバーチップの先端の開口径に依存し、100 ~ 10 nm の範囲のものが多く報告されている。原理的に空間分解能を高くするほどファイバーチップの透過率が低くなり、より高感度な受光システムが要求され、画像取得に必要な時間も長くなる。また、金属チップに光を照射し、先端部での電界増強効果により高分解能の画像を得る方法も提案されている¹²⁾。

今回の試料となる J-会合体膜の構造を評価する手段としては、単一波長における強い吸収や蛍光など J-会合体に特徴的な光学特性があることから NSOM による観察が最も有効である¹³⁾。J-会合体のドメインを形状的にも光学的にも同時に観測することが可能である。さらに、構造的・線形光学的に確認された J-会合体固体膜の特徴は、J-会合体の機能発現の基本である励起子の非局在性とどのように関連しているのかを評価する必要がある。これに関しては水面上単分子膜と同様に、フェムト秒パルスを用いた超高速過渡分光から求められる吸収断面積を比較・考察する。

4 - 2 . 実験

LB 膜の作製には累積時における水面上単分子膜の流れによる歪が少ないムーピングウォール式 (宮田) 式のトラフを用い、基板としてはトラフと同一幅の 50 × 50 mm のガラス基板を使用した。基本的に正常なガラス基板を使用し、第一層目を引き上げ方向からはじめた。スクエアリリウム色素としては主に第 2 章において水面上単分子膜中で J-会合体を形成した色素分子を使用した。展開溶液は、溶媒をクロロホルムとし、色素濃度は 8.4×10^{-4} M とした。この濃度では 200 μ l が 10^{17} 分子に相当する。さらに単分子膜の安定化のために、必要に応じて、アラキシン酸 (エイコサン酸: $C_{19}H_{39}COOH$) をモル比 1 : 1 で混合した溶液を用い、この色素・脂肪酸混合水面上単分子膜を累積することにした。トラフの下相水としては基本的に純粋を使用し、必要に応じて塩を添加

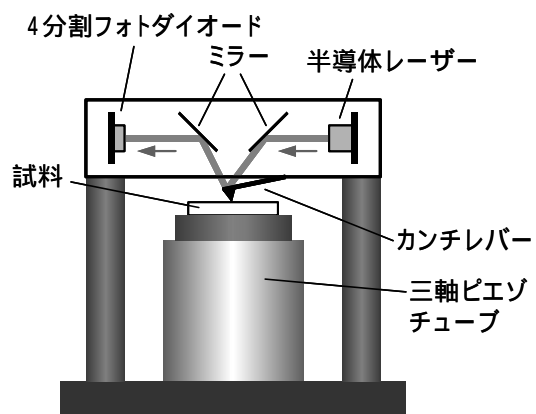


図 4—5 原子間力顕微鏡の基本構成

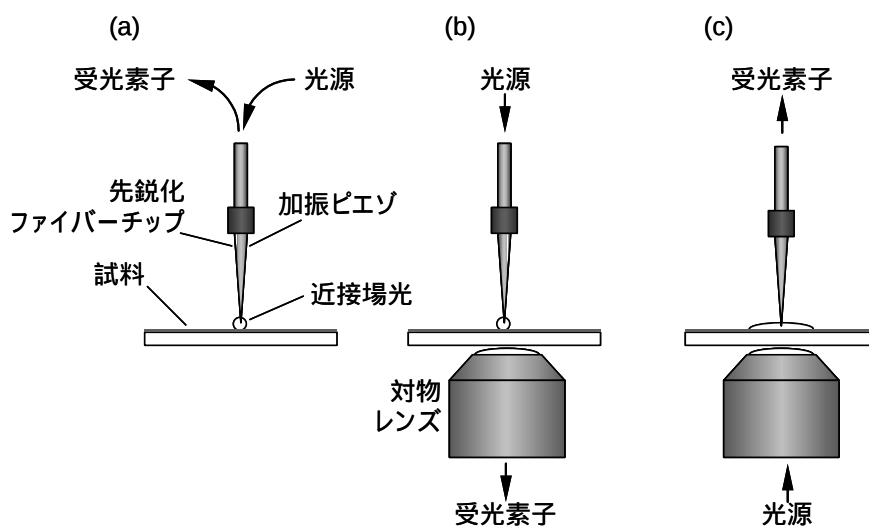


図 4—6 近接場光学顕微鏡の原理図：(a)イルミネーション・コレクションモード、(b)イルミネーションモード、(c)コレクションモード

した。アラキンを混合した場合には、塩化カドミウムおよび炭酸水素カリウムがそれぞれ 2.5×10^{-4} M および 3.0×10^{-5} M になるようにした。この際の下相水の温度は 20 °C である。また純粋膜の累積においては水温を 5 °C とし、単分子膜の安定化のため必要に応じて 0.1 wt% の塩化ナトリウムを添加した。純粋膜における累積後の安定化のため、表面コーティングも試みた。用いたポリマーは、フッ素系のポリマー（旭ガラス製：サイトップ）で、コーティング時のポリマーの溶媒にもフッ素系アミンを用いている。このフッ素系アミン溶媒に対してスクエアリリウム色素はほとんど溶解しないので、コーティングにより成膜した分子が溶出することは無かった。コーティングはスピコート法を用い、乾燥後の膜厚が 20 nm になるように濃度・回転数を調整した。

スクエアリリウム色素 J-会合体スピコート膜の作製には、スクエアリリウム色素の 1,2 ジクロロエタン溶液を使用した。溶液の濃度が 1.0 ~ 3.0 wt% の範囲で J-会合体の形成が確認された。回転数としては 1,000 ~ 3,000 rpm を用いた。得られた膜は 100 ~ 300 nm 程度の膜厚で、膜厚の評価には触針式の段差計を使用した。一方、スピコート膜の色素分子密度を把握するためには、面積が既知の膜を溶媒に溶かし出し、吸光度を測定することにより、モル吸光係数から分子密度を計算した。

得られた膜の表面構造観察には AFM および NSOM を使用した。AFM としては Nanoscope を使用し、ナノメートルレベルの段差を画像化した。また、NSOM としては TopoMetrix 社の Aurora を一部改造して用いた。測定系は図 4 - 7 に示すもので、試料の光学的な観察はファイバチップから光を照射し、試料からの蛍光や透過光を対物レンズで集光して受光するイルミネーションモードを用いた。蛍光の観察には光ファイバチップに 680 nm の半導体レーザー光をカップルし、励起光とした。蛍光は 100 倍の油浸対物レンズでコレレートし、780 nm のバンドパスフィルター（半値幅：10 nm）を通してヘッドオン型のフォトマルを用いたフォトンカウンティングにより強度をモニターした。一方、透過像の観測には、光ファイバチップに J-吸収帯に一致する 780 nm の半導体レーザー光をカップルし、受光にはサイドオン型のフォトマルを用い DC モードで透過光強度をモニターした。蛍光に比べて透過光の強度が 2 桁以上大きいためである。

また、顕微鏡観察にはオリンパス IX-70 蛍光顕微鏡を使用した。蛍光にはキセノンランプを分光したものを、透過像の観察にはハロゲンランプの白色光を使用した。受光側には 780 nm のバンドパスフィルター（半値全幅 10 nm）を使用し J-会合体の蛍光ならびに J-吸収帯の吸収のみが観察されるようにした。

一方、累積膜における吸収断面積の評価には、フェムト秒パルスを用いたポンプ・プローブ分光法を適用した。光源にはチタン-サファイヤ再生増幅器（OPA）を用いた光パラメトリック増幅器を光源として使用し、ポンプ光には OPA シグナル光の SHG を、プローブ光には OPA アイドラー光をサファイヤ基板（厚さ 1 mm）に集光することにより発生するフェムト秒白色光を使用した。この測定系での時間分解能は、ポ

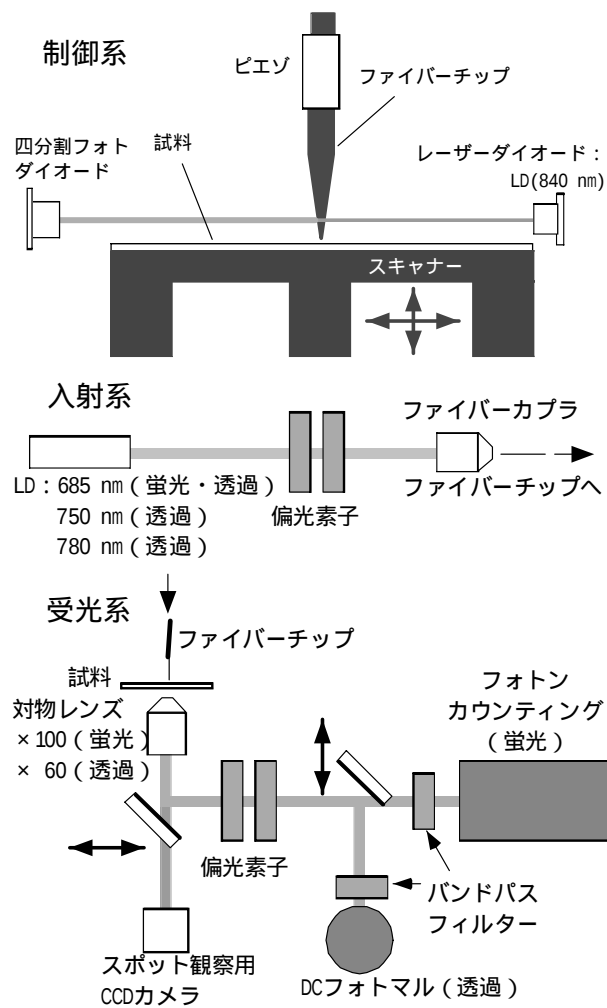


図 4—7 本研究に用いた NSON の構成

ンブ光とプローブ光の相互相関により発生する和周波光により約 200 fs と計測された。これらの計測を通して累積膜の J-会合体膜の観測を行い、水面上単分子膜において形成された理想的な二次元構造膜がどの程度維持した状態で固体薄膜化されているかを評価した。

4 - 3 . 結果および考察

4 - 3 - 1 . Langmuir-Blodgett 法による J-会合体混合膜の累積

J-会合体の LB 膜形成においてまず、色素分子として 4 つのプロピル基を置換した図 4 - 8 の色素分子を用いた。図 4 - 9 に水面上単分子膜の面積-圧力曲線を示す。通常 LB 膜は、水面上単分子膜の面積-圧力曲線において、単分子層構造を維持した崩壊圧前の圧縮状態で累積を行う。この分子に関しても、この一般的な手法を適用した。しかしながら得られた膜では図 4 - 10 に示すように J-会合体の吸収帯に吸収が見られず、溶液に対して多少長波長に吸収がシフトしたブロードなスペクトルを示すものとなった。このことは水面上単分子膜における構造が固体基板上では不安定であり、容易に秩序構造が乱れてしまうことを示している。そこで J-会合体構造の安定化のために、アラキン酸をモル比 1 : 1 で混合した溶液を用い、この水面上単分子膜を累積することにした。混合分子膜の面積-圧力曲線を図 4 - 11 に、また水面上単分子膜の吸収スペクトルを図 4 - 12 示す。面積-圧力曲線には平坦部を挟んで 2 つの立ち上がりがある。一つ目の立ち上がりはその占有面積がスクエアリリウム色素とアラキン酸それぞれの占有面積の平均値 (50 ^2) であることから、それぞれが単分子膜構造をとっている状態である。一方、2 つ目の立ち上がりは、スクエアリリウム色素の占有面積の 3 分の 1 との平均値に近く、混合比率に応じて占有面積が線形に変化することから、スクエアリリウム色素が水面上で 3 層になり、アラキン酸単分子膜中に分布している構造が示唆された (図 4—11)。

LB 法による累積を行うと、1 つ目の立ち上がりでは色素純粋膜と同様に J-会合体を維持しない膜となった。しかし 2 つ目の立ち上がりの表面圧 30 mN/m において累積を行うと、図 4 - 13 に示すように、J-吸収帯に明確な吸収が見られる膜が得られた。また、J-会合体の特徴であるストークスシフトがほとんど無い強い蛍光も確認された。この条件での累積は、基板の引き上げ・引き下げ両方向での累積が可能で繰り返して安定に分子層を積み重ねることができた。さらにアラキン酸の対イオンとしてカドミウムを混入した膜では、X-線回折法により積層方向の周期構造が 55.6 と観測され、アラキン酸カドミウムの交互単分子累積膜が色素 J-会合体を含んだ形で累積されていることが確認された。

次に、累積された混合単分子膜を NSOM により構造観察し、果たして色素分子 : 3 分子層、アラキン酸分子 : 1 分子層の構造を有しているのかを評価した。観察には積層による複雑さを回避するため、ガラス基板上に 1 回水面膜を引き上げ方向で積ん

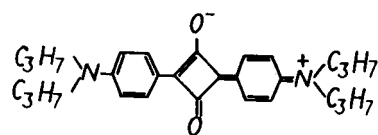


図 4—8 4つのプロピル基を置換したスクエアリリウム色素

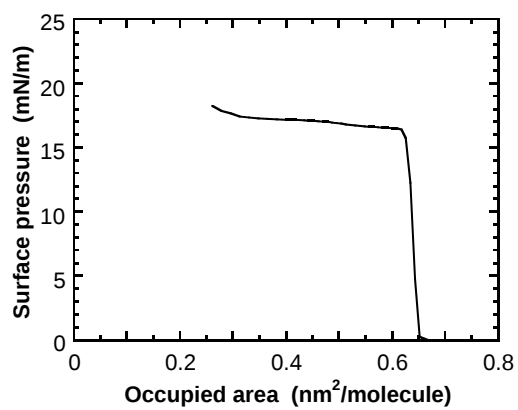


図 4—9 色素純粋膜の面積-圧力曲

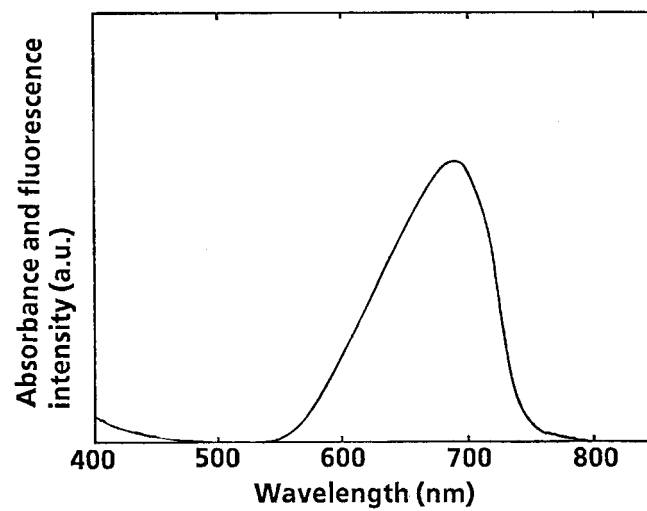


図 4—1 0 色素純粋膜による LB 膜の吸収スペクトル

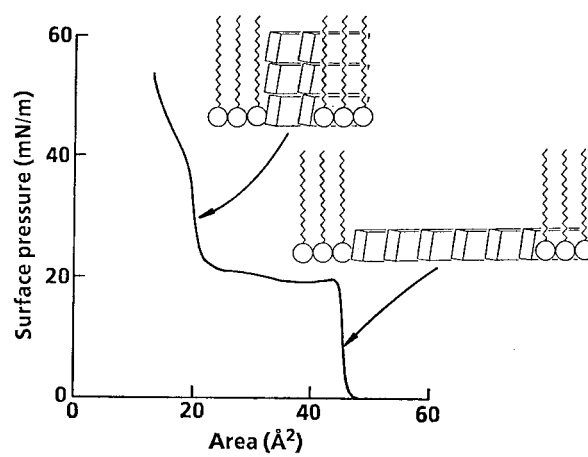


図 4—1 1 アラキン酸との混合単分子膜の面積-圧力曲線と予測される膜構造

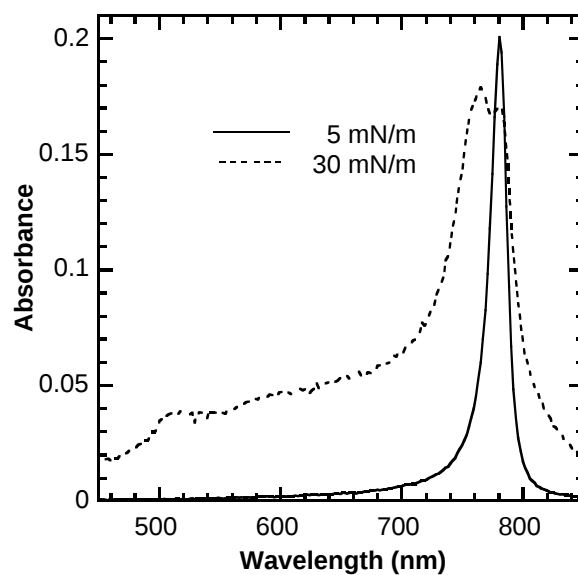


図 4—1 2 アラキン酸との混合水面上単分子膜の吸収スペクトル

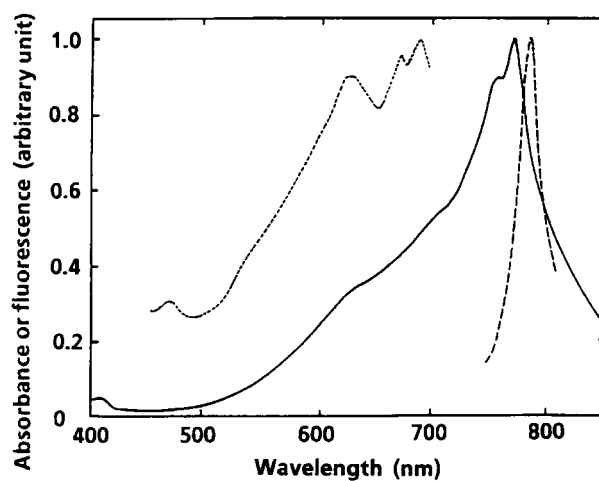


図 4—1 3 アラキン酸との混合 LB 膜 (30 mN/m にて累積) の吸収スペクトル (実線) および蛍光励起 (点線)・発光 (破線) スペクトル

だ膜を使用した。J-会合体の光学的な分布を調べるため NSOM では蛍光像を観察した。図 4 - 1 4 が NSOM によって得られた凹凸像と蛍光像である。蛍光像から明らかなように、膜内では蛍光を発する領域と蛍光を発しない領域がある。蛍光を発していない領域は、凹凸像においても平滑で、この領域がアラキン酸の単分子膜でできているものと考えられる。一方蛍光を発する領域は、凹凸が激しく（数 nm）盛り上がっている部分ほど蛍光が強い。水面上単分子膜で考察されたような 3 分子層構造ではなく、J-会合体が三次元的に不均質に積み重なった構造になっていることが分かった。このような三次元的な構造が果たして水面上で既にできていたのか、累積後に形成されたのかは不明であるが、水面上単分子膜の理想的な構造とはかなり異なっており、J-会合体の吸収帯にいくつも肩があり、半値幅も大きいことはこの不均質構造に起因しているものと考察される。

4 - 3 - 2 . Langmuir-Blodgett 法による J-会合体純粋膜の累積

アラキン酸との混合膜においては J-会合体の累積は可能であったものの、水面上単分子膜の理想的な構造を固体基板上に移すことができなかった。しかし通常の単分子膜状態で基板上に積むと、J-会合体の構造を維持しない。したがって J-会合体の構造を維持した膜を固体化するためには、水面上において過剰に圧縮することが必要であることが示唆される。しかし前節で用いた 4 つのプロピル基を置換したスクエアリリウム色素は、水面上単分子膜で過剰に圧縮すると図 4 - 1 5 に示すように、いくつかの J-吸収帯に分かれた吸収スペクトルを与える。この吸収スペクトルが構造的な乱れに起因するものだとすると、多少崩壊圧を超えて圧縮しても吸収スペクトルの乱れが少ない分子を用いればかなり構造を維持した膜の累積が可能であるはずである。水面上で J-会合体を形成する分子の中では図 4 - 1 6 に示した 4 つのプロピル基と 2 つのメチル基を置換した分子が最も吸収スペクトルの乱れが小さい。水面上単分子膜の面積-圧力曲線と吸収スペクトルを、それぞれ図 4 - 1 7 および図 4 - 1 8 に示す。単分子膜崩壊後も多少ピークが短波長化するものの、ほぼ単一の吸収帯を維持することが分かった。また、崩壊圧も 24 mN/m と比較的高く、累積に適している。

さらにこの分子でも、J-会合体の二次元構造が水面上で形成されているのかを確認するため、水面上単分子膜を顕微鏡により観察した。観察は、無偏光および 2 つの直交する偏光で行った。J-会合体の存在する領域が暗くなるはずである。図 4 - 1 9 に示すように無偏光では J-会合体のドメインが同様に暗く見える。明るく見える領域は単分子膜の隙間と考えられ、顕微鏡観察時に単分子膜を何ら圧縮していないことにも起因する。一方偏光による透過像では各ドメインの J-会合体吸収における遷移モーメントの方向に依存して異なる明るさに観測される。また、直交する偏光による像のコントラストが反転していることが、J-会合体ドメインにおける遷移モーメントの一軸性を強く示唆している。

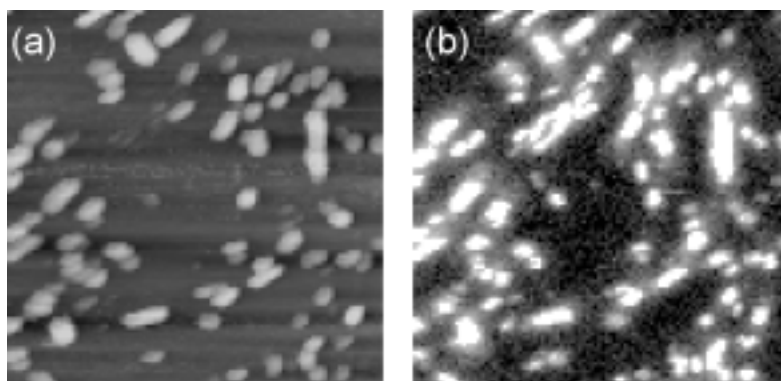


図 4—1 4 NSOM による混合 LB 膜の凹凸像(a)と蛍光像(b)。画像は 10 μm 角。

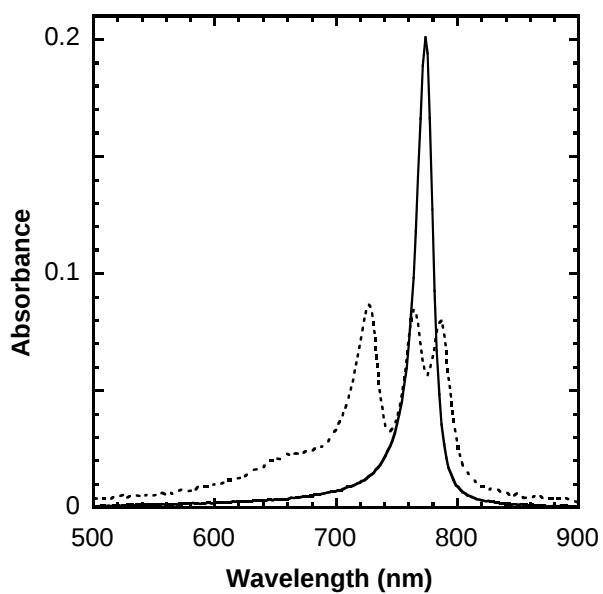


図 4—1 5 4つのプロピル基を置換したスクエアリリウム色素水面上単分子膜の吸収スペクトル。実線は低圧状態、点線は過剰に圧縮した状態。

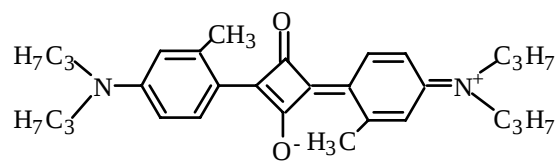


図4—16 4つのプロピル基と2つのメチル基を置換したスクエアリリウム色素 (SQ33mM)

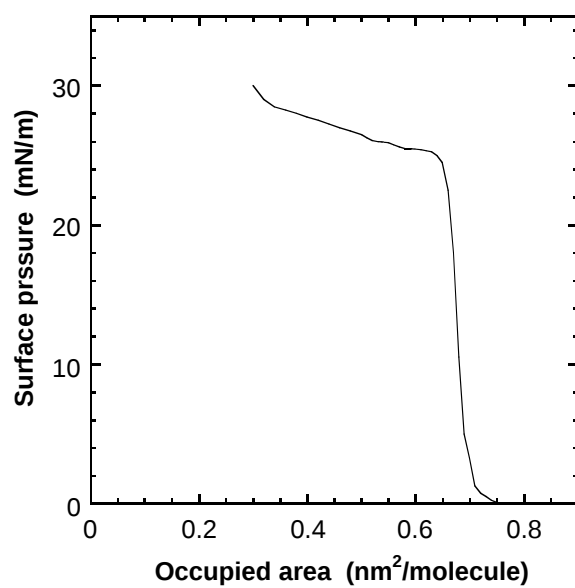


図4—17 SQ33mM 色素水面上単分子膜の面積-圧力曲線

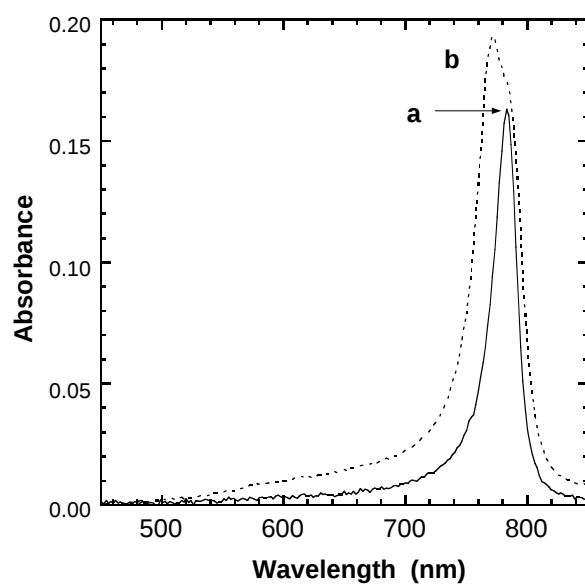


図 4—18 SQ33mM 水面上単分子膜の吸収スペクトル。
a：単分子膜状態、b：単分子膜崩壊後（過剰圧縮）。

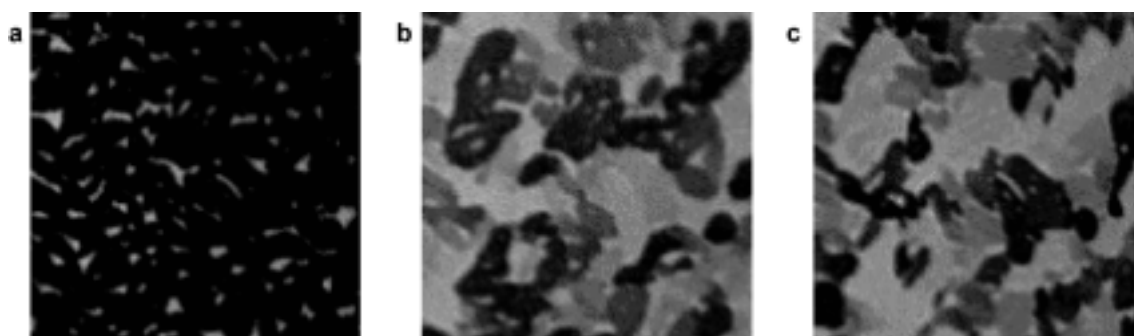


図 4—19 SQ33mM 水面上単分子膜の透過顕微鏡像（スケール 100 μm 角）。a：無偏光、b：水平偏光、c：垂直偏光。

この水面上単分子膜を崩壊圧前（表面圧 20 mN/m にて定圧制御）と崩壊圧後（占有面積 60 ^2 から定速度圧縮）の 2 条件で基板上に移し取ったところ図 4 - 20 の吸収スペクトルを示す膜が得られた。多少スペクトルの乱れはあるものの明らかに崩壊圧後に累積した膜は J-会合体が維持されている。しかしこの J-会合体を維持した膜は安定性が低く図 4 - 21 に示すように累積後速やかに吸収が小さくなる。観測された 2 時間経過後の膜構造がどのようなになっているのかを調べるため、NSOM により観察した。今回は J-会合体の分布を知るため、透過像を凹凸像と同時に観測した。得られた NSOM 像を図 4 - 22 に示す。凹凸像では 20 nm 程度の高さを有する粒状の物が観察される。一方透過像では、この粒状の部分の透過率が低く、J-会合体がここに集中していることが分かる。吸収スペクトルの経時変化と合わせて考えると、一旦二次元状に形成された膜が凝集して三次元の粒状構造に変化したものと考えられる。すなわち、三次元的な凝集によりガラス基板上の透明領域の比率が増え、膜の吸収スペクトルが減少したものと判断できる。このような凝集の要因として以下の 2 つが考えられる。

- 水面上に比べてガラスの表面張力が小さいこと
- 膜上には累積直後から水の吸着が進行すること

水面上単分子膜では、色素分子は空気と水に挟まれておりその界面張力は室温で 70 mN/m を越える。一方ガラス上の分子膜は、その表面に水が吸着してしまうとほとんど界面張力が働かなくなってしまう、分子が容易に移動できる力が働く可能性がある。

そこで、水の吸着を阻止し、ガラスとの界面張力を維持する方法としてフッ素系のポリマーで累積直後の膜表面を覆うことを試みた。表面コーティングにはスピンコート法を用い、コーティング層の厚さは AFM 観察から 20 nm 程度であることを確認した。定速度圧縮で得られた単層膜のコーティング前後の吸収スペクトルを図 4 - 23 に示す。表面コーティングにより構造を維持するだけでなく、固体基板上で水面膜に等しい長波長の単一吸収帯を回復することができた。一旦基板上に累積した膜が、サイトップでコーティングすることによる界面張力で引き伸ばされ、単分子構造を回復した可能性がある。また、コーティングした LB 膜は、図 4 - 21 で示した場合とは異なり、一週間経過してもほとんど吸収の変化がなかった。コーティング後の LB 膜を NSOM で観察すると、図 4 - 24 に示す凹凸像ならびに偏光透過像が得られた。コーティングにより多少の平滑化はあるにしても膜厚は高々 20 nm ということを考えると、三次元構造のないほとんどフラットな二次元膜が形成されているものと見える。また偏光透過像では直交する偏光ではコントラストが反転し図 4 - 19 と同様に一軸性の J-会合体ドメイン構造が膜内に存在することが分かった。

サイトップコーティングにより J-会合体の二次元構造を維持した固体膜の形成が達成された。したがって得られた膜はほぼ正確に分子密度が計算され、また光を照射したときにもどの分子も同様に光と相互作用すると判断される。したがって水面上単分子膜と同様に吸収飽和から求められる吸収断面積と分子の占有面積の比較が意味を

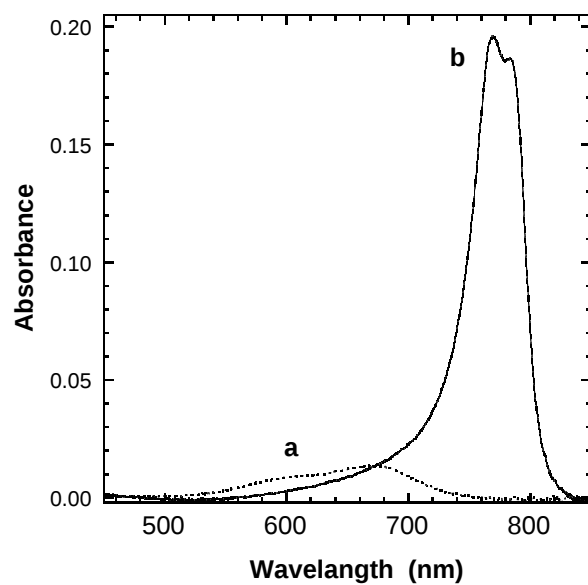


図 4—2 0 SQ33mM 累積膜の吸収スペクトル。a：崩壊圧前、
b：崩壊圧後。

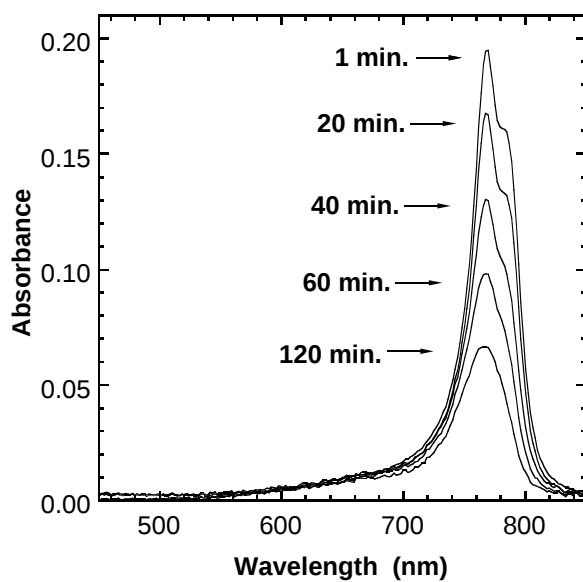


図 4—2 1 SQ33mM LB 膜の累積後の吸収スペクトル変化。

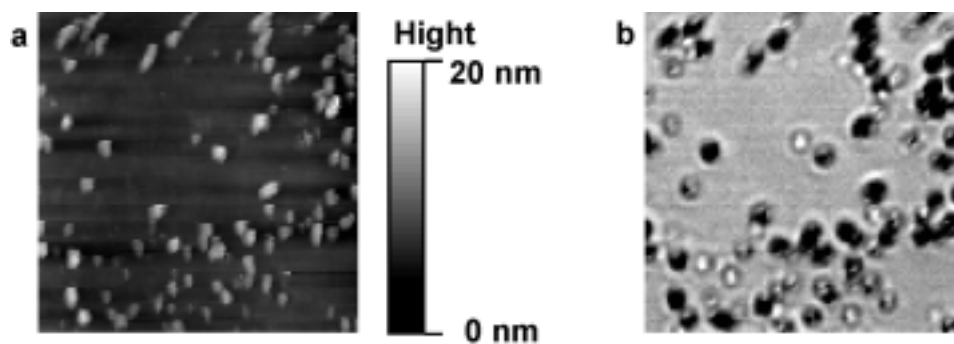


図4—2 2 SQ33mM LB 膜の NSOM 像。a:凹凸像、b:透過像(780 nm)、スケール 10 μm 角。

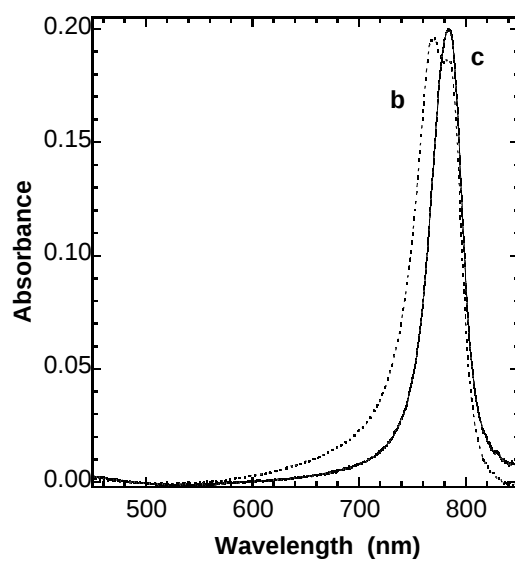


図2—2 3 表面コーティングによる SQ33mM LB 膜の吸収スペクトル変化。b : コーティング前、c : コーティング後

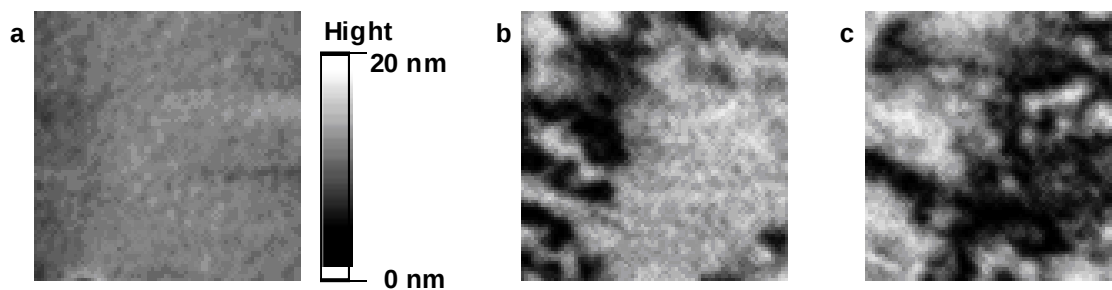


図4—24 サイトップコーティングした SQ33mM LB 膜の NSOM 像。a：凹凸像、b：透過像（垂直偏光）、c：透過像（水平偏光）。スケール 8 μm 角。

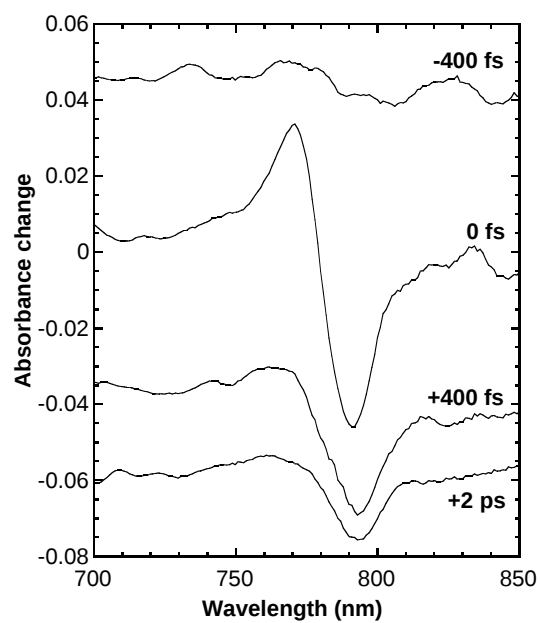


図4—25 SQ33mM LB 膜のポンプ・プローブ測定による過渡吸収スペクトル。

なし、コヒーレントに励起される分子数を検討することが可能である。そこでポンプ・プローブ法による吸収飽和をこの LB 膜について検討した¹⁴⁾。共鳴波長である 780 nm のポンプ光 (パルス当たりの照射エネルギー密度: $3 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) を照射したときの過渡吸収スペクトルを図 4 - 25 に示す。ポンプ光が照射された時間原点において水面上単分子膜と同様分散型の吸収スペクトル変化が観測された。また、この吸収変化はピコ秒レベルの時間範囲で速やかに回復した。さらに最も吸収変化が大きい 790 nm における時間変化をプロットしたところ図 4 - 26 を得た。2 つの指数関数によるフィティングでは半減時間 200 fs と 14 ps の時定数で回復することが分かった。次に吸収飽和の大きさと吸光度変化の関係をプロットしたところ図 4 - 27 のように $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 以上のポンプ光エネルギーで吸収変化がほとんど飽和し、その値は 0.06 であった。飽和値の半分を与える照射エネルギーの倍の値を飽和エネルギーとして計算すると $3.4 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ が得られる。一方、J-会合体の励起されている成分は J-会合体のバンド幅とポンプ光のバンド幅の比 15/35 になり、膜が実際に吸収したエネルギーは、ポンプ光のスペクトルと膜の吸収スペクトルとの重なり積分により求められ、係数として 0.34 がかかる。これらの係数を用いて膜が受け取ったフォトン密度を計算すると $1.05 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ になり吸収断面積は $9.5 \text{ nm}^2/\text{photon}$ になる。一方 LB 膜内の色素分子の密度は面積-圧力曲線から $0.69 \text{ nm}^2/\text{molecule}$ である。吸収断面積と分子の占有面積の比は約 14 になり、この LB 膜内の J-会合体でも十分子を越える範囲でのコヒーレントな励起状態が形成されていることが確認できた。多少過剰に圧縮していることから、分子密度がもう少し大きいことも考えられるが、そのことはコヒーレントな分子数を増やす方向に働く。水面上単分子膜に比べると多少コヒーレント範囲が小さいのは、もともと分子の違いにより水面上単分子膜の J-吸収体のバンド幅が大きかったことや、NSOM で見られるように構造的な乱れがあることによるものと考察される。

J-会合体が固体薄膜化しこのように超高速応答を示すことは、J-会合体膜の用途として高速の光情報変換への応用の可能性が期待される。吸収飽和に必要なエネルギーも小さいので高効率という点でも J-会合体は有効に作用する。しかしながらこのような単分子膜では、安定性や光学濃度の点で実用性が高くない。例えば吸収変化による透過光量変化を考えると、吸光度 0.2 から 0.14 の変化 (差分 0.06) は、透過率にすると 63% から 72% の変化になり信号のオン/オフ比という点では物足りない。より安定で厚い膜を作る手法が必要である。

4 - 3 - 3 . J-会合体スピコート膜の作製

より簡便にかつ LB 膜に対して比較的厚い J-会合体固体膜を得るために、スピコート法による膜について検討した。水面上単分子膜において J-会合体形成が確認されたスクエアリリウム色素溶液をガラス基板上に滴下して形成されるスピコート膜の吸収スペクトルを網羅的に調べた。その中で 4 つのブチル基を置換したスクエア

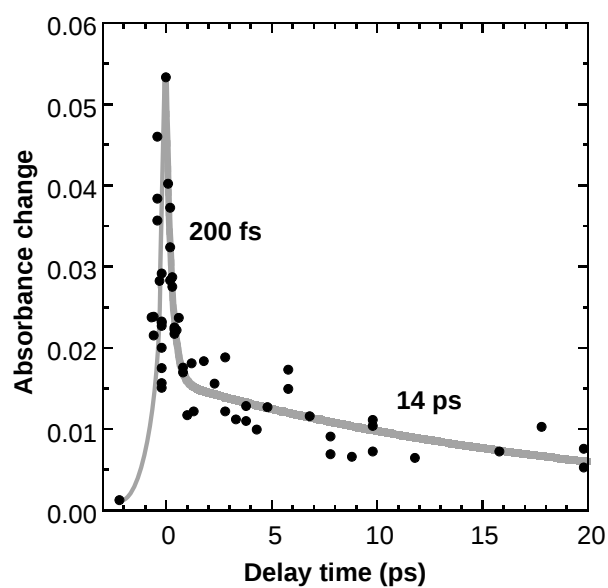


図 4—2 6 SQ33mM LB 膜の 790 nm おける吸収飽和の時間変化。

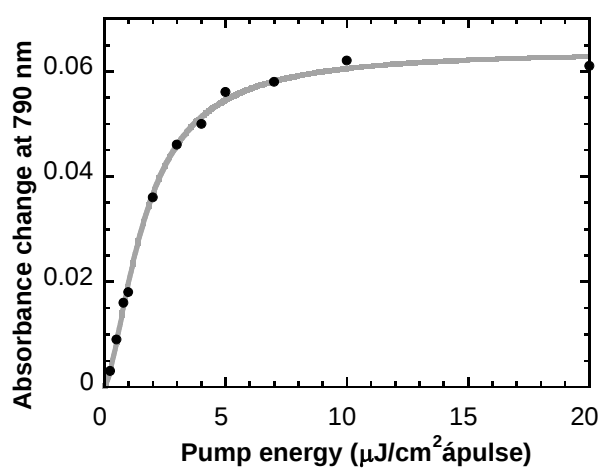


図 4—2 7 SQ33mM LB 膜における吸収飽和の励起エネルギー依存性

リリウム色素 (図 4 - 2 8) が J-会合体膜を与えることが分かった。膜作製にはこの分子の 1,2-ジクロロエタン溶液 (濃度 1wt%) を用い、通常の平面回転式のスピンコーターを用いた。得られた膜の吸収スペクトルを図 4 - 2 9 に示す。J-会合体の吸収は 770 nm にあり、蛍光もほぼ同じ波長に観測された。残念ながら J-吸収帯以外の波長領域でも吸収が大きく様々な会合状態が混在している可能性がある。また、触針式の段差計により測定したところ膜厚 100 nm を得た。J-会合体の構造は理想的でないにしても、簡便に光学濃度 1.0 を越える厚膜を形成することができたことは、J-会合体固体膜の実用性を考える上では重要な前進である。ちなみに、同様なフェムト秒ポンプ・プローブ分光法により、吸収断面積を計算し、膜内の色素分子密度から、励起子の比局在範囲を計算すると、4 分子という計算結果を得た。

得られたスピンコート膜も水面上単分子膜や LB 膜と同じように、J-会合体のドメイン構造を有しているものと考えられる。しかし、NSOM で光学像を得るには膜が厚すぎて、膜厚方向で多くのドメインを重ね合わせた像になってしまう。このため、スピンコート膜に関しては AFM による表面構造観察のみを行った。図 4 - 3 0 が得られた表面凹凸像である。数十 nm レベルの粒状のものが一面に観測され、表面凹凸の大きさも同じオーダーである。スピンコート膜内の J-会合体は三次元的な構造を有していることが分かった。吸収スペクトルで複数のピークや肩が見られるのは、そのドメイン構造の三次元的な複雑さによるものと考えられる。また、非局在分子数が小さいのも、この多少不均質な構造に由来するものと考えられる。また、スピンコート膜の安定性は非常に高い。実際に暗所保存では 1 年間経ってもほとんど吸収変化は認められない。さらに、加熱加速試験による吸収変化を計測し安定性の評価を行った。その結果、J-会合体の分解 (吸収減少) の活性化エネルギーは 1.22 eV と計算され、室温では 10 年以上の保持性があることを確認した。膜厚が厚いことにより、もともと安定性の高いスクエアリリウム色素 J-会合体がさらに安定化していることが分かった。光学特性を利用する用途では、このスピンコート膜の安定性が大きく寄与することが期待される。

4 - 4 . 結言

LB 法ならびにスピンコート法でスクエアリリウム色素 J-会合体固体膜の形成に成功した。基本的に水面上単分子膜において J-会合体を形成する分子は、少なからず固体膜においても J-会合体を形成する能力を保持していることが確認された。また、それぞれの膜に関して作製法、構造・光学特性評価結果を述べた。特に LB 膜においては、NSOM による観察が立体構造および光学構造を同時に観測できるという点で非常に有効であった。さらに、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法により、J-会合体の特徴である励起子の分子間での非局在性を確認することができ、構造の秩序性と機能の関係を考察することができた。特に水面上単分子膜の高秩序構造の維持が、基本性能に大きく寄与することが確かめられた。

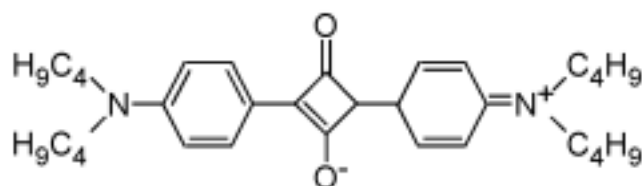


図 4—2 8 4つのブチル基を置換したスクエアリリウム色素 (SQ44)。

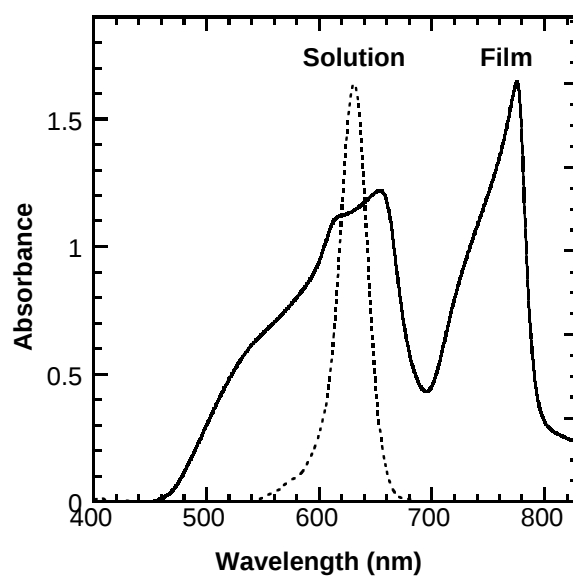


図 4—2 9 SQ44 スピンコート膜の吸収スペクトル (実線)。点線は同色素溶液の吸収スペクトル。

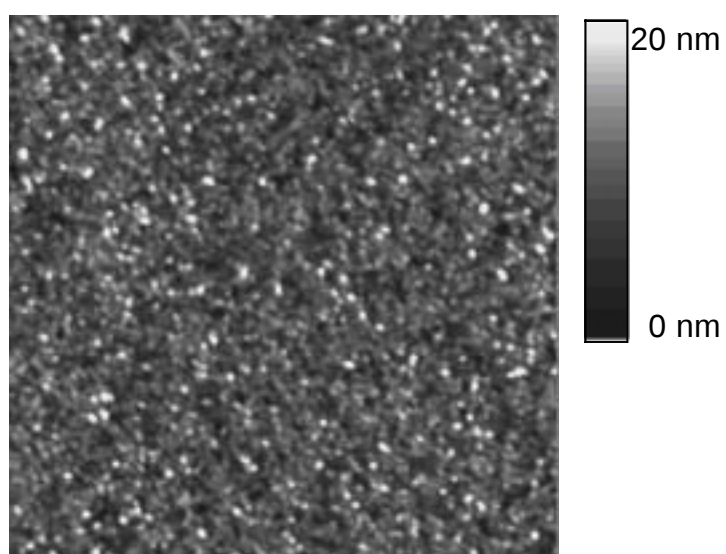


図 4—3 0 SQ44 スピンコート膜の AFM 像 (スケール 10 μm 角)。

アラキシン酸と混合した LB 膜においては、かなり構造的な乱れはあるものの、nm レベルの超薄膜を任意にかつ安定に積層することが可能である。また、コーティングも施されていないことから、表面吸着などを用いた化学情報変換機能を発現する膜として適当である。化学情報変換に関しては次の第 5 章で詳しく述べる。一方、サイトップによりコーティングした膜では、水面上単分子膜の理想的な二次元構造を維持した固体膜を得ることができた。また、水面上単分子膜の二次元構造維持には基板上という場での界面張力が重要であることが分かった。得られた単一吸収体の LB 膜では J-会合体のコヒーレントな励起状態も確認することができ、基礎的な物性評価に適している。特に NSOM で単一ドメインを観測できることから、J-会合体のドメイン内での励起状態の空間的なダイナミクスを探る上では非常に観測しやすい試料となり得る。一方、スピncコート法による膜では、非常に簡便に 100 nm レベルの光学濃度の高い J-会合体膜を大面積で得ることができ、その厚さの点からも安定性に優れている。この膜は大面積にかつ比較的光学濃度を大きく作ることができるので、非線形な光学効果を利用した、光学的な情報変換への応用に適している。スピncコート法による J-会合体膜の非線形光学特性ならびに光情報変換に関しては第 6 章で詳しく述べる。

いずれの膜においてもそれぞれの優位性と欠点を有しており、用途を考えた上での選択が必要であると考え。その意味で、光学的な計測も交えた構造評価により、各膜の J-会合体の構造的特徴を把握しておくことが、重要な知見となり得る。

参考文献

- 1) K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935).
- 2) K. B. Boldgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- 3) C. Holly and S. Bernstein, *Phys. Rev.* **52**, 525 (1937).
- 4) K. Namba and M. Shinkai, *Chemistry of Functional Dyes*, Proc. Second Int. Symp. Chemistry of Functional Dyes, Kobe, August, 23-28, 1992, ed. Z. Yoshida, Y. Shirota (Mita Press, Tokyo, 1993), Vol. 2, p. 706.
- 5) K. Misawa, H. Ono, K. Minoshima, and T. Kobayshi, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 577 (1993).
- 6) G. DiPaola-Baranyi, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, R. Burt, R. O. Loutfy, and T. I. Martin, *J. Imaging Sci.* **32**, 60 (1988).
- 7) R. O. Loutfy, A. M. Hor, G. DiPaola-Baranyi, and C. K. Hsiao, *J. Imaging Sci.* **29**, 116 (1985).
- 8) M. Hara, H. Sasabe, A. Yamada, and A. F. Garito, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, L306 (1989).
- 9) V. Y. Merritt, *IBM J. Res. Dev.* **22**, 353 (1978).
- 10) G. Bining, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 11) E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, *Science* **251**, 1468 (1991).
- 12) S. Kawata and Y. Inouye, *Ultramicroscopy* **57**, 313 (1995).
- 13) D. A. Higgins and P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **99**, 3 (1995).
- 14) S. Kobayashi and F. Sasaki, *J. Lumi.* **58**, 113 (1994).

第5章：J-会合体からの蛍光を利用した超高感度情報変換

5 - 1 . 緒言

第4章ではスクエアリリウム色素J-会合体の固体薄膜化に成功した。J-会合体固体膜は、J-会合体の特徴を維持し、励起子が分子間で非局在であることを確認した。この特徴を利用した情報変換機能の一つの発現形態として、本章では色素分子の半導性を利用した高感度化学センシングを提案する。J-会合体の優れた機能が如何に発揮されるかを、定量的な評価により確認すると共に、複数の状態変化を同時に計測することによる、新しい形の情報変換について考察する。

有機分子の電子状態は他の分子との相互作用により変化する。特に色素分子など π 電子系を有する有機半導体分子は雰囲気ガスの影響を強く受ける。例えばベータカロチン結晶粉末の電気伝導度が雰囲気酸素に依存して上昇することが調べられている¹⁾。このような有機分子の電気伝導度と雰囲気ガスの関係は、色素分子の半導体特性の層別にも用いられている。一般的に、酸素濃度に依存して電気伝導度が上昇する分子はp-型の半導体として機能しホール輸送性が高く、逆に水素雰囲気下で伝導度が上昇するものはn型の半導体として電子伝導性が高い²⁾。したがって、色素分子膜のガス吸着に伴う電気伝導度変化を計測することにより、雰囲気中のガス濃度を調べることが可能であり、化学情報変換機能を発揮させることができる。定岡らはフタロシアニン膜の電気伝導性変化を用いたガスセンサを提案し、 NO_2 、 NO 、 SO_2 や O_2 に対する導電性変化の濃度依存性を評価した³⁾。変化の大きさはガス分子の電子吸引性に依存し、ガス吸着に伴うホールの濃度の上昇が導電性上昇に寄与していると結論付けた。一方Bakerらは⁴⁾フタロシアニンLB膜上に櫛型電極を蒸着したガスセンサを試作し、 NO_2 濃度10～120 ppmの範囲で導電性変化を計測した。LB膜を用いると高感度で高速なガスセンシングが可能であることを示した。LB膜が非常に薄くさらに分子配列の規則性が高いことが、ガスの浸透が早く完了させ、さらにガス分子の吸脱着の可逆性を向上させている。電気伝導度を利用した化学情報変換としてのガスセンサは他にも多く研究されており、分子膜の表面モルホロジーと感度の関係なども議論されている⁵⁻⁹⁾。

一方、ガス吸着に伴う色素分子の電子状態変化は電気特性だけではなく、光学特性にも現れる。オプトロードは色素分子膜を光ファイバーに塗布しガスセンシングを行うものであり、特定(吸収)波長での透過率変化¹⁰⁻¹²⁾や蛍光強度変化¹³⁾を利用したものが提案されている。一般に、透過や反射率変化を用いる場合は、基底状態における電荷が変化した分子の比率に応じた出力となるため感度が低い。蛍光などの発光の消光を利用する場合には、発光そのものがゼロバックグラウンドの信号であり、分子間のエネルギー移動が関与するためわずかなガス分子の吸着でも大きな強度変化が得られることから高感度情報変換が期待できる。LB膜など超薄膜を用いた光学的な化学センシングも検討されている。相澤らはペリレンやアントラセンLB膜からの蛍光消光パターン

から各種アミノ酸の認識の可能性を示している¹⁴⁾。また、ガスセンサとしては Beswick らが Pd-ポルフィリン LB 膜の燐光強度を利用し 1,000 ~ 12,000 ppm の酸素濃度範囲で可逆的な酸素センシングができることを示した¹⁵⁾。

膜における分子の電子状態変化ではないが、ガス分子の膜への吸着を直接計測する有力な方法もある。水晶振動子や表面弾性波素子 (SAW デバイス) のような結晶の圧電性を利用した素子は、表面に吸着物があるとその質量に応じて共振周波数が変化する。この作用は例えば真空蒸着装置の膜厚計にも用いられている。蒸発源から基板と同等の距離に水晶振動子に対峙させる。水晶振動子の発信周波数は、水晶振動子表面に形成される蒸着膜の質量 (すなわち膜厚) に依存して減少するので一般的に レベルの電氣的膜厚計測が可能になる。また、岡畑らは 9 MHz の水晶振動子を基板として LB 膜を形成させ、単分子膜累積さらには乾燥の過程をその場観察できることを示している¹⁶⁾。このように微小質量変化を計測できる圧電性素子は、その表面に形成した分子膜へのガス分子吸着を計測することにも利用できる。Horcroft らはシリコンフタロシアニン LB 膜を 98.6 MHz の SAW デバイス上に形成した NO₂ ガスセンサを提案している (図 5—1)¹⁷⁾。このセンサでは櫛型電極を電気伝導度と SAW デバイスの弾性波発生源の両方に利用し、2 つの特性からハイブリッドにガス濃度を測定するというユニークな手法を提案している。計測されたガス濃度は 50 ~ 170 ppm の範囲であったが、ガス吸着に伴う周波数変化がガス濃度と LB 膜の層数に比例することから、電氣的な計測では 40 ppb の濃度まで計測可能だとしている。この圧電性結晶を利用したガスセンシングの感度は膜のガス吸着性と共振周波数に依存し、共振周波数が高い素子を利用するほど光感度化できる。Rapp らは 600 MHz の SAW デバイスと鉄フタロシアニンをうい ppb レベルのガスセンシングの可能性を示している¹⁸⁾。しかしながら、共振周波数が高くなるほど配線や電気回路の性能が問題になり電気系の負担も大きくなる。

有機分子薄膜、LB 膜を中心として化学情報変換としてのガスセンシングについて述べたが、分子膜が高秩序で非常に薄い LB 膜はガス吸着の可逆性に優れていることが期待される。しかしながら今までの LB 膜では分子膜としての秩序性は議論されているものの、ガスセンシングとしての膜内での分子間相互作用の効果についてはあまり議論されていない。色素分子が J-会合体を形成するときは、分子間で励起状態の非局在化が起こり、例えば銀塩との相互作用において超増感が得られることが知られている¹⁹⁾。²⁰⁾すなわち光励起された色素会合体のエネルギーが高効率で銀塩の還元へとエネルギー移動する。この現象は、蛍光の強度変化 (消光) や過渡応答などを使って多く検討されており、一種の情報増幅効果として捉えることができる。また、LB 膜では複数層の積層構造において、吸収波長の異なる色素および色素素 J-会合体間の層間でのエネルギー移動を蛍光消光により検討した例が報告されている²⁰⁻²²⁾。しかし、化学情報変換としてのガスセンシングとしては、今まで蛍光や燐光などを用いたガスセンシングが提案されているが¹⁵⁾、J-会合体を用いたセンシングは提案されていない。J-会合体の蛍光変

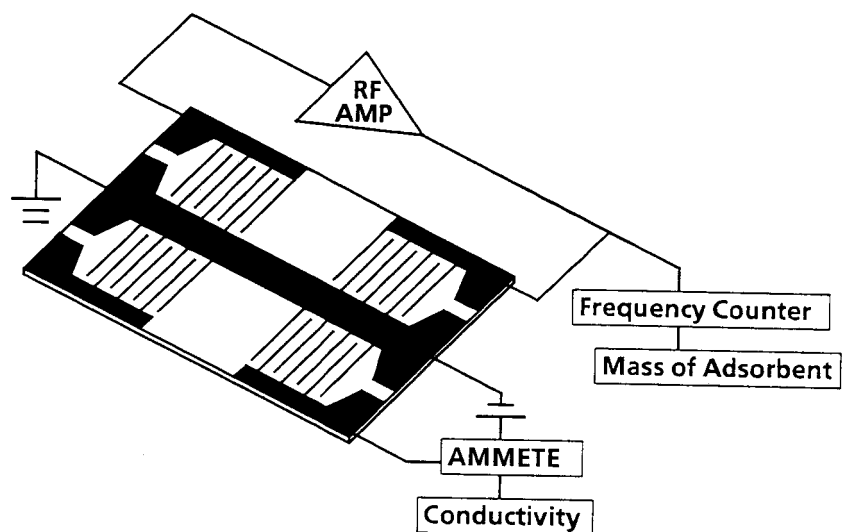


図5—1 吸着質量測定と電気伝導度変化を同時に計測するセンサ

化を用いればさらに高度な情報変換が達成される可能性がある。そこでスクエアリリウム色素 J-会合体 LB 膜からの蛍光を用いたガスセンシングを試みた。すなわち、先に述べた、電気・光・重量という三種類の出力形態において、J-会合体の機能を利用するという点では、電氣的な計測よりむしろ、J-会合体の光学的な特徴を利用することが有利なはずである。したがって、J-会合体に特徴的な蛍光あるいは吸収を利用することが、化学情報変換として機能発現に結びつくと考えた。さらに、質量計測は、いかなる材料でも利用できると共に、同時測定が高い信頼性に寄与することが明らかである。本章ではまず、スクエアリリウム色素 J-会合体 LB 膜から発生する強い蛍光が NO₂ ガスの存在下で可逆的に消光することを利用した光ガスセンサについて述べる。次に、水晶振動子上に LB 膜を形成し蛍光強度と同時に吸着ガスの質量計測を行い、蛍光消光と吸着分子数の関係から J-会合体の励起エネルギーの移動範囲について定量的に評価した結果について述べる。さらに、性質の異なる色素分子を同じように水晶振動子上に形成し、蛍光消光のメカニズムを明らかにするとともに、ガス種の識別の可能性について述べ、最後に J-会合体の応用形態の一つとしての化学情報変換について考察する。

5 - 2 . 実験

ガスセンサ用の膜として用いたのは J-会合体を含むスクエアリリウム色素アラキン酸の混合膜である。図 5—2 に示す、4 つのプロピル基を置換したスクエアリリウム色素 (SQ33) とアラキン酸のモル比 1 : 1 のクロロホルム溶液を、純水あるいは塩化カドミウム 2.5×10^{-4} M 炭酸水素カリウム 3.0×10^{-5} M を含む純水を下相水として展開し色素混合単分子膜を得た。この単分子膜を表面圧 30 mN/m の 下で累積したところ、基板の上下いずれの方向でも累積される、Y 型の LB 膜が形成された²⁴⁻²⁵⁾。得られた膜の吸収スペクトルならびに蛍光励起・発光スペクトルを図 5—3 に示す。J-会合体の吸収帯 (J-バンド) は約 780 nm にピークが観察され、蛍光発光のピーク波長もほとんど同じ波長であった。J-会合体の特徴であるストークスシフトのほとんどない蛍光発光が観察された。また、蛍光励起スペクトルは、600 nm から長波長で効率の増大が観察され、ほぼ吸収スペクトルに一致した。残念ながらストークスシフトが小さいためにピークを明確に観察することは困難であった。LB 膜累積時の下相水への塩の添加は、得られた LB 膜の吸収スペクトルに対し影響がほとんどなかった。しかし質量測定を同時に行う場合には、塩の有無によるガス吸着量の違いが顕著で、アラキン酸カドミウム塩へのガス吸着が色素への吸着と比較して無視できなくなるため、質量測定を併用する場合には塩の添加のないものを使用した。

LB 膜としてはガラス基板の上に 3 層累積したものを使用した。この LB 膜を石英窓を有するテフロン製の反応槽内に置き、外部で蛍光強度をモニターしながら、NO₂ ガスに接触させた。蛍光の励起には He-Ne レーザー (633 nm、2 mW) および半導体レーザー (750 nm、3 mW) を使用し、照射スポット径は約 2 mm とした。蛍光の観察には、

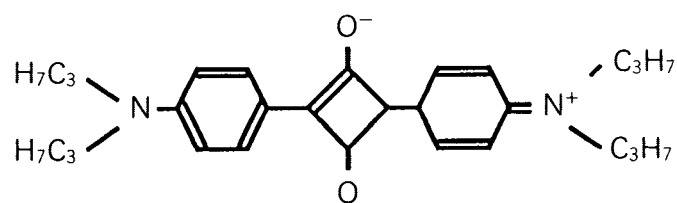


図 5 — 2 スクエアリリウム色素

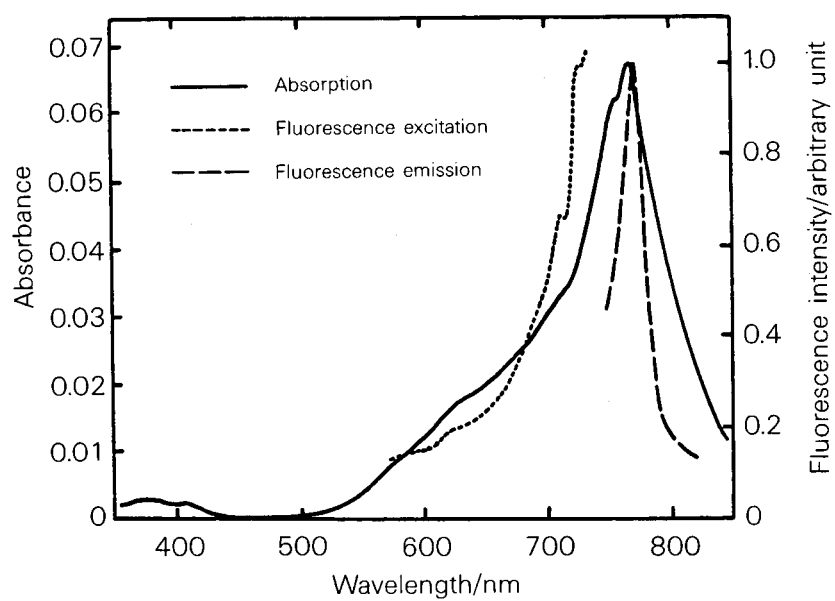


図 5 — 3 SQ33LB 膜の吸収および蛍光スペクトル

バンドル型光ファイバーを結合した分光マルチチャンネルフォトダイオード (MCPD-100) を使用し、強度とスペクトルを観察した。これらの光学特性は反応槽に設けた石英窓を通して外部から行った。NO₂ ガスは純空気ガスと混合することにより濃度調整を行い、その濃度はオゾンを利用した化学発光式 NO₂ ガス濃度測定器 (CLM-500) により検量した。試料ガスの流速は 21 l/min で、NO₂ ガスとの接触後は、ロータリーポンプで吸引することにより NO₂ を除いた。

一方、蛍光強度変化と共にガス吸着量を同時測定する方式では、水晶振動子上に同じ (カドミウムを含まない) LB 膜を 3 層累積したものを使用した。水晶振動子としては、昭和クリスタル製の AT カット 10 MHz のものを使用した。また NO₂ ガス吸着による金属電極の酸化を避けるため、電極は通常の銀ではなく金を利用したものを供給していただいた。計算上得られる、水晶振動子の 1 Hz シフトあたりの吸着面密度は 2.21×10^{-9} g/cm² であった。ちなみに水晶振動子上にスクエアリリウム色素 (SQ33) とアラキンの混合 LB 膜を累積するときには、1 層累積あたりの周波数シフトを測定したところ 240 ± 10 Hz であった。LB 膜単層の面密度は $5.30 \pm 0.2 \times 10^{-7}$ g/cm² となる。この値は水面上単分子膜における面積 - 圧力曲線から計算される分子密度に分子量を掛けたものにほぼ一致した。

J-会合体を含むスクエアリリウム色素とアラキン酸混合 LB 膜を累積した水晶振動子は図 5—4 に示すような反応槽に置いた。水晶振動子の電極は外部に取り出して発振回路 (USI System) に接続した。発振周波数の測定には周波数カウンター HP-5334B (ヒューレット・パカード) を使用し 0.1 Hz の精度で 1 秒ごとに計測した。水晶振動子上の LB 膜からの蛍光は、He-Ne レーザーを励起光源とし MCPD-100 を受光器として石英窓を通して行った。蛍光の励起スポットは、水晶振動子の電極部分を避け周辺部を利用した。発振周波数に励起による熱の影響を避けるためである。NO₂ ガスならびに次節で用いた他のガスの発生源として、ガス封入テフロンチューブを用いたガスパーミエーター PD-IB を使用し、希釈ガスとして純空気ガスを使用した。また、ガス接触前後には純空気ガスのみを流した。さらにガス濃度・流量の安定と、反応槽のデッドボリュームをなるべく小さくするために、図中に示すように 2 つの四方コックを組み合わせたガス配管を行った。ガス流量は 2 l/min でコック以降の容積における入れ替え時間は約 1 秒であった。

また、J-会合体の特徴を把握するために比較対照として 2 つのプロピル基と 2 つのブチル基を置換した SQ36 (図 5—5) のアラキン酸との混合膜も使用した。SQ36 膜の吸収および蛍光スペクトルを図 5—6 に示す。この膜では、吸収ピークが 710 nm にあり、単量体よりは長波長にあるものの SQ33 膜に比べてレッドシフトが小さい。また吸収ピークと蛍光発光ピーク波長の差 (ストークスシフト) が 100 nm 近くあり、J-会合体と比較すると秩序性がかなり低いことが予想される。すなわち、これら 2 種の色素による規則性の異なる会合体膜で、蛍光消光の効率がどのように異なるのかを比較し、

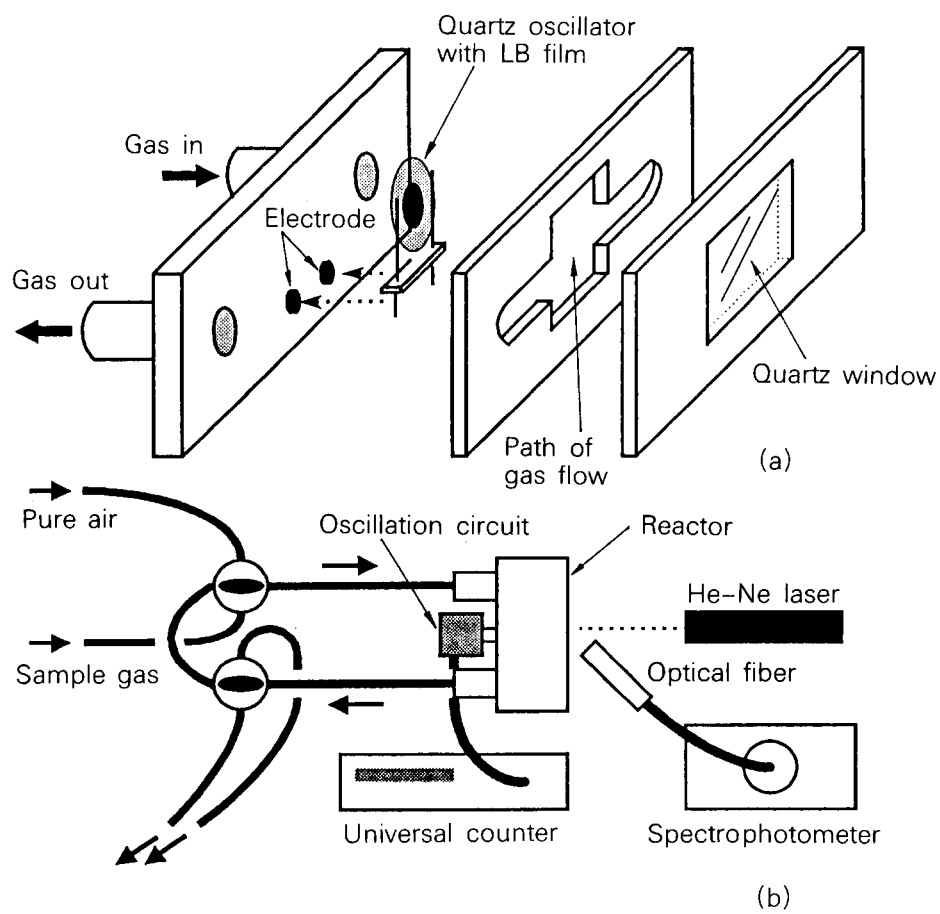


図5—4 水晶振動子を用いたガスセンサにおける反応槽(a)
とガス配管および蛍光・発振周波数計測系(b)

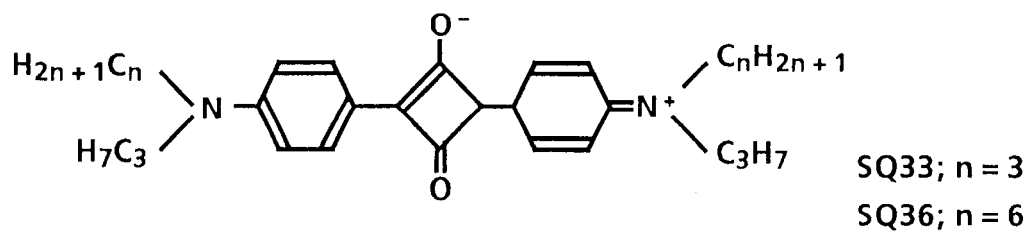


図 5—5 スクエアリリウム色素 SQ33 および SQ36 の化学式

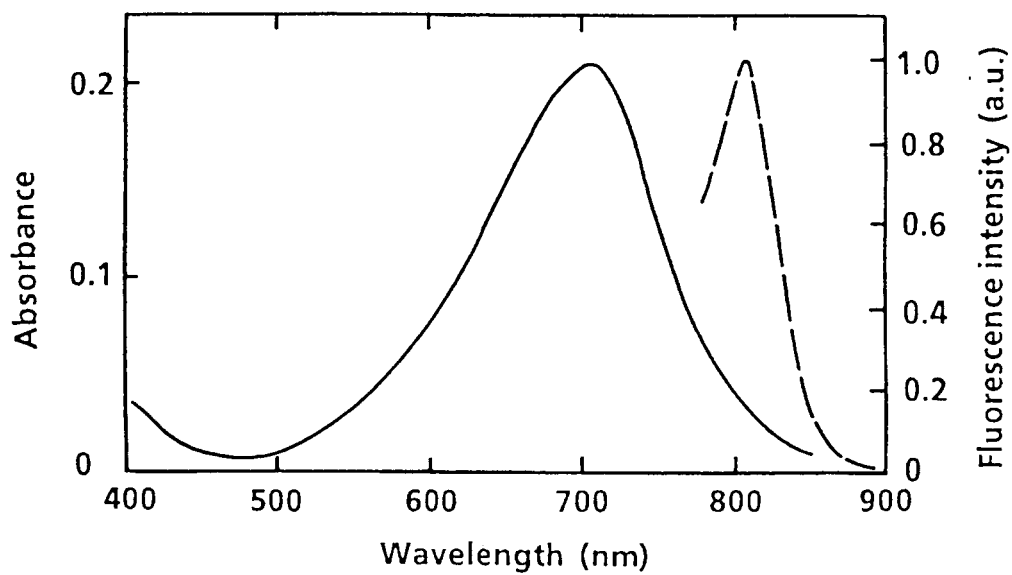


図 5—6 SQ36LB 膜の吸収および蛍光スペクトル

そのメカニズムを考察することにした。

さらにガス分子と色素分子の相互作用が、色素分子の半導性に寄与するものと考え、p-型半導性のスクエアリリウム色素に対し、n-型半導性の色素分子をLB膜として水晶振動子上に形成し、スクエアリリウム色素と同様にハイブリッドガスセンサを製作した。用いた分子は図5—7に示すペリレン誘導体(P E)で、電子写真の電荷発生材料としては、電子伝導性(n-型半導性)であることが知られている²⁶⁾。このLB膜累積にはP Eとステアリルアミン(S A)のモル比1:5の単分子膜を用い水温20℃の下で表面圧15 mN/mで累積した。累積は、基板の上下両方向で形成され、Y型のLB膜を得た。層数は3層のものを使用した。累積時の水晶振動子の発振周波数変化から、P EのLB膜内における面密度(3層分)は 2.19×10^{14} molecules/cm²と計算された。ガラス基板上に同様に形成したP E膜の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを図5—8に示す。P E分子はクロロホルム溶液中では526 nmに吸収ピークを示し高エネルギー側に複数の吸収帯が見られる。一方蛍光スペクトルでは532 nmをピークとし、明確なミラーイメージのスペクトルが観測される。一方、得られたLB膜のスペクトルでは吸収ピークは490 nm付近にあり溶液では観測されなかった、長波長側の吸収帯が580 nmに見られる。さらに蛍光のピークは670 nmにあり、固体薄膜化することにより、ペリレン分子間で電子的な相互作用が発生していることが示唆される。ハイブリッドガスセンサとしては水晶振動子の発振周波数を計測すると共に、3 mW、488 nmのアルゴンレーザーを励起光とし、この670 nmの蛍光強度を測定した。

5 - 3 . 結果および考察

5 - 3 - 1 . ガス吸着に伴うJ-会合体膜の可逆的蛍光消光

ガラス基板上に3層Y型累積で形成したLB膜を室温・大気環境中で各種ガスと接触させ蛍光強度の変化を観察した。その結果スクエアリリウム色素J-会合体からの蛍光強度が酸化性ガス特に二酸化窒素(NO₂)ガスの存在下で顕著にかつ可逆的に消光されることを見出した。

図5—9は、NO₂ガス(12.5 ppb)接触に伴う蛍光スペクトルとそのピーク強度の時間変化を示したものである。ピーク強度変化では、ガス接触により顕著な蛍光消光が起き、3分程度で飽和値に達すること、さらに純空気に切り替えることにより速やかに蛍光強度が回復していることが分かる。わずか12.5 ppbの濃度においても20%を超える蛍光強度が減少していることから、この方式が非常に高感度の情報変換機能を有していることがわかった。また、蛍光スペクトルにおいては形状変化がほとんど認められず、NO₂接触に伴う変化は、蛍光の発光過程に寄与していることが示唆された。LB膜の吸収スペクトルをモニターしながら同様な測定を行ったが、吸収スペクトルの変化は全く観測されなかった。観測された蛍光消光が、LB膜への可逆的なNO₂ガス吸着によるものだとすると、吸着したガス濃度と蛍光強度の間には下記のシュテルン - フォルマー

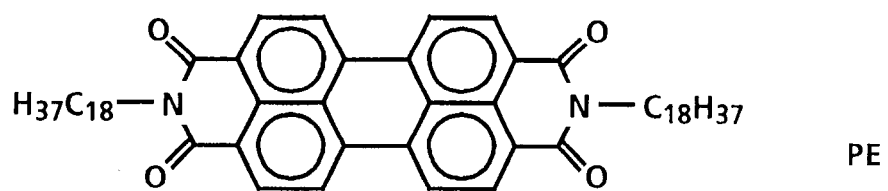


図 5—7 長鎖アルキル置換ペリレン誘導体

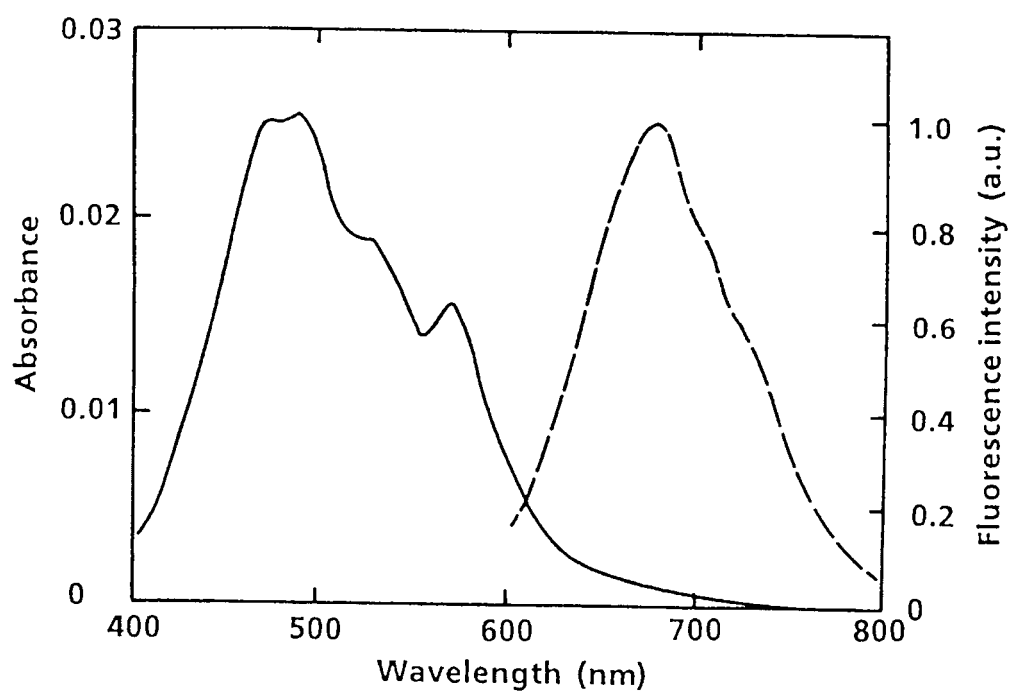


図 5—8 ペリレン誘導体 (PE) LB 膜の吸収 (実線) および蛍光スペクトル (破線)

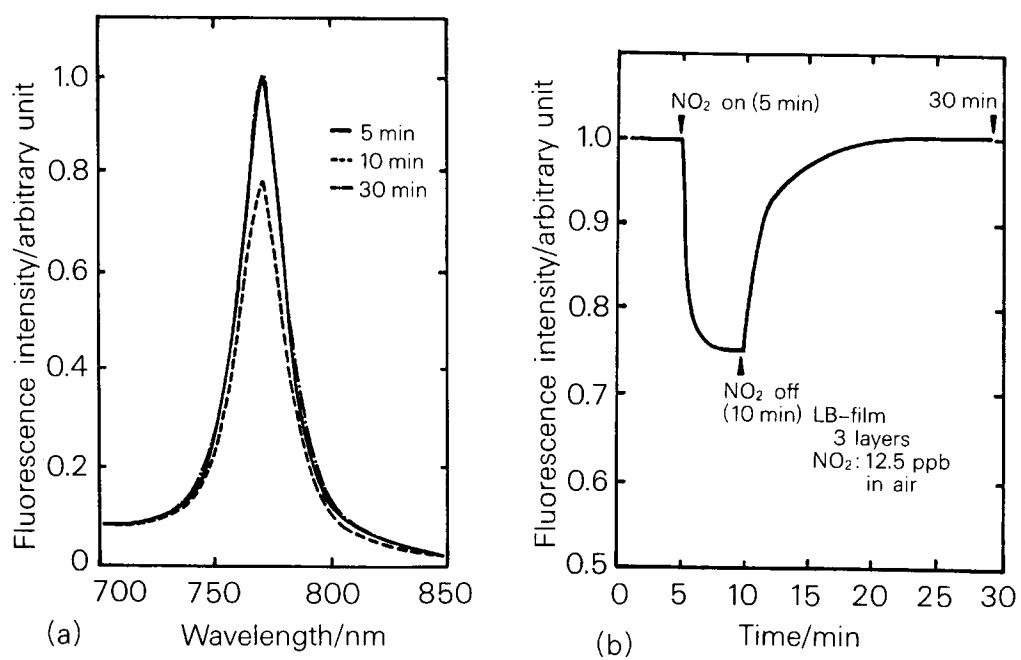


図5—9 NO_2 ガス接触に伴う蛍光スペクトル変化(a)と蛍光ピーク強度の時間変化(b)

式で示される関係が成り立つはずである。

$$\frac{\phi_0}{\phi} = 1 + k_q \tau_0 [Q] \quad 5-1$$

ここで、 ϕ_0 は消光剤のないときの蛍光強度、 ϕ は消光剤存在下での蛍光強度、 k_q は蛍光消光の反応速度定数、 τ_0 は消光剤のないときの蛍光寿命、 $[Q]$ は消光剤の濃度である。ここでガス濃度が低い領域では、実際に吸着したガス濃度が外部のガス濃度と比例関係にあると考えられることから、 $[Q]$ は流したガス中の NO_2 ガス濃度と考えて良いはずである。実際に、蛍光消光の NO_2 ガス濃度依存性を、シュテルン - フォルマー式にしたがってプロットしたところ図 5—10 を得た。広い濃度範囲にわたって、この関係が成り立つことがわかった。すなわち、膜内での NO_2 濃度は外部の濃度に比例し、単一の過程において蛍光消光が起きていることを示している。また、励起光源として He-Ne レーザーを使用した場合も半導体レーザー (750 nm) を使用した場合も同じ結果となった。図 5—3 から分かるように、用いた半導体レーザーでは基本的に J-バンドの短波長側を励起するが、633 nm の He-Ne レーザーでは J-バンドにほとんどかかっておらず、LB 膜内に含まれる単量体成分を励起している。いずれの場合にも同様に J-会合体からの発光のみが観測されるのは、膜内で単量体から J-会合体への励起エネルギー移動があるためと考えられる。図 5—10 で励起波長によらず同じ結果になったのは、蛍光消光過程において吸着 NO_2 分子と J-会合体との相互作用が支配的であることを示している。J-会合体内では励起エネルギーが広い範囲で非局在化していると言われている。 NO_2 ガス分子がこの J-会合体に吸着すると NO_2 の電子吸引性により励起子がホールと電子に分離し蛍光を発しなくなるものと考えられる。このガス吸着サイトが J-会合体のみならず単量体分子にとっても励起エネルギーのトラッピングサイトとして作用しているものと捉えられる。一方、NO ガスに対する応答を NO_2 ガスに対するシュテルン - フォルマープロットと共に図 5—11 に示す。電子吸引性の低い NO ガス吸着により形成されるトラッピングサイトの方が蛍光消光の反応速度が低いようである。

J-会合体からの蛍光の消光を利用することにより高感度に NO_2 ガスがセンシングできることを示した。LB 膜という高秩序な超薄膜を利用することで、比較的高速で可逆的な応答が得られた。測定可能な NO_2 ガス濃度は数 ppb のレベルであり、現在最も感度の高い分析手法であるところのザルツマン法に匹敵する。ザルツマン法は反応・計測という二段階の操作を必要とし結果を得るまでに少なくとも数時間を要するのに対し、この LB 膜を使ったセンシングでは数分間で飽和値が得られる。また、数 ppb という濃度は環境濃度に比べて十分に低く十分に実用に値する。J-会合体からのスペクトル幅の狭い蛍光を用いたことが、この非常に S/N 比の高い光学計測を可能にしている。また、励起光源として半導体レーザーが利用できることは、小型のセンサユニットを可能にする。

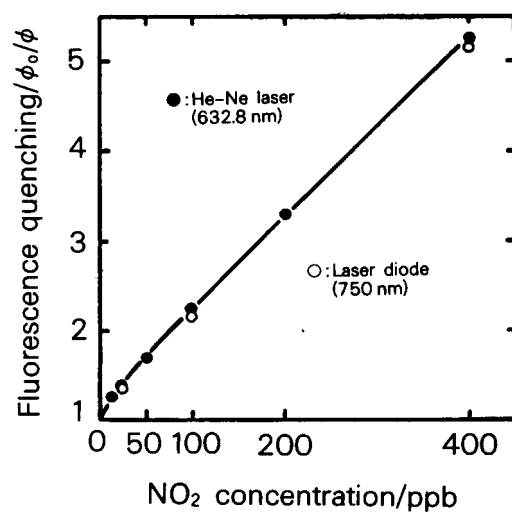


図 5 — 1 0 NO₂ ガスによる蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

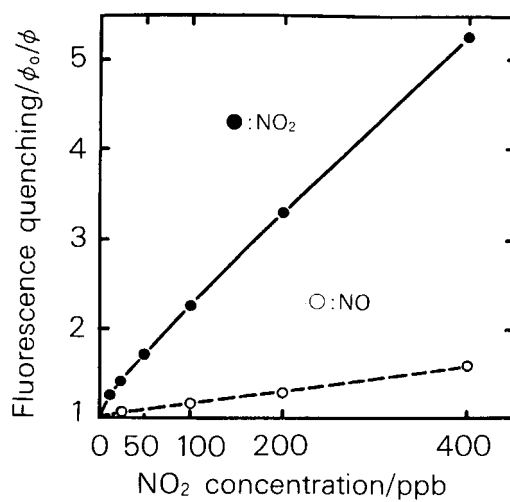


図 5 — 1 1 NO₂ および NO ガスによる蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

5 - 3 - 2 . 蛍光・質量ハイブリッド情報変換と J-会合体による情報増幅効果

前節では、ガス濃度と蛍光強度変化の関係を調べ、J-会合体の蛍光消光を利用することが、高感度化学情報変換機能発現に結びつくことを示した。しかしながら、ガス濃度は直接的にガスの吸着量を示すわけではなく、ガス吸着によって生成されると考える蛍光のトラッピングサイトが、どのような範囲で作用を持っているのかを把握することができなかった。この課題を解決し吸着ガス分子を定量的に評価するために、水晶振動子上に J-会合体膜を形成した。水晶振動子上に J-会合体膜を形成することにより、発振周波数変化として定量的に吸着物の質量を計測することが可能であり、また蛍光強度を同時に（ハイブリッドに）モニターすれば、吸着量と蛍光消光度の関係を明らかにすることができる。すなわち、得られた NO₂ ガスに対する感度は、スクエアリリウム色素 J-会合体内での励起エネルギーの非局在性が寄与しているものと考察されるが、詳しいメカニズム解明のためには、吸着ガス分子の定量的な評価が必要である。

図 5—12 に SQ33 膜において蛍光強度と周波数を同時に計測した結果を示す。前節と同様、NO₂ ガス濃度に依存して蛍光が可逆的に消光されている。同時に計測した水晶振動子の発振周波数でも、濃度に依存して周波数のシフト量が大きくなっており、ガス濃度が高いほど、LB 膜へのガス吸着量が多いことが分かる。前節と同様にガス濃度と蛍光消光度の関係をシュテルン - フォルマープロットし図 5—13 を得た。同じくプロットした SQ36 に比べると、J-会合体を含む SQ33 膜の方が高感度であることが分かる。一方濃度と周波数のシフト量の関係をプロットすると図 5—14 になった。ガス分子の吸着密度は測定した濃度範囲で比例関係にある。また、SQ33 に比べて SQ36 の方が吸着量が多い。このことは、秩序性の低い SQ36 の会合体のほうが各会合体のサイズが小さいために吸着スポットが多いことを示唆している。そこで、吸着ガス分子の分子数とスクエアリリウム色素の分子数の比が蛍光消光にどのように関わっているのかを調べた。5—1 式に示したシュテルン - フォルマー式における蛍光強度 $\phi_0 \cdot \phi$ を、色素分子密度に置き換えてみる。また、[Q] は NO₂ ガス濃度ではなく吸着ガス分子密度とする。全色素密度を S、消光された色素密度を S とすると

$$\frac{\phi_0 - \phi}{\phi_0} = \frac{\Delta S}{S_0} \quad 5-2$$

の関係になる。これを 5—1 式に代入して変形すると次のようになる。

$$\frac{\Delta S}{[Q]} = \frac{k_q \tau_0 S_0}{1 + k_q \tau_0 [Q]} \quad 5-3$$

シュテルン - フォルマープロットにおいて直線性が成り立つ低濃度領域では $k_q \tau_0 [Q] \ll 1$ と捉えることができるので、下式に簡単化できる。

$$\frac{\Delta S}{[Q]} = k_q \tau_0 S_0 \quad 5-4$$

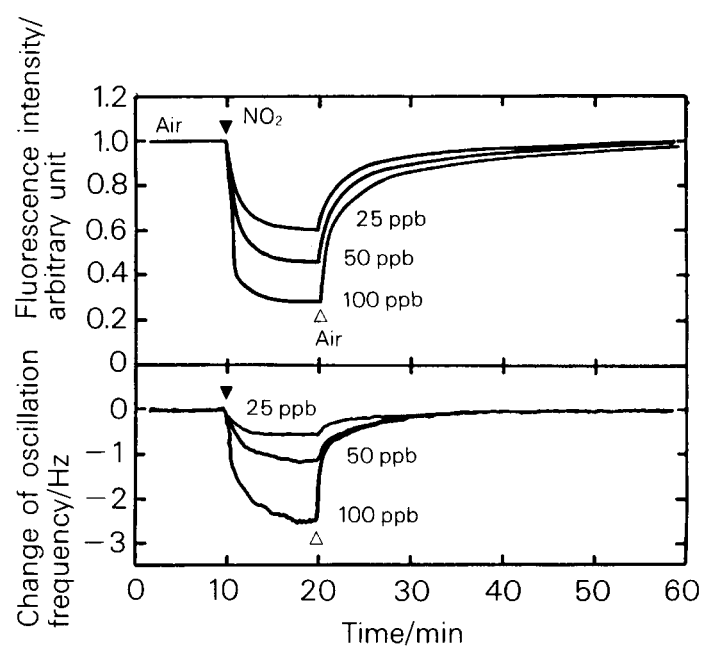


図 5 — 1 2 水晶振動子上に形成した SQ33LB 膜の NO₂ ガスによる
蛍光強度変化と同時に測定した発振周波数変化

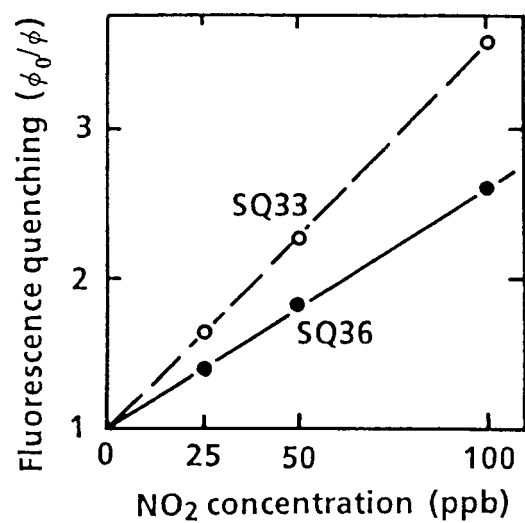


図5—13 SQ33 および SQ36LB 膜の NO₂ ガス濃度に対する蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

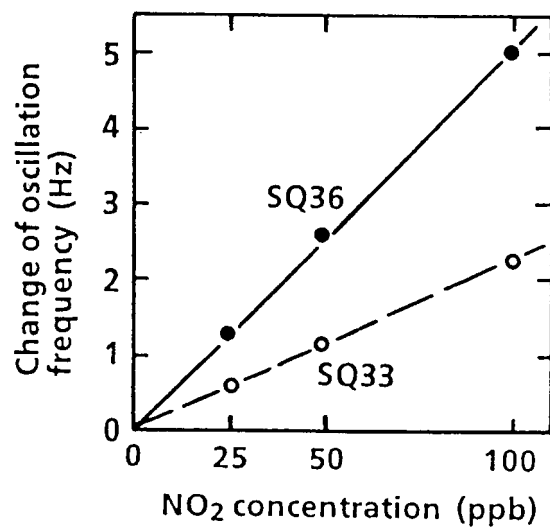


図5—14 SQ33 および SQ36LB 膜の NO₂ ガス濃度に対する発振周波数変化

$S/[Q]$ は、吸着した一つの NO_2 分子により消光する色素分子の数を表し、 $k_q \tau_0$ はまさしく、吸着した NO_2 分子密度を横軸とした場合のシュテルン - フォルマープロットの傾きになる。実際に図 5—13 および 14 から NO_2 分子密度と色素分子密度の比を横軸とし、シュテルン - フォルマープロットすることにより図 5—15 を得た。色素分子密度は累積時の 1 層当たりの周波数変化および色素とアラキシン酸の分子量比から求めることができる。これを計算すると

$$\frac{\Delta S}{[Q]} = 3.86 \times 10^{-14} \times 1.29 \times 10^{15} \approx 50 \quad 5-5$$

となり、1 分子の NO_2 が SQ33 の J-会合体に吸着すると平均的には 50 分子の色素が蛍光を発しなくなることが分かった。また、SQ33 および SQ36 二種分子の分子量の違いを除いて比較するため、横軸を吸着した NO_2 分子密度と色素分子密度の比にしてプロットしたところ図 5—16 を得た。SQ33 と SQ36 では、蛍光寿命の違いが含まれているものの、 NO_2 1 分子吸着当たりの蛍光消光効率が大きく異なっていることが分かる。また SQ36 について同様な計算を行うと 11.5 分子になる。すなわち SQ33 の J-会合体では励起寿命の間に 50 分子の色素において励起状態が非局在であり、これが NO_2 1 分子の吸着により形成されるトラッピングサイトにより消光される。一方 SQ36 の会合体では秩序性が低いために非局在範囲が 11.5 分子と小さくなっている。J-会合体はストークスシフトの小さな (言い換えると散乱過程のない) 蛍光を発することから、その励起寿命が短く、一方 SQ36 では散乱過程が多く寿命が長いものと推測される。その意味でも J-会合体における蛍光消光の反応速度定数 k_q は非常に大きいことが予想される。

LB 膜に対する NO_2 分子吸着量を、水晶振動子の発振周波数シフトから直接測定することにより、蛍光消光の効率を評価することができた。結果として、J-会合体が励起されて励起子が形成されてから、トラッピングサイトにより電荷に分離するまでの間に非局在な範囲を定量的に評価することができ、その値は 50 分子となった。また、会合体の秩序性の異なる二種の会合体膜を比較することにより、非局在範囲の違いを、非局在分子数の違いとして定量的に評価することができた。この結果は、単に高感度なガスセンシングの証明という意味ばかりでなく、J-会合体の励起状態の描像を得る上でも、また情報増幅機能の本質を知る上でも重要であった。

5 - 3 - 3 . 蛍光消光のメカニズムと複数センサによる化学情報変換の高度化

前節では、スクエアリリウム色素 J-会合体の情報増幅機能の本質として、J-会合体における励起状態の非局在範囲の定量的評価を、水晶振動子上に LB 膜を形成したセンサにより達成した。しかしながら、蛍光消光のトラッピングサイトがなぜ NO_2 ガス吸着により形成されるのか、その化学情報変換機能の本質が明確ではない。一般的に考えて酸性ガスが電子吸引力を有することから、 NO_2 分子が吸着した色素分子は電子状態が変化しているものと考えられる。したがって、ホールと電子のペアであると

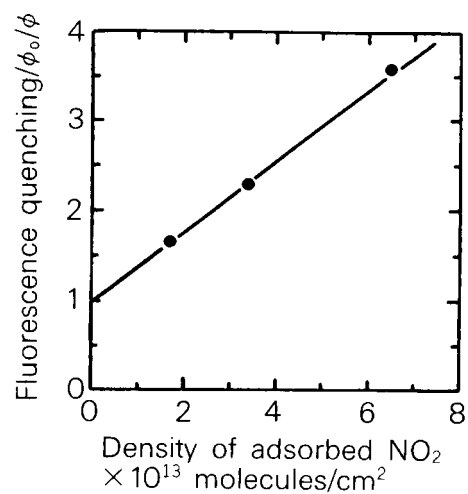


図 5—1 5 SQ33LB 膜の NO₂ ガス分子吸着密度に対する蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

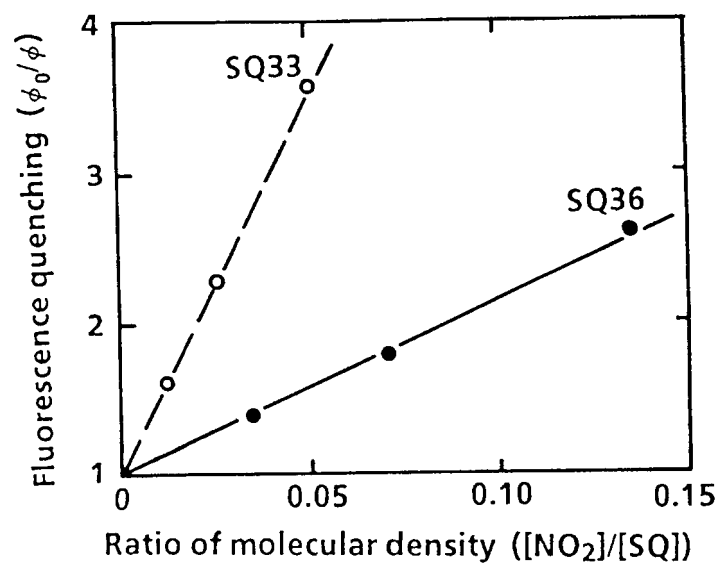


図 5—1 6 SQ33 および SQ36LB 膜の色素分子への NO₂ ガス分子吸着比に対する蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

ころの励起子は、この吸着サイトにより電氣的なバランスが崩れて電子とホールに分離し、発光による励起子の緩和が阻害されたものと考えられる。したがって例えば、電氣的に中性なガスが吸着しても、蛍光強度に変化がないはずであり、電子供与性のガスが吸着したらどのような変化が起こるのか興味深い。また、スクエアリリウム色素はホール輸送性が高く p 型半導体的であると言われている。これに対し n 型半導体的な色素分子ではどのような応答をするのかをすることで、化学情報変換の本質が明確になるはずである。本節では各種ガスに対するスクエアリリウム色素 J-会合体膜の応答、さらに n 型半導性色素としてペリレン誘導体色素を用いスクエアリリウム色素との応答の違いから、ガス吸着と蛍光消光の関係を考察した結果を述べる。

まず、SQ33 の LB 膜を水晶振動子上に形成したハイブリッドガスセンサの、中性ガスに対する応答を調べた。中性ガスとして 100 ppm のジクロロエタンガスを含む空気を流したところ図 5—17 を得た。ガス導入に伴い蛍光強度が全く変化しないのに対し、発振周波数では明らかにジクロロエタン分子が LB 膜内に吸着していることが確認された。有機溶媒のような中性なガス分子は膜中に分配されるものの、スクエアリリウム色素に対しては電子的な相互作用がなく蛍光強度が変化しないことが確認された。

次に塩基性（電子供与性）ガスとしてアンモニアを用い、応答を調べた。図 5—18 は空気中に 10.8 ppm のアンモニアを含むガスを流した時の応答である。アンモニアガス分子吸着に伴い、発振周波数が減少し、膜内にアンモニアガス分子が吸着していることが分かる。また、空気に戻すことにより発振周波数が回復し、この吸着が可逆的であることが分かった。一方、蛍光強度においては可逆的な増大が見られる。蛍光強度の変化率の濃度依存性を調べたところ、1 ~ 10,000 ppm のアンモニア濃度範囲で蛍光強度の増大率は常に 4 % を示した。このことは、空気中におけるスクエアリリウム色素 LB 膜内に、もともと蛍光のトラッピングサイトが存在し、そのトラッピングサイトの作用を吸着したアンモニアガス分子が打ち消しているものと考察される。本来 p-型半導性の有機分子は不純物や酸素の作用によりホール伝導性を有しているとされていることから、空気中でももともと存在するトラッピングサイトは不純物や酸素の作用によるものであることが示唆される。大気中に置かれた p-型半導性のスクエアリリウム色素 J-会合体膜は、4 % の蛍光消光が起きている濃度のトラッピングサイトが形成されており、これがホール伝導性に寄与しているものと考えられる。以上のように、スクエアリリウム色素 J-会合体膜は酸性（電子吸引性）の NO_2 ガスに対しては蛍光消光を、塩基性（電子供与性）のアンモニアガスに対してはトラッピングサイト失活による蛍光増大を、また中性の有機溶媒ガスに対しては光学的には応答しないことが確認された。したがって蛍光強度変化は、本質的に吸着ガス分子と色素分子との電子的な相互作用に起因しており、電子状態の変化した色素分子が蛍光のトラッピングサイトとして、顕著な蛍光消光を引き起こしていたものと考察される。

この考察をより明確にするため、n-型半導性の色素分子を LB 膜として水晶振

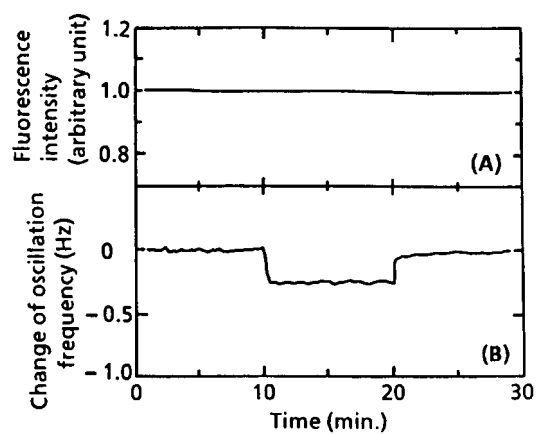


図 5 — 1 7 SQ33LB 膜ハイブリッドガスセンサのジクロロエタン
ガス(100 ppm)に対する応答(ガスオン : 10 min.、ガスオフ : 20 min.)

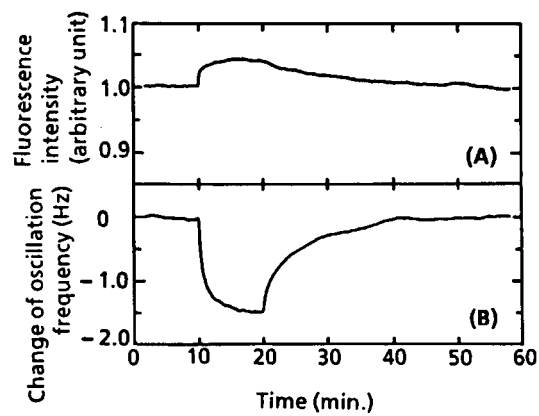


図 5 — 1 6 SQ33LB 膜ハイブリッドガスセンサのアンモニアガス
(10.8 ppm) に対する応答 (ガスオン : 10 min.、ガスオフ : 20 min.)

動子上に形成し、スクエアリリウム色素と同様にハイブリッドガスセンサを作製した。まず、この PE 色素 LB 膜の NO_2 ガス (25 ppb) に対する応答を図 5—19 に示す。 NO_2 ガス吸着に伴い蛍光強度の増大が見られる。このことは、スクエアリリウム色素がアンモニアガス中で蛍光強度が増大したこのこと同様に、PE-LB 膜が本来空気中で有する蛍光のトラッピングサイトの作用を打ち消す働きを NO_2 ガスが果たしているものと考えられる。この場合は酸素がトラッピングサイトとして作用するとは考え難いことから、原料中の不純物あるいはマトリックス分子であるアミン末端の SA がトラッピングサイトの候補として考えられる。蛍光の回復に対して発振周波数の復帰が遅いのは、PE 分子ではなくマトリックスに使用した SA 分子に吸着した NO_2 分子の離脱が遅いことに起因するものと考えられる。実際にマトリックス分子としてカルボン酸末端のアラキン酸を使用すると、吸着量もけた違いに小さく回復も早いことが確認された。今回 PE のマトリックス分子として SA を用いたのは、後に述べる塩基性ガスに対する応答においてマトリックス分子の影響を軽減するためである。

次に中性ガスに対する応答を計測した。200 ppm のジクロロエタン溶媒ガスに対する応答では、蛍光強度の変化なしに、ガス分子が吸着していることが分かった (図 5—20)。PE 分子の場合にも中性ガス分子はトラッピングサイトを形成しないことが確認された。

一方、塩基性ガスのアンモニアに対しては、吸着に伴う発振周波数シフトと共に蛍光消光が観察された (図 5—21)。電子供与性ガス分子の吸着が n-型半導性の PE 分子の蛍光トラッピングサイトを形成し顕著に消光させることが確認された。ガス分子の吸着量のガス濃度依存性を計測し、これと LB 膜内の PE 分子密度から、アンモニアガスおよびさらに塩基性の強いメチルアミンガスに対するシュテルン-フォルマープロットを作成した (図 5—22)。アンモニアガスについては 2.5 ~ 32 ppm、メチルアミンガスについては 2.7 ~ 11 ppm のガス濃度範囲で、線形な蛍光消光の吸着濃度依存性が得られた。シュテルン-フォルマープロットの傾きから吸着分子当たりの消光色素分子数を計算すると、アンモニアガスについては 3 分子、メチルアミン分子については 6 分子が計算された。ペリレン分子 (PE) に関しても、J-会合体と比べると小さいながらも色素の励起寿命内で数分子に渡る励起エネルギーの移動が起きていることが確認された。塩基性の強さの異なる 2 種のガスに対する蛍光のトラッピングを考える上でシュテルン-フォルマー式 5—1 を振り返ると、消光分子数の違いは反応速度定数 k_q の違いに帰結する。電子供与性が強いガス分子が存在した方が、励起子が出会った場合に電荷分離する確率が高いことを示唆している。したがって、反応速度定数がより大きなトラッピングサイトが存在すれば、消光分子数もさらに大きくなることになり、これまでの実験値は、各ガス分子によるトラッピング確率が掛け合わされた数字となる。すなわち NO_2 ガスにより J-会合体の蛍光消光から求められる、励起エネルギーの非局在範囲：50 分子はあくまで NO_2 を介した結果であり、本質的な数字ではない。しかしながら、得

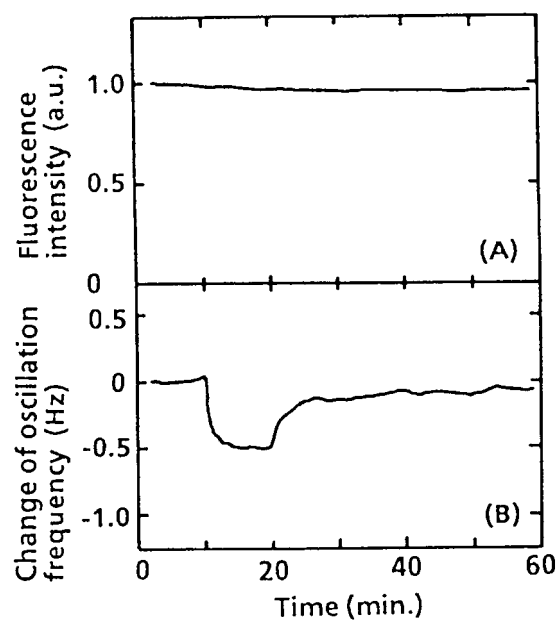


図5—19 PE-LB 膜ハイブリッドガスセンサの NO_2 ガス (25 ppb) に対する応答 (ガスオン : 10 min.、ガスオフ : 20 min.)

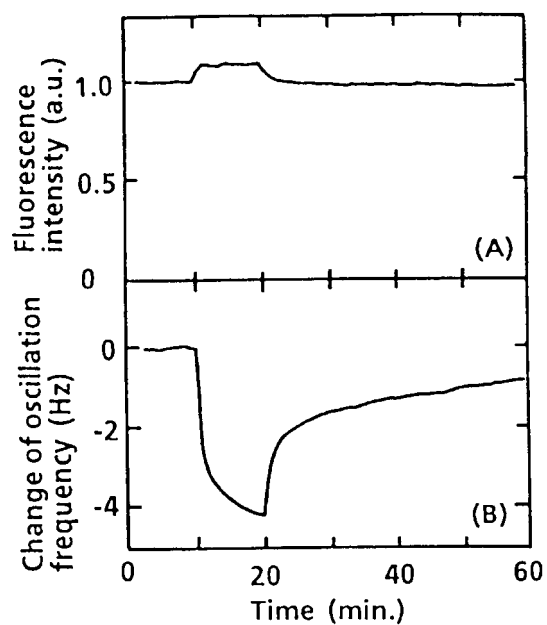


図5—20 PE-LB 膜ハイブリッドガスセンサのジクロロエタンガス (200 ppm) に対する応答 (ガスオン : 10 min.、ガスオフ : 20 min.)

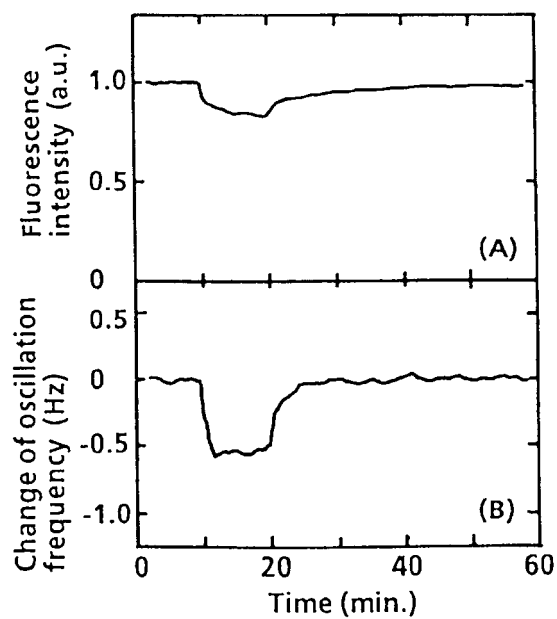


図5—2 1 PE-LB 膜ハイブリッドガスセンサのアンモニアガス
(25 ppm) に対する応答 (ガスオン : 10 min.、ガスオフ : 20 min.)

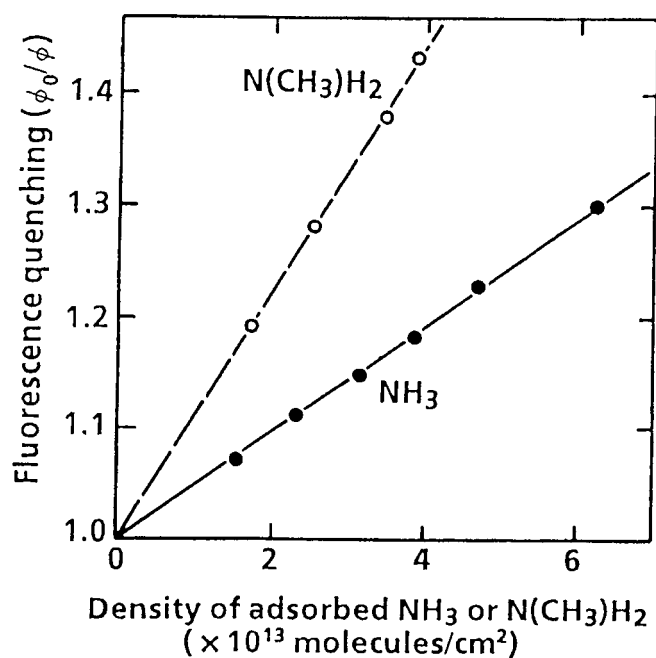


図5—2 2 PE-LB 膜ハイブリッドガスセンサのアンモニアおよびメチルアミン
ガスガス吸着密度に対する蛍光消光のシュテルン-フォルマープロット

られた 50 分子は、少なくともそれ以上に広がっているという目安としては重要である。より強烈的なトラッピングサイトを形成する方法が見出されれば、さらに大きく励起状態が広がっているという描像を得ることができるであろう。

ハイブリッドガスセンサの性質の異なるガスに対する応答、および異なる半導性分子によるハイブリッドガスセンサの応答を調べた。その結果として、吸着質量と蛍光強度を同時に計測することが、図 5—23 に示すようにガス種の識別に非常に有効であることが確認された。さらに複数種のハイブリッドガスセンサを用い、それぞれの応答を森泉らが提案するように(図 5—24)ニューラルネットワーク等により学習させながら解析すれば、嗅覚センサといえるようなより高度な化学情報変換が可能になるであろう²⁷⁻³⁰⁾。

5 - 4 . 結言

高秩序分子集合体であるスクエアリリウム色素 J-会合体の情報変換機能発現の形態として、蛍光を利用したガスセンシングを提案した。スクエアリリウム色素 J-会合体 LB 膜は、NO₂ ガス共存下で吸収は全く変化しないが顕著な蛍光消光を示し、この変化が可逆的であることから、高感度ガスセンサとして利用できることを示した。また、J-会合体からの蛍光は非常に限られた波長範囲でしか発光しないため、情報を正確に計測するという意味で計測の S/N 比が非常に良好であった。このような可逆的な応答が得られたのは、スクエアリリウム色素の化学的な安定性が大きく寄与しているものと考えられる。蛍光消光のメカニズム解明のため、水晶振動子上に LB 膜を形成し、ガス吸着量と蛍光消光の同時測定を行った。その結果、NO₂ ガス分子の可逆的な物理吸着の様子を捉えることができ、ガス吸着量と蛍光消光の大きさから、NO₂ ガス分子吸着に伴い形成される励起状態のトラッピングサイトが有効な範囲が、スクエアリリウム色素 50 分子に相当することが確認された。秩序性の低い膜との比較から、高秩序 J-会合体の励起状態非局在性による大きな情報増幅効果を明確に示すことができた。

すなわち、本章における実験結果は、単にガスセンサとしての高度化という内容だけではなく、色素分子が光励起されてから蛍光を発するまでの励起寿命内でのダイナミクスを吸着ガス分子との電子的な相互作用による蛍光消光を使って把握できることを示している。J-会合体内部での励起寿命内に励起子がトラッピングサイトで電荷分離するまでに移動する分子数を定量的に得ることができた。また、アンモニアガスによる蛍光増大の結果から、大気中における J-会合体膜内には本来不純物あるいは酸素によるトラッピングサイトが存在することも明らかとなった。さらに n-型半導性のペリレン色素 LB 膜の応答との比較から、スクエアリリウム色素の p-型半導体としての特徴をより顕著に示すことができた。高秩序分子集合体である J-会合体の機能発現には、J-会合体からの特徴的な強い蛍光の利用が、情報変換における増幅効果を有するという意味で優れていることが解明された。

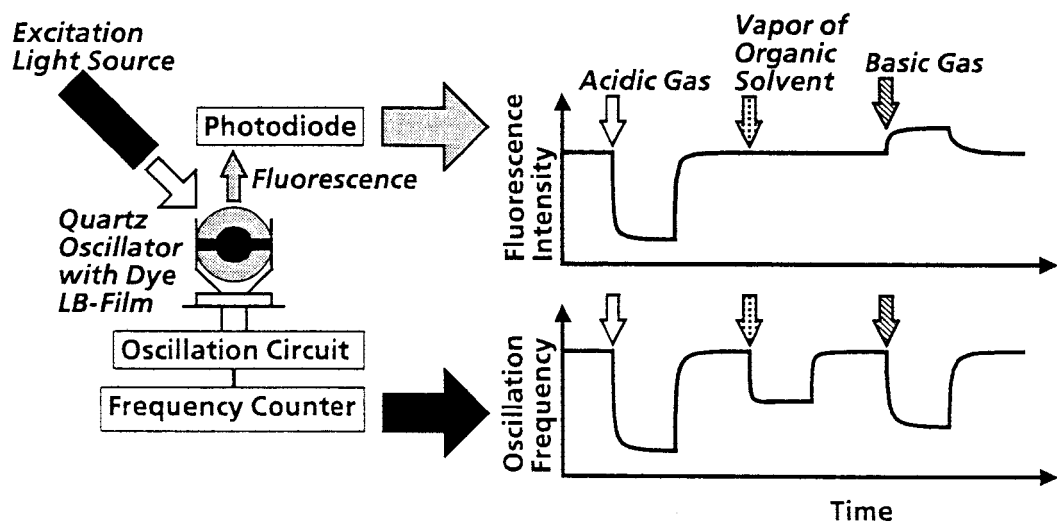


図 5—2 3 ハイブリッドガスセンサによるガス種の識別

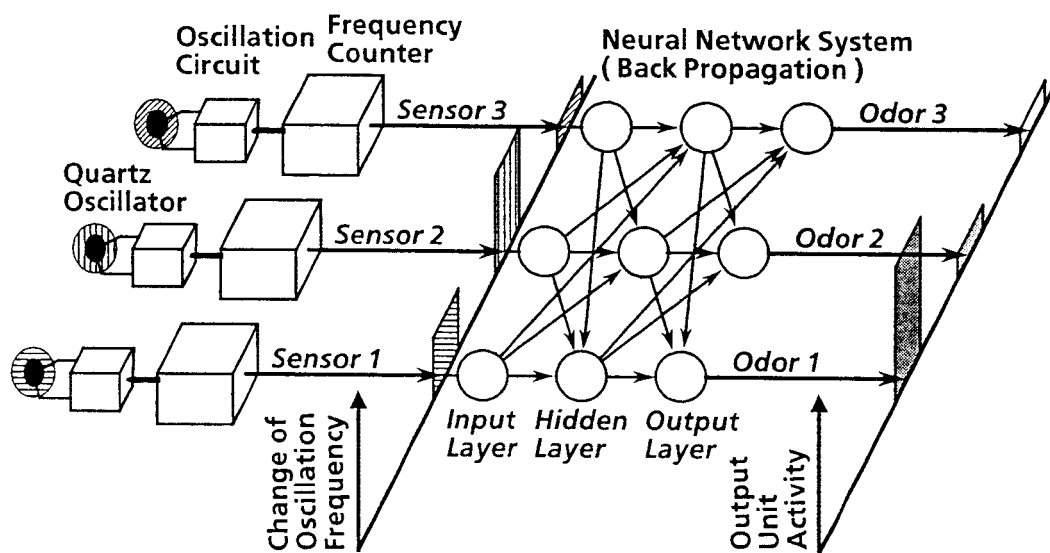


図 5—2 3 マルチセンサとニューラルネットワークを用いた人工嗅覚モデル

参考文献

- 1) B. Osenberg, *J. Chem. Phys.*, **34**, 812 (1961).
- 2) F. Gutmann and L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, John Wiley and Sons, New York, 1967.
- 3) Y. Sadaoka, N. Yamazoe, and T. Seiyama, *Denki Kagaku*, **46**, 597 (1987).
- 4) S. Baker, G. G. Roberts, and M. C. Petty, *IEE Proc.*, **130**, (Part I) (5) 260 (1983).
- 5) H. Wohltjen, W. R. Barger, A. W. Snow, and N. L. Jarvis, *IEEE Trans Electron Devices*, **32**, 1170 (1985).
- 6) H. Y. Wang, W. H. Ko, D. A. Batzel, and J. B. Lando, *Sensors and Actuators*, **B1**, 138 (1990).
- 7) R. H. Tredgold, M. C. J. Young, P. Hodge, C. Chem, and A. Hoorfar, *Inst. Electr. Eng.*, Pat I, **132**, 151 (1985).
- 8) L. Henrion, G. Derost, A. Ruaudel-Teixier, and A. Barraud, *Sensors and Actuators*, **14**, 251 (1988).
- 9) K. Iriyama, T. Araki, N. Shimada, S. Yokoi, Y. Ozaki, and T. Iwasaki, *Thin Solid Films*, **210/211**, 446 (1992).
- 10) E. E. Hardy, D. J. David, N. S. Kapany, and F. C. Unterleiner, *Nature*, **257**, 666 (1975).
- 11) D. J. David, M. C. Willson, and D. S. Ruffin, *Anal. Lett.*, **9**, 389 (1976).
- 12) J. F. Guiliani, H. Woltjen, and N. L. Jarvis, *Opt. Lett.*, **8**, 54 (1983).
- 13) O. S. Wolfbeis, *Trend. Anal. Chem.*, **4**, 184 (1985).
- 14) M. Aizawa, M. Matsuzawa, and H. Shinohara, *Thin Solid Films*, **160**, 477 (1988).
- 15) R. B. Beswick, and C. W. Pitt, *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 589 (1988).
- 16) Y. Okahata, and K. Ariga, *J. Chem. Commun.*, **1987**, 1535.
- 17) B. Holcroft, and G. G. Roberts, *Thin Solid Films*, **160**, 445 (1988).
- 18) M. Rapp, R. Stanzel, M. v. Schickfus, S. Hunklinger, H. Fuchs, W. Schrepp, H. Keller, and B. Fleischman, *Thin Solid Films*, **210/211**, 474 (1992).
- 19) D. M. Sturmer, and D. W. Heseltine, *The Theory of Photographic Process*, 4th ed. (T. H. James, ed.) Macmillan, New York, Cap. 8, 1977, p. 194.
- 20) T. Tani, T. Suzumoto, K. Kemnitz, and K. Yoshihara, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2778 (1992).
- 21) H. Kuhn, D. Möbius, and H. Bucher, *Physical Method of Chemistry*, (A. Weissberger and B. W. Rossiter, eds.) Wiley-Interface, New York, vol. 1, Pt. 3B, Chap. 7, 1972, p. 557.
- 22) H. Nakahara, K. Fukuda, D. Möbius, and H. Kuhn, *J. Phys. Chem.*, **90**, 6144 (1986).
- 23) T. L. Penner, *Thin Solid Films*, **160**, 241 (1988).
- 24) M. Furuki, S. Kim, L. S. Pu, H. Nakahara, and K. Fukuda, *J. Chem. Soc. Jpn., Chemistry and Industrial Chemistry*, **10**, 1121 (1990).
- 25) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakahara, and K. Fukuda, *Chem. Commun.*, **1987**, 1201;

idem., *Thin Solid Films*, **159**, 337 (1988).

26) Z. D. Popovic, R. O. Lutfy, and Ah-Mee Hor, *Can. J. Chem.*, **63**, 134(1985).

27) M. Tonoike, *Cosmetics & Toiletries*, **105**, 49 (1990).

28) M. Kashiwayanagi and K. Kurihara, *Brain Research*, **359**, 97 (1985).

29) Y. Okahata and O. Shimizu, *Langmuir*, **3**, 1171 (1987).

30) T. Nakamoto and T. Moriizumi, *Proc. of IEEE Ultrason. Symp.*, 1988, p. 613.

第 6 章 J-会合体の超高速光学応答を利用した時間・空間情報変換

6—1．緒言

第 5 章ではスクエアリリウム色素 J-会合体膜における情報変換機能の発現形態として、蛍光消光を用いた高感度ガスセンシングについて述べた。J-会合体のさらなる情報変換機能として注目されるものとしては、その高効率な非線形光学特性の利用が挙げられる。第 3 章でも水面上単分子膜中の J-会合体が、高効率の吸収飽和特性を示し、さらに超放射を伴う励起状態の高速緩和を示すことから、高効率・超高速光スイッチング材料として利用できる可能性が示された。本章ではこのスクエアリリウム色素 J-会合体の優れた非線形性を、光スイッチング材料として検討すると共に、J-会合体薄膜という二次元構造の特徴を利用した新しい形の光スイッチング素子を提案検証し、J-会合体のもう一つの情報変換機能について考察する。

6—1—1．超高速光スイッチングの必要性

現在、インターネットの普及などにより企業活動や社会生活の多くが通信によって得られる情報に依存している。大量の情報を送るために光ファイバーによる情報通信ネットワークが発展し、現在では幹線系において一秒あたり 40 ギガビットを送る技術の導入が検討されている。しかしこのままのトレンドで必要とされる情報量が増大してゆけば、さらに高速の光通信技術が必要である。光ファイバーによる情報通信は、基本的に光ファイバー内に光の点滅信号を入力しこれを出力側で電気に変換することによって行われる。現在は、単位時間当たりの情報量をさらに増やすために、波長の異なる光信号を同一のファイバーに多重化して流す波長多重方式の光通信が主に検討されており、100～200 波長の信号を 40GHz で送ることにより数テラ (10^{12}) bps (ビット/秒) の通信を可能にする技術が検討されている。しかしながら、同時に近接する波長の信号を送ることには非線形ノイズ発生などの弊害もあり、受信側の高コスト化も問題になっている。一方、単純に情報通信の量を増やす方法として、光信号の点滅間隔を短くすることが考えられる。例えば 10 テラビットの信号を一秒間に単一波長で送ろうとする場合 100 フェムト秒の光パルスを送ることになる。実際には光の点滅はこの繰り返しができたとしても、受信側で電気信号に変換することができないので(電気回路の限界が 40GHz とされている)時間的に多重化して送る、時間多重方式の通信がもう一つの候補として検討されている¹⁾。波長多重・時間多重いずれの方式にも問題点があり、またそれぞれが相反する技術ではないことから、将来的には両方の技術を組み合わせた方式が有力になると見られている。時間多重方式においては、時間的に短い光パルスが長距離の光ファイバーを通過した後に、時間的に伸びてしまう分散の問題と、時間的に多重化したりこれを分割したりする超高速の切り替えを電氣的にはできないという問題がある。前者は、光ファイバーの設計や分散を補償する光ファイバーを連結する

ことにより解消されようとしている。一方後者の超高速スイッチには、光で光をスイッチングする非線形光・光スイッチング素子が検討されている。すなわち、フェムト秒レベルの超短光パルス照射したときに発生する媒質の光学特性変化により、瞬間的に光信号パルス列の透過率あるいは進行方向スイッチングする情報変換素子である。その材料としては、光ファイバーを使ったものや化合物半導体を使ったものが主に提案されている。

光ファイバーを用いた超高速光スイッチの代表的なものとしては、非線形ループミラーが挙げられる²⁾。これは図6—1に示す構成になっている。信号光がこれに入射するとループ状になった光ファイバーの両方向に二分岐して信仰する。信号光と共にこれをスイッチするための光パルス(制御光)をファイバーループの一方向に入射すると、同時に進行する信号光は、制御光により発生する光ファイバーの非線形屈折率変化の影響を受けて速度が変化する。両方向から戻ってきた信号光が分岐点に戻ってきたときに、位相が半波長ずれたパルスだけが取り出される構成にすることにより、制御光に同期した信号光パルスを抜き出すことができる。この素子を使えば、時間的に多重化した信号を分割して取り出すことが可能になる。光ファイバーを用いた光スイッチング素子の特徴としては、高速応答性が挙げられる。光ファイバーは本来透明な媒質なので、光をスイッチングする場合に励起状態は介さずにスイッチングする。したがって励起寿命に左右されることなしに制御光の連続時間(パルス時間幅)と同程度のスイッチング速度が達成される。しかしながら透明である分非線形性が小さく、先の非線形ループミラーのように長い相互作用長が必要となる。したがって特徴としては光路長の長い素子形態となる。このため温度変化に敏感なことや、スイッチ内でのファイバーの物質分散が無視できないなどの問題がある。

一方、化合物半導体は、吸収波長が光通信波長あるいはその近傍にあるために非線形性が極めて大きい。このため素子を小型化することができ、温度依存性が小さく、集積化が可能なデバイスを構築することが可能である。このため mm レベルの光路長の導波路や量子井戸を積相した面型の素子が提案されている。しかしながら巨大非線形性の代償として応答速度が遅いという問題点が発生する。一般に半導体の励起状態の寿命は数ナノ秒から数百ナノ秒程度とされており、たとえスイッチングが超高速で立ち上がったとしても、これがオフ状態に戻るまでに時間がかかってしまい、後続する光信号をも抜き出してしまうことになる。スイッチングの回復速度を高める工夫として素子構造的に解消する方法と材料的に解消する方法が提案されている。代表的なものを紹介する。田島らは図6—2に示す対称マッハツェンダ型の素子を提案している³⁾。この素子では制御光1が入射すると分岐した一方屈折率変化により位相シフトが起こり、信号光が出力側に取り出される。さらに制御光2が入射すると、分岐したもう一方にも位相シフトが発生し、位相差が解消されるために出力が止まる。すなわち、オンとオフの両方のタイミングで制御光を入射することにより速やかな光の切り替えを達成している。一方高橋

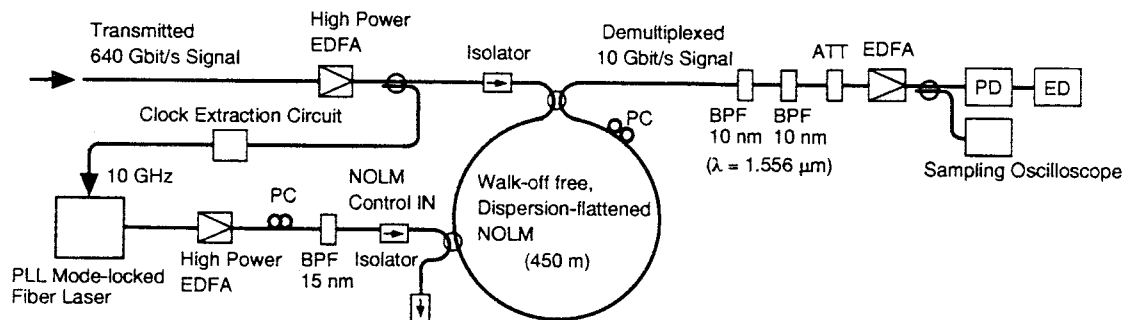


図 6—1 非線型光学ループミラー (NOLM) を用いた 650 GHz 光スイッチング

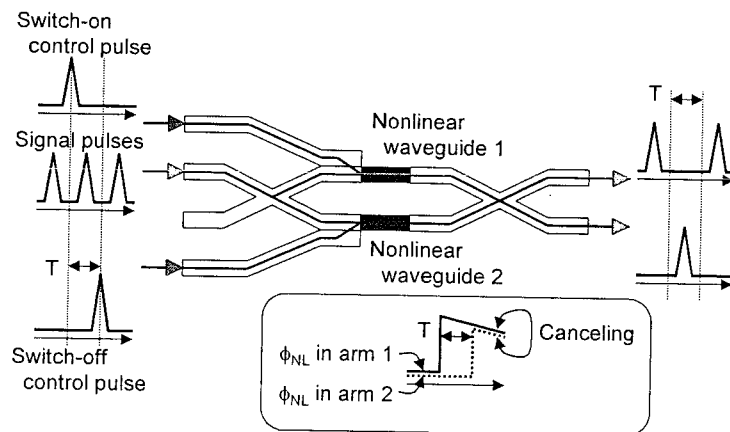


図 6—2 対称マッハツェンダ型光スイッチ

らは、図 6—3 に示すファブリペロー型の反射式面型素子を提案している⁴⁾。この素子では制御光を照射しないときには素子は信号光に対して表面・裏面の多重反射によりほとんど反射率がゼロになり、制御光を照射したときには非線形活性層の吸収飽和によりバランスが崩れて反射率が大きくなり制御光に同期した信号光パルスを取り出すことができる。特徴としては、非線形活性層に Be をドーピングした低温成長 InGaAs を用いており、トラップの多い量子井戸層が速い吸収飽和を可能にしている。これら化合物半導体を用いた 2 つの方法も、スイッチングのオンだけでなくオフの高速化に成功している。しかしながら実際に使われる場合には、単発のオン・オフだけでなく繰り返しオン・オフをする必要があり、前者ではベースラインのドリフトが、後者ではトラップ飽和による回復時間の低速化が問題になる。また、高橋らの面型光スイッチでは、複数の信号を扱える可能性はあるが、マッハツェンダ型の光スイッチや非線形ループミラーでは、一つの光スイッチが一つの時間間隔に対応する信号しか取り出すことができない。したがって、複数の時間多重された信号を一機に分割する場合には、多くの光スイッチが必要になり、複雑な接続を組む結果となる。多重度が高く大容量の光通信には、一括で多くの信号を分離できる光スイッチが望まれている。

以上のことから、まず本質的に高速応答が可能で、なおかつ高い非線形性を有する材料を用いて光スイッチを構成することが最も望ましい。図 6—4 は、材料の応答速度を横軸に、非線形性の大きさ (χ^3) を吸収係数で割ったものを縦軸にした各種材料の性能比較図である。一般にフィギュア オブ メリットは一定と言われており、一部低温での観測例を除けば、応答速度の速いもののほど非線形性が小さい。我々が検討しているスクエアリリウム色素 J-会合体は、これらの中で応答速度が速い割には非線形性が大きいといえる。特に縦軸での値は、J-会合体の大きな線形吸収係数によるところが大きく、非線形性が大きいものの吸収が非常に大きいために図中では下の方になってしまう。したがって、J-会合体の大きな吸収係数を活かしたデバイス形態を提案できれば、超高速光スイッチングを可能にする有効な素子を構築できる可能性がある。特にスクエアリリウム色素 J-会合体は大面積で薄膜化することができ、スピコート膜は吸光度 1~2 大きな光学濃度を示す。すなわち、薄膜型素子でこの大きな吸収を利用することにおいて、J-会合体を活用することが有効になる。さらに大面積を利用して、一度に多くの信号光を一括変換できる可能性を有する。

6—1—2．フェムト秒パルスの特徴を活かした時間・空間変換

スクエアリリウム色素 J-会合体膜の特徴として、J-会合体内の励起子非局在性のために比較的弱い光照射により吸収飽和が観測されること(この場合制御光エネルギーが小さいと言い換えられる)、ストークスシフトのない(散乱過程のない)励起子緩和により吸収飽和の回復速度が速いこと、100 nm 程度の膜厚で大きな吸光度を有すること、大面積薄膜を容易に形成できることが挙げられる。一方スイッチングに制御光

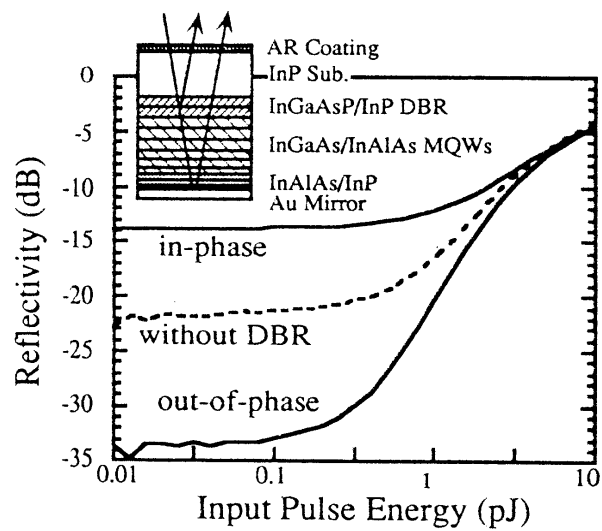


図 6—3 ファブリペロー型光スイッチと光励起に伴う反射率変化

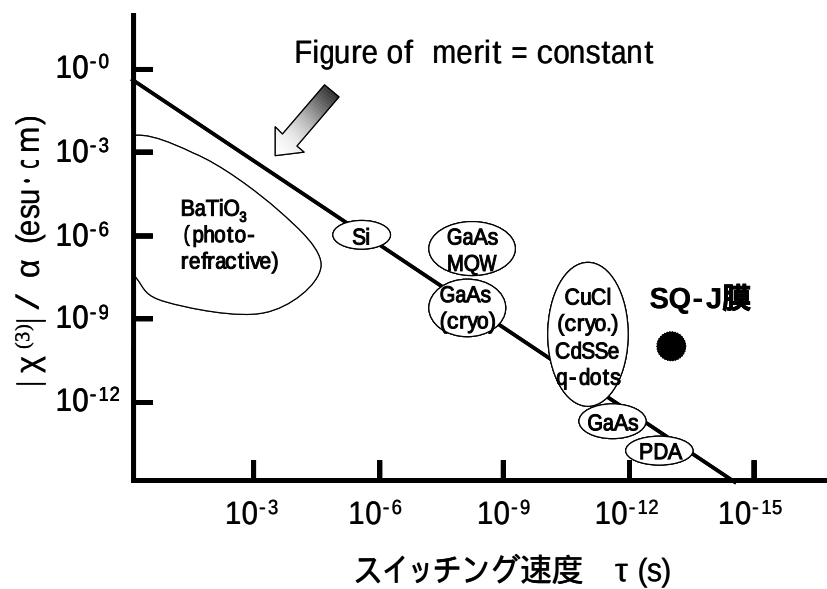


図 6—4 各種材料のスイッチング速度と非線形性

および信号光として利用するフェムト秒光パルスには以下の4つの大きな特徴がある。

光の継続時間が短い：単位時間に送れる情報量を増やすことが可能になる。

尖頭出力が大きい：平均出力が同じでも継続時間が短いため、非線形現象を起こしやすい。

波長幅が広い：繰り返し数が少ないので波長が広がる（不確定性原理による）。

紙のように薄い：100 フェムト秒であれば厚さはわずか $30\ \mu\text{m}$ にしかない。

このようなフェムト秒パルスの特徴は単に光通信だけでなく、様々な光学情報処理にも応用可能性があり、多くの研究がなされている。特に注目されるのが、フェムト秒パルスを用いた時間空間変換である。大まかに言って時間・空間変換には、下記の2つの方法がある。

フェムト秒パルスの時間波形と周波数波形の関係を利用する。フェムト秒パルスをグレーティングなどで広げ周波数領域で信号を書き込み、これを時間波形として伝播し、再度周波数に展開することにより信号を読み出す。周波数に展開する際には、グレーティングなどの分散素子を使うので、フェムト秒パルスが空間的に広げられる。このため周波数領域での空間と時間波形との変換になるので、空間・時間（あるいは時間・空間）変換と呼ばれている⁵⁻⁸⁾。図6—5に提案されている原理図を示す。

フェムト秒パルスを空間的に広げ、斜方から媒質に照射したときの到達時間の差を利用する。この方法では、フェムト秒超短パルスには光の進行方向において空間的に非常に薄いという特徴が活かされる。例えば、100 フェムト秒の光パルスは $33\ \mu\text{m}$ の厚さしかない。図6—6に示すように一つのフェムト秒パルスを2つに分けて、二次非線形光学結晶に2つの角度から照射する。時間的に同時に照射された領域だけが二等分角の方向に和周波光（SHG）を発生する⁹⁾。発生したSHG光の横方向の強度プロファイルは、元の光の時間波形を反映する。この方法はシングルショットオートコリレーターとして比較的繰り返しの低いフェムト秒パルスの時間幅計測に利用されているが、空間・時間変換として捉えることができる。同様な原理を利用し、媒質の非線形応答の時間変化を空間的に観測する、時分割非線形ポラリグラフィなども提案されている¹⁰⁾。

空間・時間変換を光スイッチの原理として利用しようとする場合、の方法では、利用するフェムト秒パルスが時間波形と周波数波形の間にフーリエ変換の関係が成立するトランスフォームリミットな理想状態が必須となる。実験的には実施可能であるが、光通信の実際上の利用においては、透過してきた媒質の分散などにより時間波形・周波数波形共に乱れているのが通常であり実用性が低い。一方の空間的な到達時間差を利用する場合には、パルスの時間幅のみを利用するので、媒質の分散などはほとんど問題にならない。この視点から、もし超高速で応答し、かつ大面積な薄膜を形成できる非線形光学材料があれば、一括型の直・並列分波素子が構築できるはずである。

3章および4章でスクエアリリウム色素J-会合体が室温で高効率・超高速の吸収飽和特性を示すことを見出された。スクエアリリウム色素J-会合体は、LB法やスピ

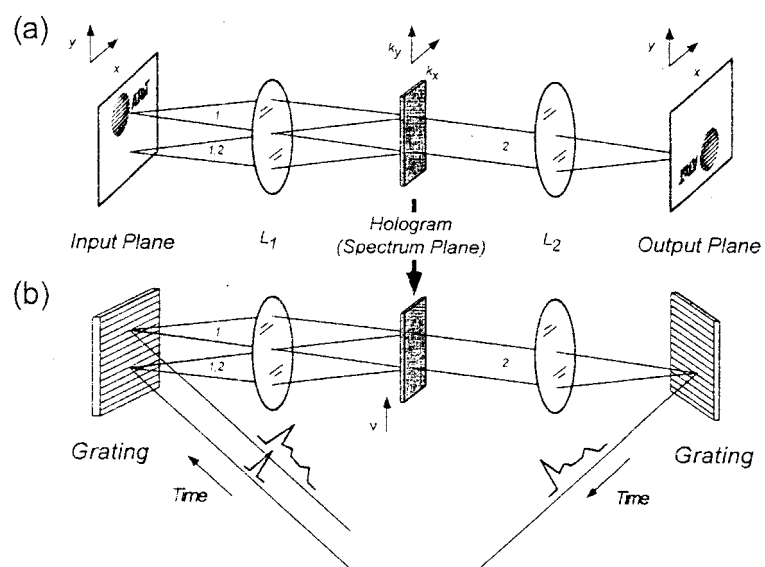


図 6 - 5 フーリエ変換を利用した空間・時間変換による空間像の時間波形への書き込み。

- (a) 通常ホログラムにおけるフーリエ変換
- (b) 空間時間変換におけるフーリエ変換

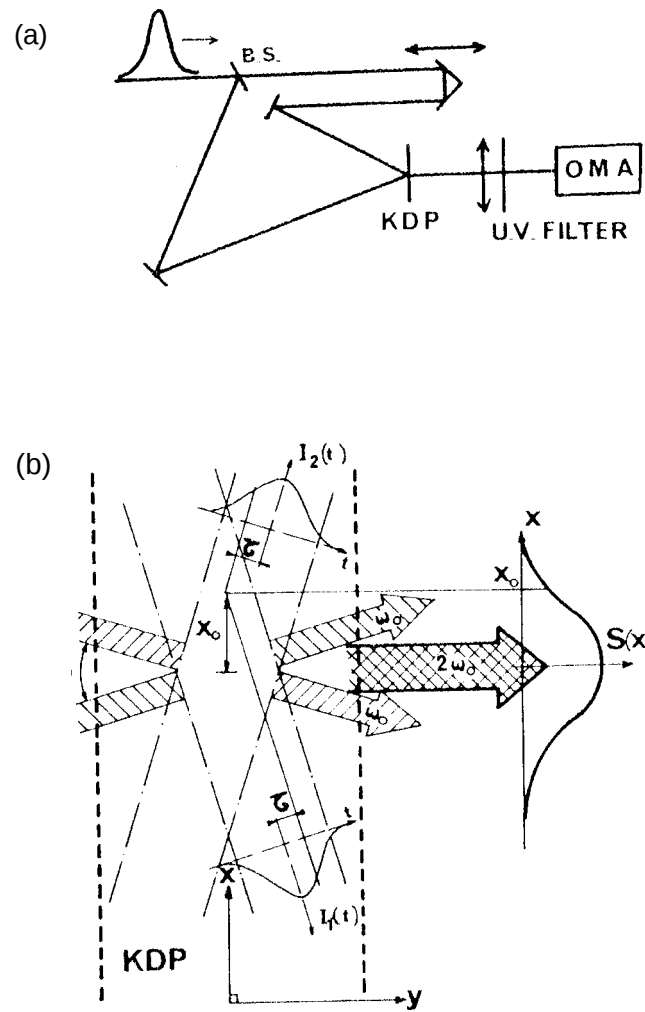


図 6—6 シングルショットオートコリレーションの光学系 (a) と
非線型結晶内での和周波発生 (b)

ンコート法で基板上に薄膜化することが可能で、大面積の超高速応答薄膜を得ることができる¹¹⁻¹⁴⁾。さらに、このスクエアリリウム色素 J-会合体の吸収係数は、 10^6 /cm と極めて高い。数十 nm レベルの薄膜で十分な吸収を有する素子の構築が可能であり、薄膜内での伝播時間や分散の影響はほとんど無視できる。したがって、シングルショットオ - トコリレーターと同様な の原理は、超高速応答し大面積化が有利な、色素会合体膜の利用形態として最も適している。実際に空間・時間変換により一括して時間多重信号を分割する方法として図 6—7 の原理を考えた。二次元面上のスクエアリリウム色素 J-会合体からなる光スイッチング薄膜の法線方向から、ピコ秒間隔の信号光パルス列を照射する。一方制御光フェムト秒パルスは斜めからスイッチング膜の同スポットに照射する。膜は制御光照射に伴い吸収飽和を起こすが、面内では図中手前から奥に向かって時間差が生じる。したがって光スイッチング膜に照射された信号光は、膜面上で制御光と出会った位置が最も透過率が高くなり、到達時刻の異なるそれぞれのパルスは、透過率が増大した空間位置が異なる状態で膜を透過する。つまり、各パルスの透過率の高い領域の光だけが強調されることになり、ちょうど連発信号光パルスが空間的に一部切り出されて光スイッチング膜を透過してきた形になる。透過した信号光を二次元状の受光素子で観測すれば、透過率変化に伴う空間パターンすなわち信号光パルス列の時間波形を観察できるはずである。本章では以上に述べたスクエアリリウム色素 J-会合体膜の超高速非線形光学応答を利用した、時間情報の空間情報への変換を実証する。まず、スクエアリリウム色素 J-会合体膜の光スイッチング特性について述べ、次に時間-空間変換の実験結果について考察する。

6—2．実験

本章では、スクエアリリウム色素 J-会合体膜を光スイッチング膜として利用する。光スイッチングの原理として、吸収飽和に伴う透過率変化を利用する。このため、透過率変化が、十分に大きな比率で起きる必要があり、膜の吸光度が大きいほど透過率変化が大きく観測されることから、膜としては第 4 章で述べたスピコート膜を使用した。スピコート膜には図 6—8 に示す 4 つのブチル基を置換したスクエアリリウム色素を用いた。スクエアリリウム色素 1 wt% の 1,2 ジクロロエタン溶液をガラス基板上(50 mm 角、1 mm 厚) に滴下し、2000 rpm でスピコートすることにより、約 100 nm 厚の J-会合体薄膜を得た。得られた膜の吸収スペクトルを図 6—9 に示す。776 nm に J-会合体に特徴的な先鋭な吸収帯 (J-吸収帯) を示し、ピーク波長の吸光度はおおむね 1 ~ 1.5 であった。

フェムト秒白色光によるポンプ・プローブ分光には、これまでと同様に 1 kHz のチタン・サファイヤ再生増幅器を有する OPA (光パラメトリック増幅器) システムを用い、ポンプ光にはシグナル光の SHG (780 nm) を、プローブ光にはアイドラー光をサファイヤに集光することによって発生するフェムト秒白色光を使用した。この測定

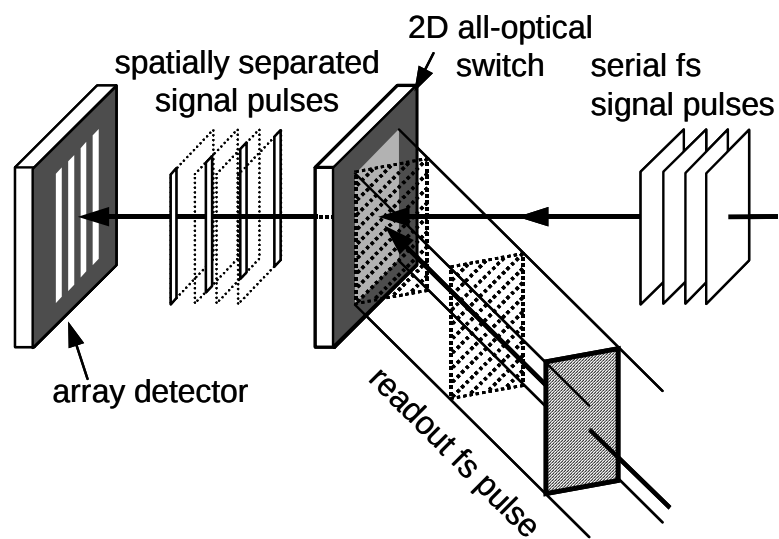


図 6—7 二次元光スイッチによるシリアル信号：時間情報のパラレル信号：空間情報への変換

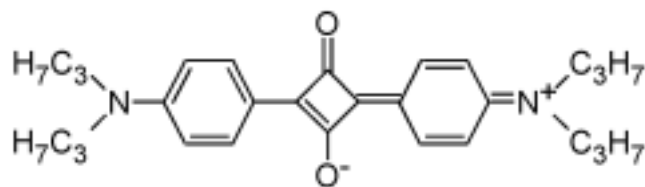


図 6—8 4つのブチル基を置換したスクエアリリウム色素

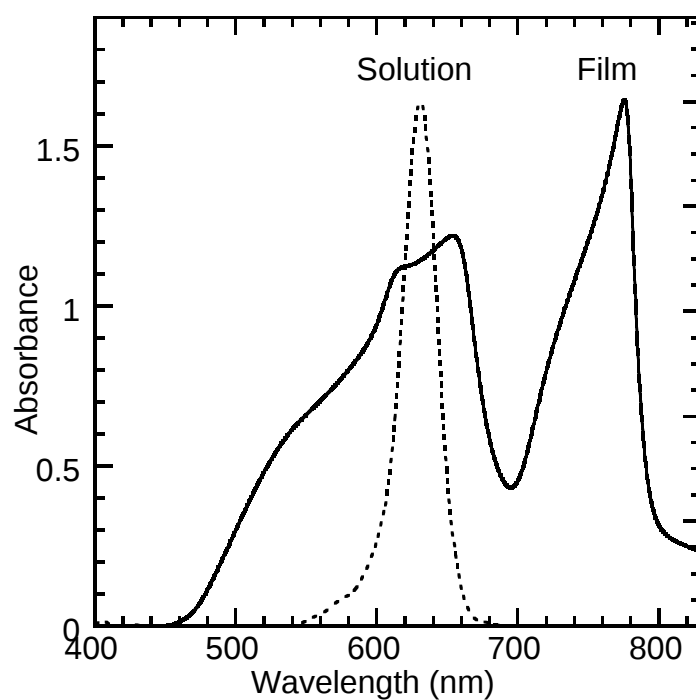


図 6—9 J-会合体スピンコート膜（実線）と色素溶液（破線）の吸収スペクトル

系での時間分解能は、ポンプ光とプローブ光の相互相関和周波発生から 200 フェムト秒と計測された。

J-会合体膜の応答速度をより正確に把握するため、時間分解能のさらに高い光学系も適用した。この高分解能測定系では 20 フェムト秒クラスの超短パルスが発生するブロードバンドモードロックチタンサファイアレーザーを用いて、スピンコート膜の応答速度を評価した。光源としては 76 MHz のモードロックチタンサファイアレーザー (KML) を使って、それぞれ単色のポンプ・プローブ法により応答速度を評価した。このレーザーは、20 フェムト秒の超短パルスが発生する。すなわちより高い分解能で、膜の応答速度が計測されるはずである。当初レーザーからの発振光を単純に 2 つに分け、それぞれをポンプ光とプローブ光として計測を行ったが、ポンプ光とプローブ光が時間的に一致する時間原点で、膜により散乱したポンプ光がプローブ光と干渉することによるノイズが原因で、吸収飽和の計測が困難であることが分かった。そこで、ポンプ光とプローブ光の干渉を避けるために 2 つの方法を適用した。

ポンプ光とプローブ光の波長を一致させる共鳴励起における測定では、音響光学素子 (AOM: キャリア周波数 80 MHz) のドップラーシフトを利用し一方 (今回はポンプ光) の発振波長をわずかに (80 MHz) シフトさせ、干渉を解消する¹⁵⁾。

(*モードロックレーザーの発振光は発振波長に連続的なスペクトルを有するのではなく、例えば 76 MHz の繰り返し発振の場合には、76 MHz 毎に輝線を有する。したがってわずかに周波数をシフトさせると輝線間の周波数差で干渉するようになる。ちなみに 80 MHz シフトさせた場合には 4 MHz で干渉するため、この周波数からかけ離れた周波数帯で観察する場合には、干渉がノイズにならない)

より高速応答が期待される長波長ポンプ、共鳴プローブの計測では、ポンプ光とプローブ光の波長重なりを無くし、干渉を解消する。

以上の 2 つの方法により J-吸収帯を直接励起した時と、励起光を長波長側にずらした時の応答速度をポンプ・プローブ法により計測した。

まずの方法による計測の光学系を図 6—10 に示す。プリズムペアは、計測における光学部品の分散を補正するために使用した。補正量はプリズム間の距離により調整した。さらに J-吸収体とポンプ光・プローブ光の波長重なりを高めるためにプリズム後方にスリットを配置して、波長を制限した。ハーフミラーにより分けられたポンプ光は AOM により点滅させると共にドップラーシフトにより波長をわずかにシフトさせる (一次光)。プローブ光は AOM で点滅させるだけで (ゼロ次光) 試料に照射した。AOM による点滅周波数はそれぞれ 1.00 および 1.05 MHz とし、差周波である 50 KHz の信号をロックインアンプにより計測した。

次にの方法において用いた光学系を図 6—11 に示す。この場合ポンプ光とプローブ光の波長成分を独立に切り出すため、スリットを 2 つ用いた。また、波長の重なりが無いので、AOM は、いずれもドップラーシフトしないゼロ次光を使用した。

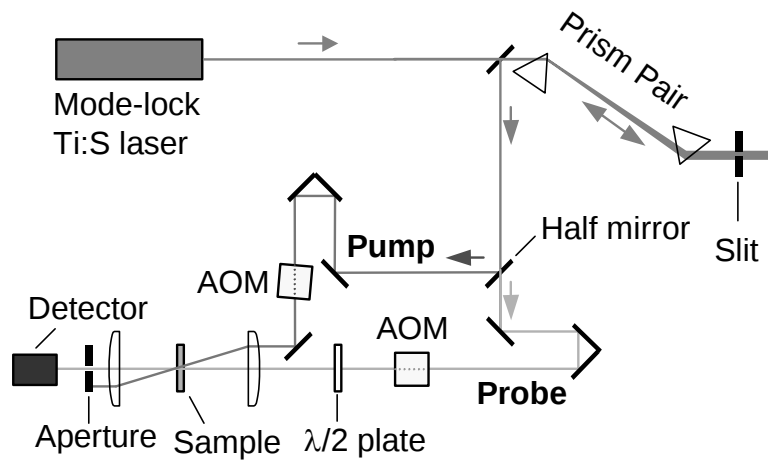


図 6 - 1 0 AOM のドップラーシフトを利用した
単色ポンプ・プローブ測定系

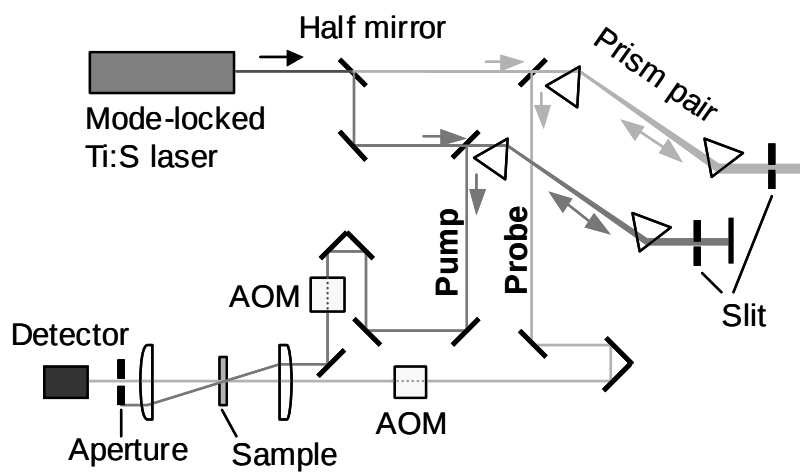


図 6 - 1 1 二色ポンプ・プローブ測定系

一方、面型光スイッチによる時間-空間変換には、フェムト秒分光と同様に 1 kHz のチタン・サファイヤ再生増幅器を有する OPA (光パラメトリック増幅器) システムを用いた。これは、実際に変換像を得るためには数十%の透過率変化が必要とされること、さらに大面積で励起光を照射する必要性から、原理検証には強力なレーザーパルスを発振できる 1 kHz の再生増幅器が必要になった。制御(励起)光として 1 kHz のチタン・サファイヤ再生増幅器の発振光 (795 nm) を用いた。また、信号光としては、最も大きな透過率変化が得られる共鳴波長(776 nm)の光を、再生増幅光を用いた OPA のシグナル光の二倍波から得た。用いた実験系を図 6—12 に示す。信号光パルス列としては、ビームスプリッターとレトロリフレクターを用いて作製した 4 連のものを使用し、パルス間隔は 1 ピコ秒 (1 テラヘルツ) に調整した。この連発信号光パルスはスクエアリリウム色素 J-会合体膜の法線方向から照射した。また、制御光は法線から 17.5 度傾けて照射し、1 ピコ秒の時間間隔が、1 mm の空間距離に相当するように配置した。信号光の検出にはレンズ無しの CCD カメラを使用し、必要に応じて ND フィルターを使って光量を調整した。

6—3 . 結果および考察

6—3—1 . J-会合体スピコート膜の光スイッチング特性

図 6—7 で示した空間・時間変換の原理による一括変換型光スイッチの原理を検証する前に、スクエアリリウム色素 J-会合体スピコート膜の光スイッチングにおける応答速度を計測した。これまでのように、スピコート膜の応答速度をフェムト秒白色光による分光測定すると、図 6—13 に示す過渡吸収スペクトルが得られる。吸収飽和の緩和時間を J-吸収帯のピーク波長で求めると、200~300 フェムト秒の字定数を有する速い成分と、10~20 ピコ秒の遅い成分を得る。また、励起波長をわずかに超波長ずらすことで、高速成分のみの応答を発揮できることが確認される。これらの結果において、速い成分の時定数である 200~300 フェムト秒は観察に用いたフェムト秒白色光の時間幅に相当する。すなわち、本来の応答速度を知るためには、もっと時間幅の短いパルスを使用する必要がある。また、実際の光スイッチにおいては白色光を分光するのではなく、透過した信号光を直接受光素子で観測することになるので、単色の信号光で応答速度を評価する必要がある。さらに実際の光スイッチでは、非常に高繰り返し動作が求められる。1 kHz に比べると 76 MHz という繰り返し速度は、実用的な評価にずっと近づくことになる。以上のことから、20 フェムト秒クラスの超短パルスを発生するブロードバンドモードロックチタンサファイヤレーザーを用いて、スピコート膜の応答速度を評価した。

まず図 6—10 の方法による光学系で、単色光による応答速度を評価した。この場合は、ポンプ光とプローブ光は、同じスペクトルのものが使用される。応答の大きさと 20 フェムト秒の広いスペクトルから切り出すポンプならびにプローブ光のスペ

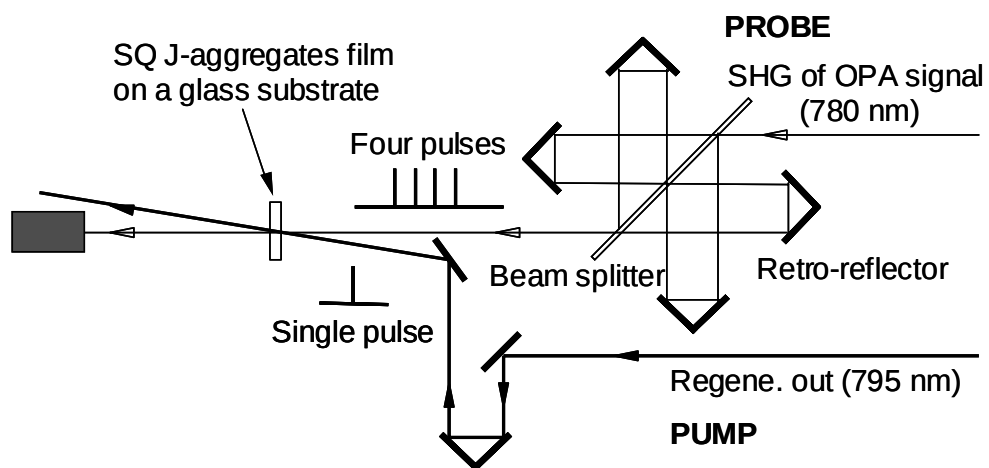


図 6 - 1 2 テラヘルツ連発パルス（４連）の時間・空間変換
（直・並列変換）実験系

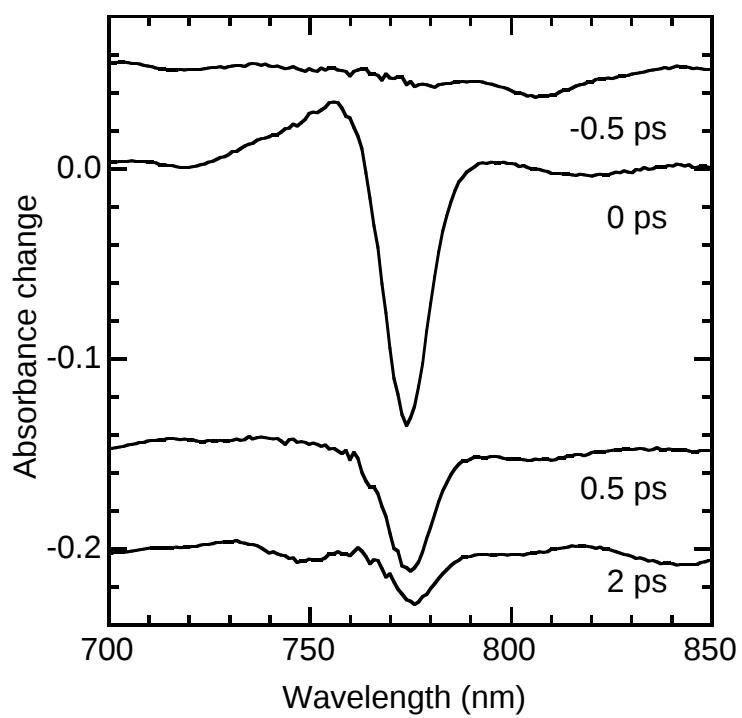


図 6 — 1 3 スクエアリリウム色素 J-会合体スピンコート膜の過渡応答スペクトル

クトル成分の関係から、図 6—14 に示すスペクトルのものをポンプおよびプローブ光として使用した。すなわち発振光広いスペクトルの中から J-吸収帯の透過率変化する波長領域に重なっている成分をスリットにより切り出した。ポンプ・プローブ測定の結果、図 6—15 に示す応答曲線を得た。実線で示すのが緩和時間を 2 つの指数関数でフィッティングした結果で、速い成分 140 フェムト秒と遅い成分 950 フェムト秒がほぼ同じ比率で観察された。また、点線で示したのは、ポンプ光とプローブ光の和周波発生から観察した重なりで、この計測が 60 フェムト秒の時間分解能を有していることを示している。観察された透過率変化は、ポンプ光エネルギーに比例して大きくなり、干渉によるノイズではなく吸収飽和を観測していることが確認された。ポンプ光のパルス当たりわずか $3.75 \text{ fJ}/\mu\text{m}^2$ で応答が確認されたことから、J-会合体膜の高い非線形性ばかりでなく本測定法の高い感度が示された。現在のところ観察された遅い成分は、実励起に伴う励起子の超放射緩和過程を示し¹⁶⁻²⁰⁾、一方速い成分は、J-会合体の大きな遷移双極子モーメントによるダイナミックシュタルク効果を示していると考えている^{21,22)}。したがって、ポンプ波長を長波長にずらすことにより、遅い成分が無くなり、さらに双極子と光との離調が大きくなることにより速い成分もより速くなることが期待される。

そこで次に図 6—11 に示した 2 色の光を使う方法により、ポンプ光の波長をずらした場合の応答計測を行った。ポンプ光とプローブ光は図 6—16 に示す波長成分をそれぞれ用いた。プローブ光は吸収にかかっており、最も効率よく透過率変化が観測できるようにした。また、ポンプ光は遅い成分を除去するために、J-吸収帯にかからないように長波長成分を抜き出した。プローブ光とポンプ光とは重なりがわずかにしか無く、干渉によるノイズはほとんど発生しなかった。この方法でポンプ・プローブ測定を行ったところ、パルスあたりのポンプ光エネルギー $70.3 \text{ fJ}/\mu\text{m}^2$ で図 6—17 に示すような、98 フェムト秒の単一指数関数でフィッティングされる応答を得た。同様にポンプ光エネルギー依存性は線形であり、また計測の時間分解能は、和周波発生から 45 フェムト秒と観測された。励起波長を長波長にずらすことで、スクエアリリウム色素 J-会合体膜の応答速度を飛躍的に高速化することができることが分かった。残念ながら、長波長化することで多少強い励起が必要になるが、膜のダメージの面ではポンプ光が透明領域の光なので壊れにくくなる。その意味ではダメージの大きさと応答の大きさの関係はほぼ一定であり、長波長化によりで高速化するという利点を利用できることになる。

以上のように、超短パルスを発生するブロードバンドモードロックチタンサファイヤレーザーを有効に活用することにより、高い時間分解能でスクエアリリウム色素 J-会合体スピンコート膜の応答速度を正確に計測することができた。また、レーザーの発振繰り返し周波数が高いことから、比較的高周波でロックイン検出が可能になり、弱励起における応答を高感度に計測できた。これらの計測では、信号光が単色であり、繰り返し周波数が高いことから、より現実の光スイッチングに近い応答を得ることができた。J-会合体スピンコート膜のスイッチング膜としての実用性の高さが確認された。

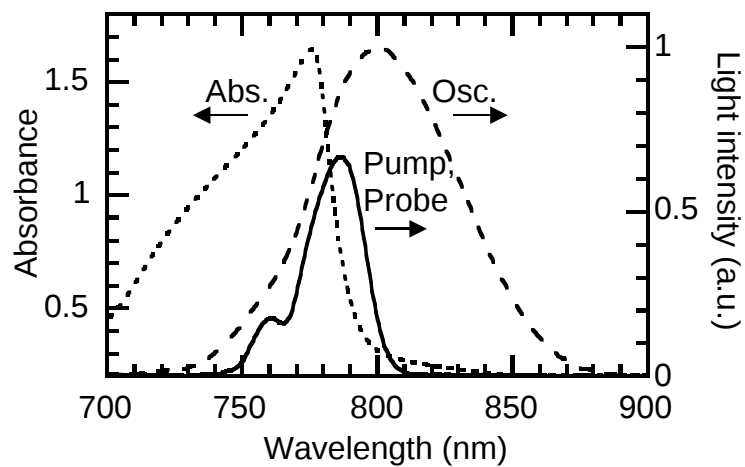


図6—14 レーザー発振光(破線)およびポンプ・プローブ光(実線)スペクトルとJ-会合体膜の吸収スペクトル(点線)

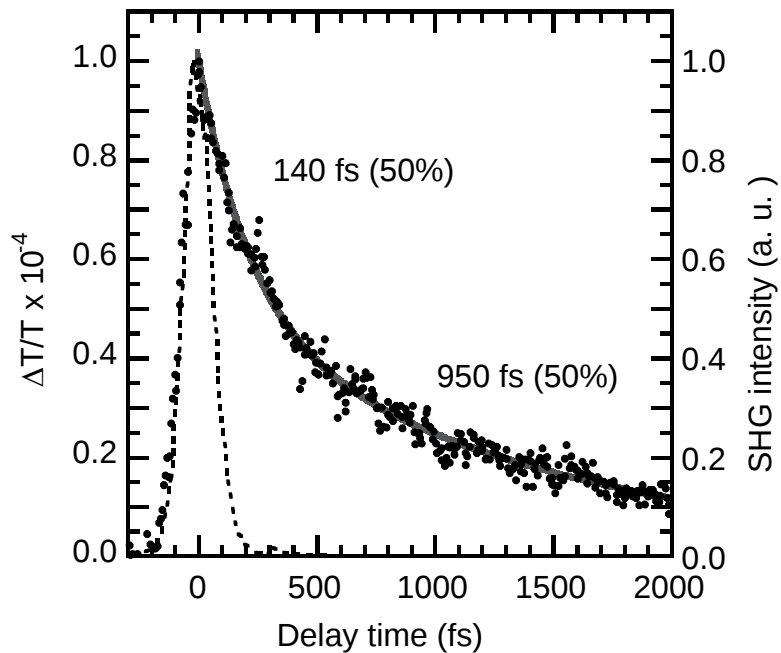


図6 - 15 共鳴励起による透過率変化の応答速度と指数関数によるフィティング(実線) 破線はポンプ光とプローブ光による和周波発生

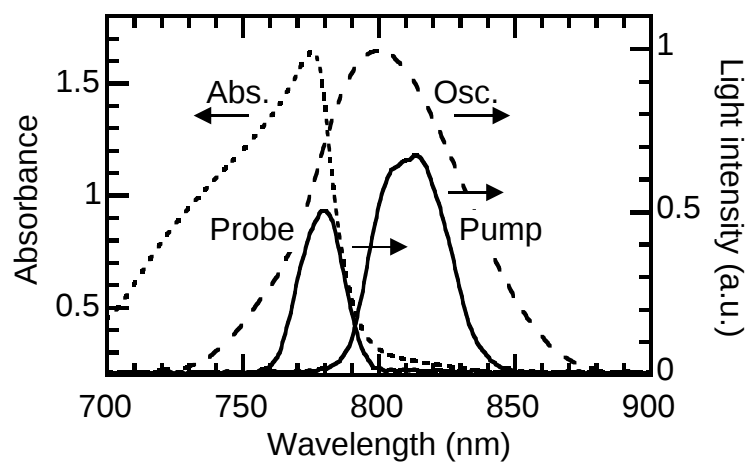


図6—16 レーザー発振光（破線）、ポンプおよびプローブ光（実線）
スペクトルとJ-会合体膜の吸収スペクトル（点線）

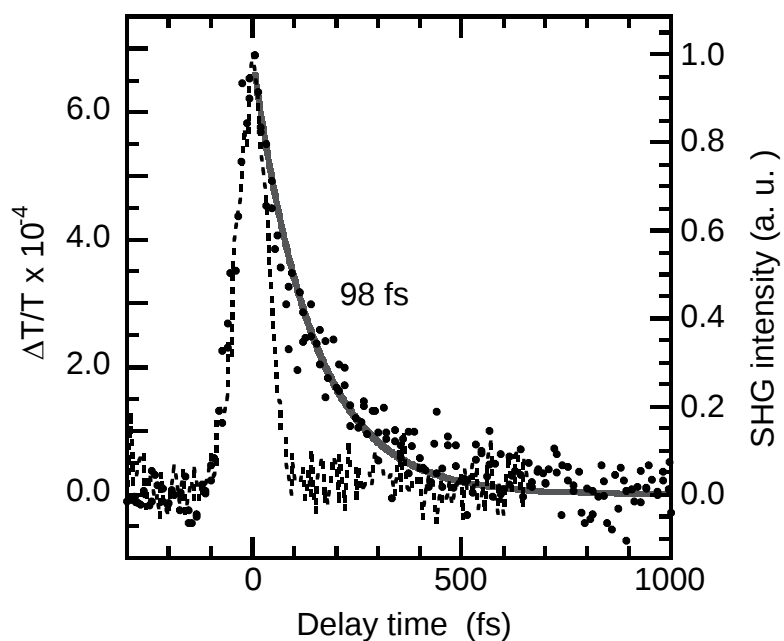


図6 - 17 長波長励起による透過率変化の応答速度と指数関数による
フィッティング（実線）、破線はポンプ光とプローブ光による和周波発生

6—3—2 . J-会合体膜による1テラヘルツ信号光の時間・空間変換

前節では、スピコート膜において、98 フェムト秒の超高速応答を得ると共に、吸収飽和が1ピコ秒後にほぼ完全に回復することが確認された。したがって、この膜を用いれば、1ピコ秒間隔のつまり1テラヘルツの信号光の時間空間変換が可能になる。実際に図6—7の原理で変換像を得るためには数十%の透過率変化が必要とされる。さらに、大面積で励起光を照射する必要性から、前節とは異なり原理検証には強力なレーザーパルスを発振できる1kHzの再生増幅器を使用した。プローブ光としては最も透過率変化が得られるようにJ-吸収帯のピークに相当する776 nmの光を、またポンプ光としてはJ-吸収帯の長波長側という点とレーザー装置の制約から795 nmの光を使用した。

まず、この1kHzの単色光によるスイッチングでどの程度のオン/オフ比と応答速度が得られるのかを測定した。図6—18は単発の信号光と制御光を用いて吸収飽和を起こした時の、時間原点(同時照射)での信号光の透過スペクトルを、制御光無しでの透過スペクトルと比較したものである。この時の制御光の照射エネルギー密度は、パルス当たり800 fJ/ μm^2 でビーム径は0.6 mmであった。図より、制御光照射により信号光の透過率が明確に増大していることが分かる。波数単位で積分したエネルギーの比較から、制御光照射に伴う透過光の増大は約30%であることが分かった。また、制御光の散乱成分は信号光の4%以下であり、受光する二次元画像には影響はないと考えられる。

次に応答速度を評価した。図6—19に見られるように今までと同様の高速緩和が確認され、制御光照射1ピコ秒後には、透過率変化が73%回復することが確認された。前節に比べて応答の回復速度が遅いのは、J-吸収帯に対しての制御光の離調が小さいためと考えられる。装置上の制約のため致し方ない。これらの結果から、直・並列変換に伴い切り出される連発信号光パルス列の画像は、CCDカメラで十分に捉えられる光量および線幅を有していることが予想される。

そこで制御光・信号光ともに照射ビーム径を10 mmに広げ、直・並列変換を試みた。制御光の照射エネルギー密度は、先の実験と同じにした。図6—20はCCDカメラで観測された画像である。図中(a)は信号光のみ、(b)は信号光と制御光を照射した時の画像である。この差分像が(c)であり、スクエアリリウム色素J-会合体の吸収飽和に伴う透過率変化で切り出された4連の信号光パルスが明瞭な4本のラインとして確認できる。図中(d)は差分像の断面を見たもので、左から右への空間位置の1 mmは、時間軸上での1ピコ秒に相当する。各ラインのピークが1 mm間隔で観察されている。また(d)における各ピークの右側が多少すそ野を有しているのは、図6—19における応答特性を反映している。画像上で縦方向に細かなラインが見えるのは、用いた光学部品で信号光の左右端が遮られたための回折の影響であると考えている。また今回は、制御光・信号光ともにガウシアンに近いプロファイルのレーザー光を用いたのでどうしても中心部分が明るくなってしまった。多重度をさらに増やした実験を進めるためには、これらの点を改善して行く必要がある。

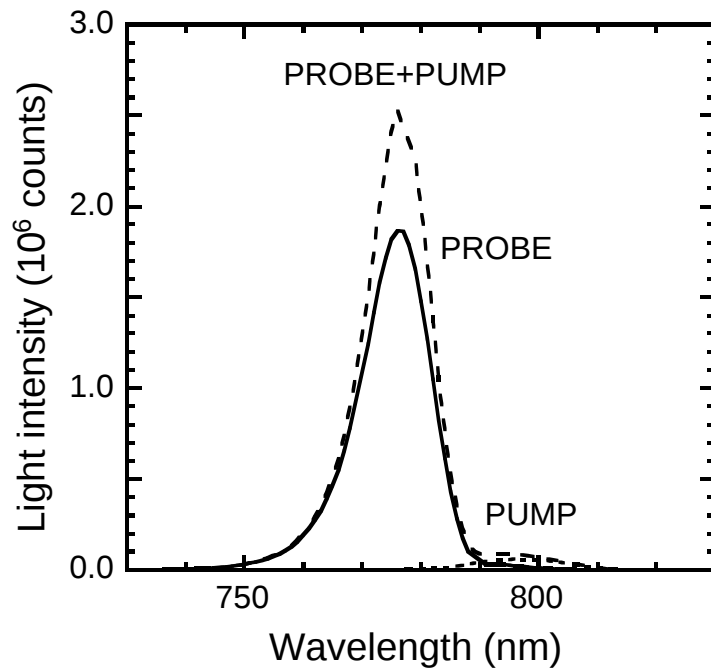


図 6—1 8 信号光方向に透過したパルスのスペクトル。破線は信号光と制御光が同時に照射された時、実践は信号光のみ、点線は制御光のみ。エネルギー単位での積分強度比は 1.3 : 1.0 : 0.039

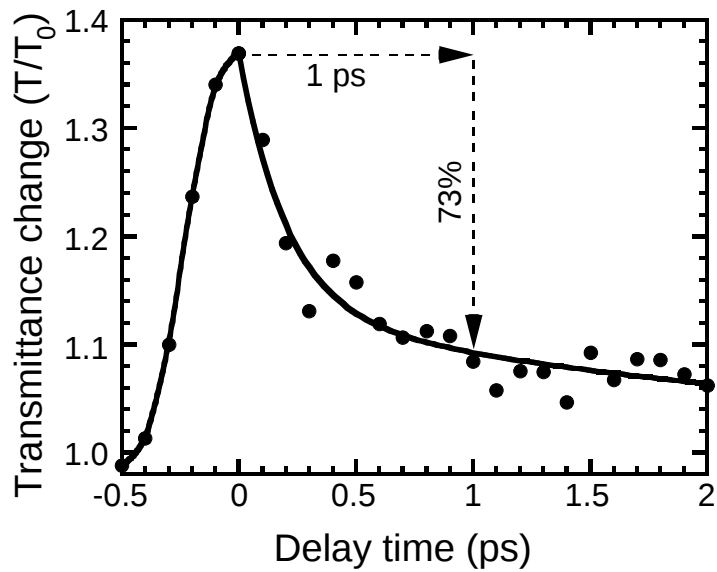


図 6—1 9 制御光照射に伴う信号光の透過率変化の応答および緩和速度。

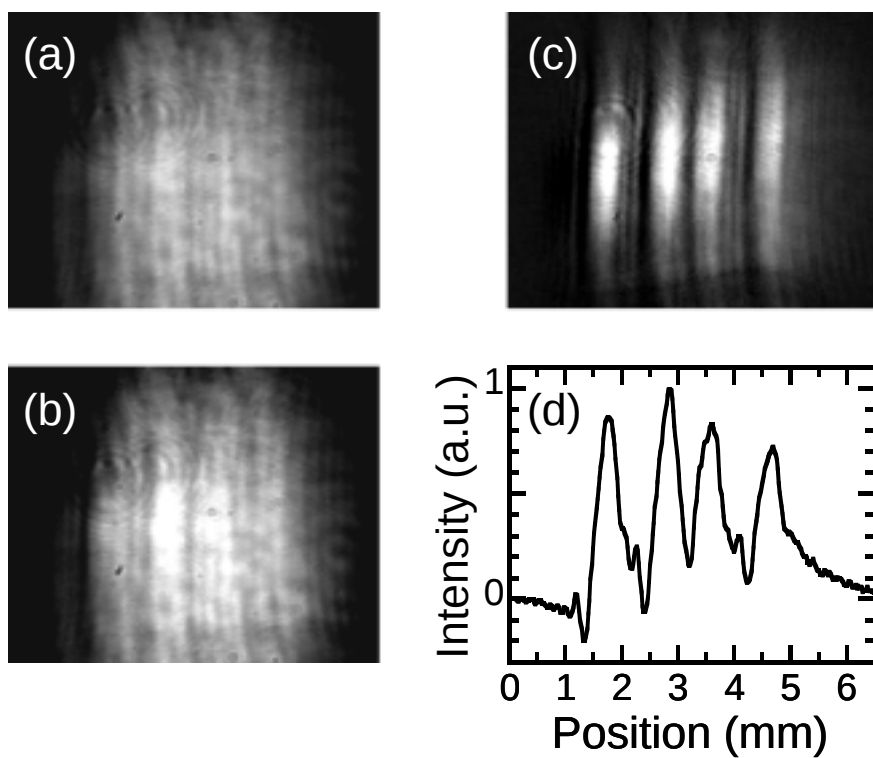


図 6 — 2 0 CCD カメラで捉えた信号光のビームパターン。
 (a)は信号光のみ、(b)は信号光および制御光照射時、(c)はその差分像、(d)は差分像の断面における強度分布を示す。

6—4．結言

スクエアリリウム色素 J-会合体膜は高効率・高速の光学応答を示し、この膜を用いて 1 テラヘルツの信号光パルス列を一括で空間的に並列に変換することに成功した。まず、光スイッチング特性として、非常に高効率かつ光速応答することを確認した。この光-光スイッチング特性そのものが、光情報としてのポンプ光により、別の光情報としての信号光を制御するという意味での情報変換機能であり、スクエアリリウム色素 J-会合体膜はその高秩序構造による機能発現という意味で、超高速性を発揮している。すなわち J-会合体の機能を活かすという意味で、J-会合体に特徴的な J-吸収帯の強い吸収を利用することが有効であることを確認した。

さらに、J-会合体膜の薄膜という構造的な特徴と、超高速応答する機能をフェムト秒パルス光と組み合わせることにより、新たに時間-空間変換という機能を発現することが可能になった。つまり面型の J-会合体膜は高効率に時間情報を空間情報に変換する能力を有していることが示された。制御光照射に伴う透過率変化は 30% で、これに必要な照射エネルギー密度はパルス当たり $800 \text{ fJ}/\mu\text{m}^2$ であった。応答速度をさらに向上させるためには、より長波長側へずらす必要がある。しかしながら、制御光エネルギーがより強い必要が生じる。また、信号の ON/OFF 比を向上させるためには、反射などを利用してゼロバックグラウンドで変化量だけを信号化する必要がある。今後さらに素子形態の設計により、これらが改善して行くことが期待される。また多重度向上には、現在使用している空間的な一軸だけでなく、直行するもう一軸に大きな時間差を設けることで飛躍的に改善される可能性がある。以上のように実用的な光スイッチングデバイスという観点からは未だ課題は多いが、超高速応答という J-会合体に特長的な機能の応用形態提案という意味では新しい領域への可能性を示せたものとする。

参考文献

- 1) 例えば、加藤 雅治、蓮田 宏樹、日経エレクトロニクス、**788**, 143-167,(2001).
- 2) 山本 貴司、吉田 英二、田村 公一、中沢 正隆、電子情報通信学会誌, **J83-B**, 625 (2000).
- 3) S. Nakamura, Y. Ueno, and K. Tajima, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, **11**, 1575, (1998).
- 4) H. Kobayashi, R. Takahashi, Y. Matsuoka, and H. Iwamura, *Electron. lett.*, **34**, No. 9, 908, (1998).
- 5) C. Froehly, B. Colombeau, and M. Vampouille, *Progress in Optics*, edited by E. Wolf, (North Holland, Amsterdam, 1983) Vol. 20, p. 65.
- 6) K. Ema, M. Kuwata-Gonokami, and F. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 2799, (1991).
- 7) M. C. Nuss, M. Li, T. H. Chiu, A. M. Weiner, and A. Partovi, *Opt. Lett.*, **19**, No. 9 664 (1994).
- 8) M. C. Nuss, and R. L. Morrison, *Opt. Lett.*, **20**, No. 7, 740 (1995).
- 9) F. Salin, P. Georeges, G. Roger, and A. Brun, *Appl. Opt.*, **26**, No. 21, 4528 (1987).
- 10) M. Fujimoto, S. Aoshima, M. Hosoda, and Y. Tsuchiya, *Opt. Lett.*, **24**, No. 12, 850 (1999).
- 11) M. Furuki, L. S. Pu, F. Sasaki, S. Kobayashi, T. Tani, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, No. 21, 2648 (1998).
- 12) M. Furuki, O. Wada, L. S. Pu, Y. Sato, H. Kawashima, and T. Tani, *J. Phys. Chem. B*, **103**, No. 36, 7607 (1999).
- 13) S. Tatsuura, M. Furuki, M. Tian, Y. Sato and L. S. Pu, *Mat. Res. Soc. Proc.* **561**, 105 (1999).
- 14) S. Tatsuura, M. Furuki, M. Tian, Y. Sato and L. S. Pu, *Nonlinear Optics* (to be published, 2000).
- 15) K. L. Hall, G. Lenz, A. M. Darwish, and E. P. Ippen, *Opt. Commun.* **111**, 589 (1994).
- 16) J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **99**, 8466 (1993).
- 17) J. R. Durrunt, J. Knoester, and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **222**, 450 (1994).
- 18) F. C. Spano and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **95**, 7526 (1991).
- 19) B. Kopainsky and W. Kaiser, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 357 (1982)
- 20) S. de Boer and D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Letters*, **131**, 135 (1989).
- 21) A. Mysyrowicz, D. Hulin, A. Antonetti, A. Migus, W. T. Masselink, and H. Morkoç, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2748 (1986).
- 22) D. Frohlich, C. H. Neumann, B. Uebbing, and R. Wille, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **159**, 297 (1990).

第7章 結論

7—1．緒言

本研究では、生体分子のように分子間の相互作用により発現する高度な情報変換機能をより安定かつより単純な高秩序分子構造体で再現し、その応用形態としての分子デバイスを提案し機能実証することを目的とした。分子高秩序構造体としては、単純な自己組織構造であるにもかかわらず高機能発現の可能性が高い色素分子 J-会合体に着目した。これまでのシアニン系色素とは異なり安定性の優れたスクエアリリウム色素を検討し、同色素では J-会合体形成を初めて確認すると共に、J-会合体を形成する置換基構造の設計指針を得た。特に構造が明確な水面上単分子膜を評価し、J-会合体のコヒーレントな励起状態の存在を定量的に吸収飽和効率から算出した。さらにデバイス応用には欠かせない固体薄膜化についても、水面上単分子膜の高秩序構造をほぼ完全に維持した LB 膜の形成方法を確立すると共に、応用性を高めた極めて安定なスピンコート膜も得ることができた。このように安定な色素分子により J-会合体固体膜が得られたことは、増幅機能を有し繰り返し利用可能な超高感度ガスセンサや、フェムト秒超短パルスの特性を活かした時間・空間変換光スイッチなど分子デバイスとしての J-会合体の機能実証に結びついた。本章ではこのようにして分子デバイスによる情報変換機能発現を目指した本研究の成果を総括すると共に、そこから導かれる将来展望について考察する。

7—2．本研究の成果

本研究を始めるにあたって J-会合体を形成する分子としてスクエアリリウム色素を選択した。スクエアリリウム色素は熱的にも化学的にも安定でさらにその分子内分極構造の対象性から発現する極めて強い発色が高い光・電子機能を発現するポテンシャルを秘めていた。しかしながら分子のミクロな配列構造に関しての研究があまりなされなかったため、同じく顔料としてさらに安定なフタロシアニンに应用展開としての道が奪われていた。一方 J-会合体においては専らシアニン色素において形成が確認されただけで、他の色素系での明確な J-会合体は見出されていなかった。このため優れた増幅機能や非線形光学特性が研究レベルで熱心に行われる一方で、具体的なデバイス応用はほとんど提案されず、銀塩写真以外の用途では科学的な研究対象としての位置付けでしかなかった。すなわち安定性の高い分子を用いて高秩序構造を形成することによって初めて実用的な提案が可能になり、その意味でスクエアリリウム色素 J-会合体の発見および機能確認の価値は大きい。さらに、水面上単分子膜という界面張力の大きな理想的二次元場の利用は、分子間の相互作用を単純化し会合体形成を検討する環境としては極めて優れていた。ここで見出された J-会合体形成のための置換基構造の指針は、適度な立体障害の付与が J-会合体の形成を可能にし、その制御がアルキル置換基の炭

素数 1~2 個の単位で可能であるということである。この知見は単にスクエアリリウム色素のみに適用されるものではなく、同様に機能の注目される色素分子に適用可能であろう。しかしながら、その検証は本研究の範囲を越えていると考える。

見出されたスクエアリリウム色素 J-会合体は、水面上単分子膜という明確な単分子膜構造を有しているため、分子密度・吸光度などを性格に把握することで定量的な評価ができた。さらに固体薄膜化などに際して構造評価を行った結果、秩序性のレベルの異なる J-会合体を評価することができた。その中で特に J-会合体の機能発現の本質である励起状態の非局在性に関しいくつかの方法により評価した。色素 J-会合体のサイズに関してはこれまでも様々な議論があり、検討方法の違いによって J-会合体を構成する分子数にも大きな違いがあった。本研究でもいくつかの J-会合体サイズに関連する結果が得られた。しかしながら、得られる分子数の違いは相互に矛盾するものではなく J-会合体そのものの特徴を明確に表現するものであった。すなわち構造的な J-会合体のサイズは偏光顕微鏡や A F M・N S O M で観測されるシングルドメインのサイズであり、例えば水面上単分子膜では十ミクロン前後のサイズになる。ここに含まれる分子数は 10^8 のオーダーになる。果たしてこのサイズが励起子の非局在範囲かといえそうではなく、そこにはコヒーレントな連続範囲とインコヒーレントな連続範囲が存在した。吸収飽和効率から計算される吸収断面積内の分子数は水面上単分子膜で約 30 であった。これはコヒーレントな励起状態を形成する分子数である。一方、蛍光消光で観測されるトラッピングサイトの有効範囲内の分子数は混合 LB 膜で 50 分子であったが、これはインコヒーレントに励起エネルギーが移動し得る分子数である。顕微鏡で観察されるシングルドメインは構造的に連続であってもコヒーレントに励起されない。このことは、単結晶がフォトン一個で吸収が飽和しないことを考えると全く不自然ではない。低温にするとスクエアリリウム色素 J-会合体膜からの蛍光強度が大きくなることも、コヒーレンスを阻害する要因として分子の熱振動が絡んでいることは把握できる。さらに構造の秩序性が異なる水面上単分子膜・LB 膜・スピンコート膜の間で、コヒーレントな分子数が高秩序な物ほど大きいという結果から、構造的な乱れも阻害要因になっている。同様に置換基の異なる分子による LB 膜のトラッピングサイト有効分子数は、ストークスシフトの小さな膜ほど大きいという結果も得られた。これまでの多くの議論は、J-会合体を観察する上での前提条件の違いが異なっているためであり、必要とする機能の立場で J-会合体を観察すれば矛盾のない考察が可能であると考え。本研究では、有機材料研究が陥りがちな「有機材料の特長は分子のバラエティーがあること」という逃避に展開することなく、スクエアリリウム色素 J-会合体にこだわり、様々な製膜法や評価法を適用してきた。その成果として様々な意味での J-会合体を構成する分子数を矛盾なく理解することができ、J-会合体内部での励起状態の描像がより鮮明になった。

スクエアリリウム色素 J-会合体における情報変換機能の応用形態として、光を

入出力に使うことを試みた。J-会合体の大きな特長はJ-吸収帯という光学的な性質であり、このJ-吸収帯の吸収そのものおよびストークスシフトのない蛍光を利用することは、J-会合体というミクロな高秩序構造の機能をマクロに観測するためには最も有効な方法であった。さらにガスセンサでは、光だけでなく質量変化を *in situ* で同時に計測するという手法を適用した。このことはガス種の識別という機能をもたらしただけでなく、J-会合体の特長を明確にする上で大きな役割を果たした。J-会合体は秩序性の低い構造体に比べて増幅率が極めて大きいこと示した。このような複数の物性変化を同時に計測する手法は、情報変換機能の理解の点でも、また出力信号の信頼性向上の点でも、今後様々なケースに展開できる可能性がある。一方フェムト秒パルス照射による吸収飽和の観測は、J-会合体コヒーレントな励起状態を形成する分子数を把握する上で物性評価に利用できるが、さらにこの非線形な応答が光スイッチングという光・光情報変換機能として利用できることも示した。特に長波長側で非共鳴に励起したときのJ-会合体の応答は高効率にもかかわらず、100 フェムト秒を切る応答が確認された。J-会合体の応答としても最速の例であり、光通信という新しい分野への応用展開の可能性を示すことができた。分子デバイスというセンスでは、分子一つ一つに配線するなどということを考えがちであるが、J-会合体の利用という意味では、光デバイスへの展開が均質な膜を作ればよいという意味で、一つの約束された方向性であることが示せた。

7—3．本研究の展開

スクエアリリウム色素J-会合体を通して、高秩序分子集合体の励起状態における特徴的な物性と構造の関係を明らかにし、現状で可能かつ有効な応用形態を提案・実証してきた。しかし、J-会合体の分子配列そのものは未だに観察されておらず、J-会合体シングルドメインの応答を実際に可視化して観測することなど、科学的重要な課題に関して残されたものが多い。また今後さらに機能を高めた高秩序な構造体を目指すならば、水面上単分子膜を一つのドメインで形成することや、ミクロなアクセス系を設けてシングルドメイン一つ一つの出力を得るようなアプローチがあり得る。さらに、J-会合体の単結晶を形成し、これをデバイスとして加工するようなことも考え得るであろう。現状の微細加工技術や操作プローブ顕微鏡の技術を駆使すれば、これらのいくつかの課題は解決することが可能になると期待される。

一方本研究のように、情報変換機能としてその入力や出力に光を用いたことは、完全な構造体を必要としないこと、ミクロで複雑な配線を必要としないことなどの点で電子を扱うアプリケーションに比べて応用展開の閾値が低い。特にフェムト秒パルスとJ-会合体の超高速応答の組み合わせは、単純に超高速大容量光通信としての応用展開という価値だけでなく、時間・空間変換光という光と分子のデバイスサイズでの新たな係わり合いを提案している。光パルスがナノ秒やピコ秒のレベルであったときには、光の速度は無限に速いものであった。しかしながらフェムト秒の時間オーダーでは、光は

わずかにミクロンレベルの距離しか移動しない。したがって、光の進行速度に合わせたデバイス設計という新しいアプローチがフェムト秒の技術にはあり得る。すなわち超高速応答材料は光を目に見える移動体として扱うことのできる機能がある。その例としてテラヘルツパルスのシリアル・パラレル変換が実証できた。これはまさしくテラヘルツパルスを超高速シャッターにより止めて観察したと言い換えることができる。この技術は将来画像情報に関連した超高速信号処理・認識など新しい展開の可能性が期待される。

しかしながら将来の展開として必要なのは、果たしてJ-会合体が応用に最も適した材料なのかということ、ここでもう一度問いただすことであると考え。これまで述べたようにJ-会合体は高い非線形性と超高速応答を発揮し、時空間変換という新機能実証には優れた材料であった。また、ガスセンサにおいてもその感度は未だに越えるものが提案されていない程高感度であった。しかし、実用面で求められている機能は効率や速度だけではない。安定性や制御性・生産性など様々な面での総合的な性能が求められている。本研究は機能実証の段階でまとめたが、今後の展開という意味ではこのような機能性高秩序分子集合体の光学的応用研究は岐路に立たされている。単に情報変換機能向上を追及するのではなく、応用面でのスペック達成のためにはJ-会合体の利用にこだわるのではなく、さらなる分子の安定化や必要最低限の秩序性という解を探索していく必要があると考える。そうした意味では、既に実用化した有機感光体やCD-R、さらに現在実用化を迎えつつある有機LEDなどの研究開発が辿った道筋を参考になるはずである。

7—4．結言

生体のように機能性分子による高秩序構造を任意に構築しシステムとして機能させるような真の分子エレクトロニクスの達成は、未だに錆びない夢であり続けている。本研究が提供した成果は、ミクロな高秩序構造の機能をマクロに利用する形態の提案という段階であり、その永い道のりにおいてはほんの一步に過ぎない。近年ナノテクノロジーが騒がれるようになり、分子一個の物性を評価することが可能になった。このような現状において、分子レベル演算機能を実現しこれをそれぞれ配線したような分子システムを作ろうというような提案も見受けられる。しかしながら、任意にデバイスサイズまで分子を配置することが困難な現状において、人間が利用可能な分子ネットワークシステムを既存技術の単純な延長上で作り得るとは思えない。もし分子ナノテクノロジーのみに重点を置くならば、この遠大なギャップを早急に埋めない限りその将来には、以前の分子エレクトロニクスと同様に大きな危機が待ち受けていると言わざるを得ない。もちろん機能性分子集合体一つ一つを配列させ配線する技術を地道に構築してゆくことは目標達成のための王道であり必要なことと考える。しかし現時点で重要なことは、高秩序分子集合体の現状で利用可能な基本機能に着目することと、現在求められている応用展開において必要な特性を正確に把握することである。

本研究の到達点においても、J-会合体の機能発現形態はいくつか示すことができ、その優れた特長を実証することができた。しかし得られた機能が実用面で求められているものから逸脱してしまっては自己満足に終わってしまう。高秩序分子構造の機能を正確に理解し、真に実用的価値のある成果に結び付けていくことこそ、分子デバイスの研究を活性化させ、さらなる遠大な目標への地道な努力を支えてゆく原動力になるものとする。

謝辞

本論文における研究全体を進める上で、常に的確なご指導と暖かい励ましを頂いた東京工業大学 相澤 益男学長、同大 大学院 生命理工学研究科 生命理工学部 生命情報専攻 小畠 英理 助教授ならびに富士ゼロックス株式会社 中央研究所 夫 龍淳 主幹研究員（現：大韓民国 成均館大学 新素材研究科 招聘教授）に心より感謝いたします。

第2章の内容については、当時共同で研究した埼玉大学 理学部 福田 清成 名誉教授、中原 弘雄 教授、富士ゼロックス株式会社 金石 氏との議論により進められたものです。第3章については、電子技術総合研究所 小林 俊介 氏、佐々木 史雄 氏、河島 整 氏（以上現：産業技術研究所）加藤 毅 氏（現：分子科学研究所）谷 俊朗 氏（現：東京農工大学）との共同作業ならびに議論により生まれたものです。第4章では、フェムト秒テクノロジー研究機構 南部 太郎 氏（現：松下電器産業株式会社）の助言によりLB膜の安定化が達成された。第5章では富士ゼロックス株式会社 上石 健太郎 氏、故：安藤 逸郎氏、坂本 朗 氏、嶋立 紀世子 氏に協力していただいた。また、ペリレン化合物に関しては、ゼロックスコーポレーション カナダ研究所の R. O. Loutfy 氏ならびに Ah-Mee Hor 氏より入手したものを使用した。さらに第6章においては、電子技術総合研究所・フェムト秒テクノロジー研究機構のメンバー、特に吉川 宗史郎 専務理事、斎藤 富士朗 常務理事（現：顧問）桜井 照夫 部長（現：常務理事）和田 修 グループリーダー（現：神戸大学）のご指導と、富士ゼロックス株式会社 中央研究所 辰浦 智 氏、田 民権 氏、佐藤 康郊 氏、岩佐 泉 主任研究員の協力によりなされたものです。特にスクエアリリウム色素 J-会合体スピコート膜は、辰浦氏・田氏により供給されたものであり、高速応答の評価に関しては電子技術総合研究所 河島 整 氏との共同作業で行ったものであり、ドップラーシフトによる干渉ノイズ回避は、フェムト秒テクノロジー研究機構 秋山 知之 氏（現：富士通研究所）の助言によりなされたものである。ここに合わせて心より感謝いたします。

最後に、本論文作成作業にご理解とご支援を頂いた、富士ゼロックス株式会社 中央研究所 滝口 孝一 所長ならびに清水 正昭 基礎研究室 室長に感謝の意を表します。

原著論文

第2章：スクエアリリウム色素への置換基の導入による会合構造制御

- 古木 真、金石、夫 龍淳、中原 弘雄、福田 清成：「アルキル置換基による Squarylium 色素単分子膜中の会合状態の制御と J-および H-会合体を含む Langmuir-Blodgett 膜」日本化学会誌(化学と工業化学) No. 10, p. 1121-1128 (1990).

第3章：理想的な二次元構造を有する J-会合体の線形・非線形光学特性

- Makoto Furuki, Lyong Sun Pu, Fumio Sasaki, Shyunsuke Kobayashi, Toshiro Tani,: “High-density J- aggregate monolayer with a squarylium dye exhibiting an ultrafast nonlinear optical response”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.316, p.67-70 (1998)
- M.Furuki, L.S.Pu, F.Sasaki, S.Kobayashi, T.Tani,: “Femtosecond Optical Nonlinearity in the Squarylium Dye J-Aggregates”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 488, p. 777-782 (1998).
- Makoto Furuki, Lyong Sun Pu, Fumio Sasaki, Shyunsuke Kobayashi, Toshiro Tani.: “Mono-molecular layer of squarylium dye J-aggregates exhibiting a femtosecond optical response of delocalized excitons”, Appl. Phys. Lett., Vol.72 No.21, p.2648-2650 (1998).
- M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L .S. Pu, S. Tatsuura, H. Kawashima, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani, : “Ultrafast nonlinearoptical response of squarylium dye J-aggregates and fabrication of their LB-films”, Colloids and Surfaces A, Volume 198-200, p. 651-656 (2002).

第4章：J-会合体の固体薄膜化と構造・光学特性評価

- M. Furuki, O. Wada, L. S. Pu, Y. Sato, H. Kawashima, T. Tani : “Fabrication and Femtosecond Optical Response of Langmuir-Blodgett Films with Two-Dimensional J-Aggregates”, J. Phys. Chem. B, vol. 103, No. 36, p. 7607-7612, 1999.
- M. Furuki, H. Kawashima, T. Tani, L. S. Pu : “Langmuir-Blodgett Films of Squarylium Dye J-aggregates Exhibiting Femtosecond Optical Responses”, Mat. Res. Soc. Proc., vol. 561, p.9-14 (1999).

第5章：J-会合体からの蛍光を利用した超高感度情報変換

- M. Furuki, K. Ageishi, S. Kim, I. Ando, and L. S. Pu: “Highly sensitive NO₂ optical detector with squarylium dye Langmuir-blodgett film containing J-aggregate”, Thin. Solid Films, Vol. 180, p. 193-198 (1989).
- M. Furuki and L. S. Pu : “Hybrid gas detector of squarylium dye Langmuir-Blodgett film deposited on a quartz oscillator” Tin Solid Films, Vol. 210/211, p. 471-473 (1992).

- M. Furuki and L. S. Pu : “Gas detection by a multi-hybrid sensor with dye Langmuir-Blodgett films deposited on a quartz oscillator”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Nol. 227, p. 325-337 (1993).

第 6 章：J-会合体の超高速光学応答を利用した時間・空間情報変換

- M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, and O. Wada, “Terahertz demultiplexing by a single-shot time-to-space conversion using a film of squarylium dye J- aggregates” *Appl. Phys. Lett.* Vol. 77 No. 4, p. 472-474 (2000)
- M. Furuki, S. Tatsuura, O. Wada, M. Tian, Y. Sato, and L. S. Pu : “Single shot demultiplexing of 1 THz light pulses by time-to-space conversion using film of organic dye J aggregates”, *IEICE Trans. Electron.*, Vol. E83-C, No. 6, p. 974-980 (2000).
- M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, and L. S. Pu, H. Kawashima, S. Tatsuura, and O. Wada : “Observation of sub-100-fs optical response from spin-coated films of squarylium dye J aggregates”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 18, p. 2634-2636 (2001).

発表論文

< 雑誌 >

- 1) Y. Ikariyama, M. Furuki, and M. Aizawa : “Bioaffinity sensor with binding protein” Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors (Kodansha), p. 693-698 (1983).
- 2) Y. Ikariyama, M. Furuki, and M. Aizawa : “Sensitive bioaffinity sensor with metastable molecular complex receptor and enzyme amplifier” Anal. Chem., Vol. 57, p. 496-500 (1984).
- 3) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakohara, and K. Fukuda : “Unique monolayer assembly of squarylium dye with short alkyl chains” J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 1201-1203 (1987).
- 4) S. Kim, M. Furuki, L. S. Pu, H. Nakohara, and K. Fukuda : “Multipled monolayer assembly of J-aggregates of squarylium dye with short alkyl chaines” Thin. Solid Films, Vol. 159, p. 337-344 (1988)
- 5) 古木 真、金 石、上石 健太郎、夫 龍淳 : 「 J-会合体を含むスクエアリリウム色素 LB 膜による高感度 NO₂ ガスセンサ 」 信学技報 OME88-8, p. 43-46 (1988)
- 6) M. Furuki, K. Ageishi, S. Kim, I. Ando, and L. S. Pu: “Highly sensitive NO₂ optical detector with squarylium dye Langmuir-blodgett film containing J-aggregate”, Thin. Solid Films, Vol. 180, p. 193-198 (1989).
- 7) 古木 真、金 石、夫 龍淳、中原 弘雄、福田 清成 : 「 アルキル置換基による Squarylium 色素単分子膜中の会合状態の制御と J-および H-会合体を含む Langmuir-Blodgett 膜 」 日本化学会誌(化学と工業化学) No. 10, p. 1121-1128 (1990).
- 8) M. Furuki and L. S. Pu : “Hybrid gas detector of squarylium dye Langmuir-Blodgett film deposited on a quartz oscillator” Tin Solid Films, Vol. 210/211, p. 471-473 (1992).
- 9) M. Iwamoto, Y. Majima, F. Hirayama, M. Furuki, and L. S. Pu: “Generation od the displacement current of J-aggregates in spreading monolayers of squarylium dye”, Chem. Phys. Lett., Vol. 195, No. 1, p. 45-49 (1992).
- 10) M. Furuki and L. S. Pu : “Gas detection by a multi-hybrid sensor with dye Langmuir-Blodgett films deposited on a quartz oscillator”, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Nol. 227, p.

325-337 (1993).

11) Makoto Furuki, Lyong Sun Pu, Fumio Sasaki, Shyunsuke Kobayashi, Toshiro Tani :
“ High-density J- aggregate monolayer with a squarylium dye exhibiting an ultrafast nonlinear optical response ” , Mol.Cryst.Liq.Cryst., Vol.316, p.67-70 (1998)

12) Makoto Furuki, Lyong Sun Pu, Fumio Sasaki, Shyunsuke Kobayashi, Toshiro Tani :
“ Mono-molecular layer of squarylium dye J-aggregates exhibiting a femtosecond optical response of delocalized excitons ” , Applied Physics Letters, Vol.72 No.21, p.2648-2650 (1998)

13) M. Vacha, M. Furuki, and T. Toshiro: “Origin of Long Wavelength Fluorescence Band in Some Preparations of J-Aggregates: Low-Temperature Fluorescence and Hole Burning Study”, J. Phys. Chem. B, vol. 102, No. 11, p. 1916-1919 (1998).

14) M. Furuki, O. Wada, L. S. Pu, Y. Sato, H. Kawashima, T. Tani : "Fabrication and Femtosecond Optical Response of Langmuir-Blodgett Films with Two-Dimensional J-Aggregates", J. Phys. Chem. B, vol. 103, No. 36, p. 7607-7612, 1999.

15) M.Furuki, L.S.Pu, F.Sasaki, S.Kobayashi, T.Tani :“ Femtosecond Optical Nonlinearity in the Squarylium Dye J-Aggregates ” , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 488, p. 777-782 (1998).

16) M. Furuki, H. Kawashima, T. Tani, L. S. Pu : "Langmuir-Blodgett Films of Squarylium Dye J-aggregates Exhibiting Femtosecond Optical Responses", Mat. Res. Soc. Proc., vol. 561, p.9-14 (1999).

17) S. Tatsuura, M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, and L. S. Pu : “Ultrafast Optical Responses of the Squarylium Dye J-aggregates Films”, Mat. Res. Soc. Proc., vol. 561, p.105-110 (1999).

18) 古木 真、河島 整、佐々木 史雄、小林 俊介、谷 俊朗、辰浦 智、田 民権、佐藤 康郊、夫 龍淳、「スクエアリリウム色素」-会合体のメゾスコピック構造とフェムト秒超高速光学応答」信学技報 OME99-90, OPE99-70, p. 7-12 (1999)

19) H. Kawashima, M. Furuki, and T. Tani : “Interferometric measurement of femtosecond optical pulses emitted from a fiber probe”, J. Microscopy 194, p. 516-518 (1999).

20) M. Vacha, H. Yokoyama, T. Tokizaki, M. Furuki, T. Tani : “Laser scanning microscopy for

low temperature single molecule and microscale spectroscopy based on gradient index optics”
Rev. Sci. Instrum., Vol. 70, No. 4, p. 2041-2045 (1999).

21) 辰浦 智、和田 修、古木 真、田 民権、佐藤 康郊、夫 龍淳、「有機薄膜を用いた全光超高速シリアル—パラレルパルス変換」信学技報 OIP00-15, p. 37-42 (2000)

22) M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, and O. Wada, “Terahertz demultiplexing by a single-shot time-to-space conversion using a film of squarylium dye J- aggregates” Appl. Phys. Lett. Vol. 77 No. 4, p. 472-474 (2000)

23) M. Furuki, S. Tatsuura, O. Wada, M. Tian, Y. Sato, and L. S. Pu : “Single shot demultiplexing of 1 THz light pulses by time-to-space conversion using film of organic dye J aggregates”, IEICE Trans. Electron., Vol. E83-C, No. 6, p. 974-980 (2000).

24) H. Kawasima, M. Furuki, S. Tatsuura, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, and T. Tani : “Optical gate action of a molecular thin film probed with femtosecond near-field optical microscopy” Appl. Phys. Lett. Vol. 77, No.9, p. 1283-1285 (2000).

25) S. Tatsuura, M. Tian, M. Furuki, Y. Sato, and L. S. Pu : “Spin-coated films of squarylium dye J-aggregates exhibiting ultrafast optical responses”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 39, p. 4782-4785 (2000).

26) M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, H. Kawashima, S. Tatsuura, and O. Wada : “Observation of sub-100-fs optical response from spin-coated films of squarylium dye J aggregates”, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, No. 18, p. 2634-2636 (2001).

27) S. Tatsuura, O Wada, M. Tian, M. Furuki, Y. Sato, I. Iwasa, and L. S. Pu : “All-optical two-dimensional serial-to-parallel pulse converter using an organic film with femtosecond optical response”, Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, Vol. 40, p. 2731-2734 (2001).

28) I. Iwasa, M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, H. Kawashima, S. Tatsuura, and O. Wada : “Fabrication of demultiplexer for T bps optical signals by using spincoated squarylium dye J-aggregates exhibiting femtosecond optical response”, Proc. SPIE, Vol. 4279, p.45-52 (2001)

29) M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, S. Abe : “Absorption bleaching of squarylium dye J aggregates via a two-photon excitation process”, Applied Physics Letters Vol. 79, No. 6, p. 708-710 (2001).

30) M. Furuki, M. Tian, Y. Sato, L. S. Pu, S. Tatsuura, H. Kawashima, F. Sasaki, S. Kobayashi, and T. Tani, : “Ultrafast nonlinearoptical response of squarylium dye J-aggregates and fabrication of their LB-films”, Colloids and Surfaces A, Volume 198-200, p. 651-656 (2002).

31) Y. Sato, M. Furuki, M. Tian, I. Iwasa, L. S. Pu, S. Tatsuura, : “Improvement of on/off ratio in single-shot multichannel demultiplexing by using an optical Kerr gate of a squarylium dye J aggregate film”, Applied Physics Letters Vol. 80, No. 13, p. 2254-2256 (2002).

< 総説など >

1) 古木 真、夫 龍淳 : 「水晶振動子上に色素 LB 膜を形成した新しいハイブリッドガスセンサ」電子材料、工業調査会 9 月号 (1991).

2) 古木 真、夫 龍淳 : 「インテリジェントガスセンサ」、有機半導体の実用化技術、岩本 光正、夫 龍淳、谷口 彬雄 編、サイエンスフォーラム社 (1993).

3) M. Furuki and L. S. Pu : “Hybrid gas detector based on dye Langmuir-Blodgett films deposited on a quartz oscillator” in “Chemical sensor technology Vol. 5” edited by M. Aizawa, Kodansha Ltd., (1994).

4) T. Toshiro, R. Akimoto, K. Ando, H. Kawashima, T. Tokizaki, M. Furuki, and T. Nanbu : “Ultrafast functional Materials for femtosecond optoelectronics” in Femtosecond technology” editrd by T. Kamiya, F. Saito, O. Wada, and H. Yajima, Springer-Verlag, Berlin (1999).

5) 古木 真 : 「有機薄膜の超高速応答を利用した空間型全光スイッチ(FESLAP)」月刊オプトロニクス 4 月号 (2002).