光化学反応の電場効果と光機能物性

光電子物性研究分野 太田信廣

『光励起ダイナミクス』、『電子励起分子の構造』、『光機能物性』をキーワードに,有機分子の光化 学反応ダイナミクスはどうなっているのか,電場や磁場によりどのような変化を示すのか,またそれは 励起分子の電子構造や準位構造とどのように関係するのか,さらには光導電性や有機電界発光の発現 といった光機能物性とどのように関連するのかを,主に光励起に伴う発光特性の電場,磁場依存性を 観測することにより調べている.生体系に特徴的な光化学反応の特異性が膜蛋白における色素分子の 機能的かつ秩序正しい配列構造に起因することに鑑み,色素分子を異なる長さの分子鎖で連結させた 分子系,あるいは分子の空間配向,配列を制御した分子系に特に着目して研究を進めている.

1 **はじめ**に

光励起に伴って起こる励起エネルギー移動,電子 移動,異性化反応,プロトン移動反応といった分子 の光化学反応ダイナミクスは,植物の光合成,動物 の視覚や光走光性運動,植物成長制御など生物にお ける光機能発現の源でもある.したがってこれら光 励起に伴う動的過程の機構を解明することは、『光』 と『物質』の関わりを明らかにする上でも,また 『光』と『生物』との関係を明らかにする上でも非 常に重要となる.ところでこれら光化学反応ダイナ ミクスは,励起状態における分子構造,電子構造お よび準位構造といった構造一般と密接に関係してい る.そこで,本研究分野では,電子構造や準位構造 に変化をもたらすことが良く知られている電場や磁 場を外部より作用させ,生じる光励起ダイナミクス の変化と構造変化の相関を調べることにより,また 光吸収や発光スペクトルに対するシュタルク効果や ゼーマン効果を調べ励起分子の磁気・電気双極子モ ーメントや分子分極率を求めることにより,光化学 ダイナミクスと励起分子の電子構造との関係を調べ ている.さらには光電流や磁性を調べることにより, 光化学反応ダイナミクスと,光導電性,分子磁性の 光変換,有機電界発光,非線形光学効果といった光 機能物性との関係を調べている(図1参照).

光合成等の生体系における光化学プロセスの特異性(超高速,高効率,高選択性に基づく光の超有効利用)は最近の X線結晶構造解析からも明らかなように膜蛋白中における色素分子の機能的かつ秩序



図1 光化学反応ダイナミクスと構造と光機能物性の相関

正しい分子配列構造に起因する.そこで本研究で は,異なる色素分子,あるいは同種の色素分子を 種々の長さの分子鎖で連結させた系,積層型に単分 子膜を多層累積した系,分子を規則正しく配向させ た系といった均一分散系とは異なる分子配列系およ び高秩序分子集合系に特に着目し,光化学反応およ びその電場,磁場効果を調べている.ここではポリ マー中およびLB配向膜中の光化学反応と電場効果 について述べる.

2 光化学反応と電場効果

2,1, 分子連結系分子における光誘起電子移動反応 と電場効果

電子供与体(D)と受容体(A)を分子鎖で連結 させた場合の光誘起電子移動反応およびその電場効



図 2 カルバゾール (D) とテレフタル酸メチルエステル (A)のメチレン鎖連結化合物, (D - (CH₂)n - A),を PMMA ポリマー 中に分散し発光の電場効果を調べる.



図 3 (D - (CH₂)n - A)の n = 3 (左図), 20 (右図) の蛍光 (実線) および電場蛍光スペクトル . 電場強度は 0.5MV/cm . PMMA 中の濃度を変化させて測定 .

果を,種々の分子系について調べている[1 - 3]. ここではDとしてカルバゾール,Aとしてテレフタ ル酸メチルエステルを種々の長さのメチレン鎖で連 結させた分子について,図2のような試料を作成し 調べた結果を示す.このD - A連結化合物のn = 3と20について,種々の濃度でPMMAに分散させ た場合に得られる蛍光スペクトルおよび電場蛍光ス ペクトルが図3に示してある.いずれも低濃度では カルバゾールからのモノマー蛍光が圧倒的であり, 濃度の増加と共にプロードな発光(ピークが~ 450nm)の強度が増加する.この発光はカルバゾー ルの励起状態からテレフタル酸への電子移動に伴っ て生じるエキサイプレックス(EXC)蛍光である. この蛍光スペクトルの濃度依存性は連結化合物であ っても,分子内の光誘起電子移動反応の効率は非常 に小さく,濃度の増加と共に分子間で電子移動が起 こることを示している.モノマー蛍光の電場スペク トルの形状は,蛍光スペクトルと似ており,蛍光収 率が電場により減少することを示している.これは DとA各々を別々に分散させた場合も同様であり, 蛍光過程と競合する電子移動の速度が電場により促進されることを意味する[4,5].ただし,EXC 蛍光の電場効果は分散系の場合とは決定的に異なる. 比較的低濃度の場合には,どの電場蛍光スペクトルも,EXC 蛍光が電場により増加することを示している.しかもその増加量はメチレン鎖が短いほど大きい.EXC 蛍光が D から A への電子移動により生成するラジカルイオン対を経由して生じる場合,その強度はラジカルイオン対の量に比例することになる.ここでカチオンとアニオン間の静電的な力によるイオン対の再結合が考えられるが,もしそうであれば再結合を起こさない場合に比較して,EXC 蛍光の強度は減少することになる.そして仮にこの再結合がなんらかの理由で抑制されるとするならば, 再結合により消光していた蛍光が復活し,蛍光強度 の増加が期待されることになる.事実,図3に見ら れるようにメチレン鎖長が短くなるにつれて,EXC 蛍光の電場による増加の効率は大きくなる.これら の結果は,電子移動は分子間で主に起こり,電荷再 結合は結合を通して分子内で効率良く起こることを 示している.さらに,光電流測定結果によれば高濃 度における蛍光の電場消光はホールキャリアー生成 に依るものである.

2,2, 配向分子膜における層間光誘起電子移動反応 と電場効果

図 2 のようにポリマー中に試料を分散させた場合,電子移動はその方向がランダムであり,ある一



図4 層間光誘起電子移動反応を示す LB 配向多層膜.



図 5 VIO 層がない時(左図)とある時(右図)の電場蛍光スペクトル(電場の強さは 1.0 MV/cm), 蛍光スペクトル, 一次微分 スペクトルおよびシミュレーション.



図6 電場の向きを反転させた時の電場蛍光スペクトル(電場の強さは1.0 MV/cm)と蛍光スペクトル(点線).

定方向の電場を作用させた場合でも,お互いの反応 系に対して異なった電場効果が期待される.したが って反応への電場方向依存性を明らかにするために は,一定方向に反応が起こるような分子系を構築す る必要がある.そこで,LB 配向単分子膜を用いる ことにより,図4に示すような一定方向に層間光誘 起電子移動反応を示す系を作成し, 蛍光の電場効果 を調べることにより,光化学反応およびその電場効 **果を調べた**[6 - 14].図4では代表的なシアニン 色素であるオキサカルボシアニン (OCC) と脂肪 酸,およびビオローゲン(VIO)と脂肪酸との混合 LB 膜を,脂肪酸単分子膜をスペーサーとして,異 なる層に累積してある.この系では励起された OCC から VIO へ電子移動が起こり, 蛍光消光が観測さ れる.また, OCC と VIO 間のスペーサーを変えて 調べた電子移動反応の距離依存性は、単分子膜層間 での長距離電子移動がトンネル効果に基づくもので あることを示している.この分子系について観測さ れた一次の電場蛍光スペクトルが図5に示してあ る. VIO が存在しない場合は光誘起の電子移動が起 こらないが、その場合に観測された電場蛍光スペク トルは蛍光スペクトルの一次微分形とほぼ同じであ る. すなわち, 電場効果はシュタルクシフトのみで あり, 蛍光収率の電場による変化は見られない. - 方, VIO が存在し, OCC の励起状態から VIO への 電子移動が起こる系では,電場蛍光スペクトルは, その形状が蛍光スペクトルと似ており,発光収率が 電場により変化すること,すなわち,蛍光過程と競 合する電子移動の速度が電場により変化するため に,発光収率が変化することを示している.図4に 示した方向に電場を作用させた場合には蛍光の増加 が観測され,電子移動速度が阻害されることがわか る.また図6に示すように電場の方向を逆にした場 合には,今度は電場による蛍光の減少が観測され, 電子移動速度が電場により促進されることがわか る.このように,電子移動反応に対する電場効果は 明らかな方向依存性を有することがわかった.

2,3, 電場吸収と表面モルフォロジー

光吸収の電場効果の測定から,光励起に伴う電気 的特性の変化のみならず表面モルフォロジーに関す る情報を得ることができる[15 - 17].図7に示す ような脂肪酸と種々の濃度のオキサシアニン(OC) からなる混合LB配向膜を作成し電場吸収スペクト ルを得た.基板垂直方向におけるOCの光励起に伴 う電気双極子モーメントの変化量を一次のシュタル クシフトの大きさから見積った値はOC 濃度が20







図8 種々の濃度の OC 混合 LB 膜の吸収スペクトル,吸収 の一次微分,電場吸収スペクトル.



図9 OC 混合 LB 膜の蛍光顕微鏡像.

から 30mol%に増加したときに大きく変化すること,また変化の方向も逆転することがわかった(図8).この急激な変化は30mol%以上の濃度ではOCの会合体形成が起こるためであると推定したが,その妥当性を蛍光顕微鏡による表面モルホロジーの観測により示すことができた(図9).高濃度では"ゴム輪構造"をもつ会合体が形成する.吸収スペクトルや発光スペクトルには変化が現われない場合でも、電場吸収スペクトルと表面モルフォロジーがよい対応を示すことがわかる.J - 会合体が形成する場合にも特有のモルフォロジーが観測される.

2,4, 連結化合物におけるエキシマー電界発光

ピレンとピレンをメチレン鎖で連結させた分子を PMMA 中にドープした系の電場蛍光スペクトルを 図 10 に示す.短波長側のピレンのモノマー蛍光と ~ 470nm にピークを持つブロードな蛍光(サンド イッチ型エキシマーからの発光)が電場により減少 し,~ 415nm にピークを持つ発光(ピレン同志が



図 10 PMMA 中におけるピレン連結化合物の異なる濃度での蛍光スペクトル(実線)と電場蛍光スペクトル.



図 11 PMMA 中におけるメチレン鎖連結ピレンの蛍光スペ クトルと電界発光スペクトル.

部分的な重なりを持つエキシマーからの発光)の強 度が電場により増加する.これはエキシマー形成収 率が電場により増加することを示している [18 -201. ただし、ピレン同志の連結化合物の電場蛍光 スペクトルは, ピレン単独の場合とは異なり, 顕著 な電場強度依存性を示す.すなわち,モノマー蛍光 および部分的な重なりを持つエキシマー蛍光の電場 効果はピレン単独の場合と同様,作用する電場の強 さの2 乗に比例して各々電場により減少および増加 するのに対して,サンドイッチ型のエキシマー蛍光 は電場の強さの4 乗に比例した電場消光を示す.こ れはサンドイッチ型のエキシマーが電場により生成 量が変化するばかりでなく,生成したエキシマーが 電場により消滅していくことを示している.このこ とと関連して、ピレン連結化合物では効率の良いエ キシマー電界発光が観測される(図11). すなわち, 連結化合物に電場を作用させると、ピレン連結化合 物の励起状態からラジカルイオン対が生成し、この

イオン対が分子鎖を介して再結合を起こす結果とし て電界発光が生成する.このように,色素分子間の 配向や連結が光化学反応およびその電場効果に大き な影響を与えると共に,電界発光といった光機能物 性にも密接に関係してくることをこれらの結果は示 している.

3 今後の展望

今後も種々の分子系 (分子システム)を構築する ことにより,上で述べた光化学反応以外に関して も、その電場、磁場効果を調べる予定である.しか も、定常光を用いた実験と並行して、超短パルスレ ーザー光を用いた実験を行なうことにより,反応ダ イナミクスおよびその電場、磁場効果、さらにはそ の相乗効果を高速時間応答でリアルタイムで追及す ることになる.これらの研究を通して,光により誘 起される反応のダイナミクスを,励起分子の構造と 関連して、より深く理解することができるようにな ると共に,電場や磁場を用いた光化学反応の外部制 御を可能にする.さらにこれらの研究は,光により 分子に新たな機能を持たせる、光により分子の機能 を変化させる、あるいは逆に特殊な分子を用いるこ とにより光の特性を変化させるといった光機能性分 子,いわゆる分子フォトニクスの設計に欠くことの できない基礎研究でもある.上に述べたような連結 系分子および配向分子系における光化学反応とその 電場,磁場効果に関する実験を進めることにより, これまでに知られているのとは全く異なった光機能 物性,例えば光超伝導,を見いだすことが可能であ ると確信している.

[参考文献]

- [1] N. Ohta, M. Koizumi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, Y. Tanimoto, Y. Hatano, M. Yamamoto and H. Kono, J. *Phys. Chem.*, 100, 19295 (1996).
- [2] N. Ohta, T. Kanada, I. Yamazaki and M. Itoh, *Chem. Phys. Lett.*, 292, 535 (1998).
- [3] Y. Nishimura, I. Yamazaki, M. Yamamoto and N. Ohta, *Chem. Phys. Lett.*, 307, 8 (1999).
- [4] N. Ohta, M. Koizumi, S. Umeuchi, Y. Nishimura and I. Yamazaki, J. Phys. Chem., 100, 16466 (1996).
- [5] N. Ohta, S. Umeuchi, Y. Nishimura and I.

Yamazaki, J. Phys. Chem., 102 B, 3784 (1998).

- [6] N. Ohta, S. Matsunami, S. Okazaki and I. Yamazaki, Langmuir, 10, 3909 (1994).
- [7] N. Ohta, S. Okazaki, S. Yoshinari and I. Yamazaki, *Thin Solid Films*, 258, 305 (1995).
- [8] N. Ohta, T. Nomura, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 241, 195 (1995).
- [9] N. Ohta, T. Nomura and I. Yamazaki, J. Photochem. Photobiol., 106, 37 (1997).
- [10] T. Ito, I. Yamazaki and N. Ohta, Chem. Phys. Lett.,

277, 125 (1997).

- [11] N. Ohta, T. Ito, S. Okazaki and I. Yamazaki, J. Phys. Chem., 101 B, 10213 (1997).
- [12] N. Ohta, T. Ito and I. Yamazaki, Mol. Crys. Liq. Crys., 314, 119 (1998).
- [13] N. Ohta, T. Ito and I. Yamazaki, Z. Phys. Chem., in press.
- [14] S. Umeuchi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, H. Murakami, M. Yamashita and N. Ohta, *Thin Solid Films*, 311 (1-2), 239 (1997).
- [15] N. Ohta, S. Okazaki and I. Yamazaki, Chem. Phys.

Lett., 229, 394 (1994).

- [16] N. Ohta, T. Ogata, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 244, 355 (1995).
- [17] N. Ohta, M. Nakamura, I. Yamazaki, M. Shimomura and K. Ijiro, *Langmuir*, 14, 6226 (1998).
- [18] N. Ohta, T. Ito, S. Okazaki and I. Yamazaki, J. Phys. Chem., 101 B, 10213 (1997).
- [19] N. Ohta, S. Umeuchi, T. Kanada, Y. Nishimura and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 277, 215 (1997).
- [20] N. Ohta, H. Kawabata, S. Umeuchi and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, 310, 397 (1999).