

Title	集光近赤外レーザー光の光圧による共役系高分子の集合構造形成に関する研究
Author(s)	増尾, 貞弘
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2561">https://hdl.handle.net/11094/2561</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

集光近赤外レーザー光の光圧による共役系高分子の  
集合構造形成に関する研究

**Molecular Assembling of Conjugated Polymers by Photon Pressure of a  
Focused Near-Infrared Laser Beam**

増尾 貞弘  
**Sadahiro Masuo**

大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻  
*Department of Applied Physics, Osaka University*

2002 年 3 月

# 目次

## 第1章 序論

1-1 緒言 .....	1
1-2 自己組織化構造について.....	2
1-3 光圧による分子集合構造の形成.....	5
1-4 本研究の目的および意義.....	7
1-5 本論文の構成.....	8
参考文献.....	10

## 第2章 試料および実験装置

2-1 共役系高分子の特徴 .....	12
2-2 固体基板の性質および処理方法 .....	19
2-3 実験装置 .....	23
参考文献 .....	26

## 第3章 溶液中および固体状態におけるワイヤー型 dendrimer の 発光特性

3-1 序 .....	31
3-2 実験 .....	33
3-2-1 試料および固体試料の作製 .....	33
3-2-2 測定装置 .....	34
3-3 実験結果と考察 .....	34
3-3-1 テトラヒドロフラン溶液中の光物理過程 .....	34
3-3-2 固体状態における光物理過程 .....	45
3-3-3 分子のコンフォメーションと光物理過程.....	53
3-3-4 単一集合体のピコ秒顕微蛍光分光.....	58
3-4 まとめ .....	65
参考文献.....	65

## 第4章 キャスト法を用いたワイヤー型 dendrimer の分子集合構造形成

4-1 序 .....	67
-------------	----

4-2	実験	68
4-2-1	試料およびキャスト法	68
4-2-2	測定装置	68
4-3	実験結果と考察	69
4-3-1	集合構造の蛍光顕微鏡観察	69
4-3-2	集合構造の原子間力顕微鏡および近接場光学顕微鏡観察	71
4-3-3	顕微蛍光分光法による各集合構造の局所構造解析	72
4-3-4	集合構造形成メカニズムの解明	77
4-4	まとめ	83
	参考文献	84

## 第5章 ワイヤ型 dendrimer キャスト溶液の溶媒蒸発過程における 光圧効果

5-1	序	86
5-2	実験	86
5-3	実験結果と考察	87
5-3-1	ゲル状集合体のレーザーマニピュレーション	87
5-3-2	集光した近赤外レーザー光照射によるゲル状集合体の 膨張収縮	92
5-3-3	膨張収縮現象の分光学的解析	94
5-4	まとめ	100
	参考文献	101

## 第6章 ポリフルオレン誘導体キャスト溶液の溶媒蒸発過程における光圧効果

6-1	序	103
6-2	実験	103
6-2-1	試料	103
6-2-2	キャスト法による集合体形成	105
6-2-3	ガラス基板表面の親水疎水パターン作製	106
6-3	実験結果と考察	110
6-3-1	溶液中及び固体状態におけるポリフルオレン誘導体の 吸収、発光特性	110

6-3-2	キャスト法により形成した会合体の蛍光顕微鏡観察.....	117
6-3-3	光圧による糸状会合体の形成.....	129
6-3-4	近赤外レーザー光の偏光方向に配向した会合体の形成 .....	134
6-3-5	分子会合体形成メカニズムの解明.....	138
6-4	まとめ .....	142
	参考文献 .....	143
第7章 総括 .....		145
業績リスト .....		151
謝辞.....		153

## 第1章

### 序論

---

#### 1-1 緒言

科学技術の発展は、我々に様々な新しいフロンティアをもたらしてきた。とりわけ、ここ数十年における極微小の世界におけるフロンティアの開拓は、マイクロメートルサイズから、原子、分子のサイズにほぼ相当するナノメートルの世界へとステージを移し、急速に発展しつつあり、ナノテクノロジーは21世紀をリードするキーテクノロジーと考えられている。ナノテクノロジーとは、文字通りナノメートルのスケールで分子、原子を操作、制御したり、物質の構造や配列を制御すること等により、ナノサイズならではの物質の特性等を駆使し、新しい機能、優れた特性を発現させる技術の総称である。ナノテクノロジーによって、これまでの化学、材料、電子工学、機械などの常識を超えた新たな知見や新物質、新素子などが次々と見出されつつあり、今後、情報、医療、素材、加工などの諸分野で革新的な新技術への発展が期待されている。

ナノメートルスケールで物質の構造や配列を制御する方法は、2つの技術に分類できる。1つは大きな構造体をリソグラフィやエッチング等を用いることで、微細化、精密化をナノメートルの極限まで追求していく、「トップダウン」方式である。その典型例としては、極微細技術の代表である半導体集積回路(LSI)などの情報通信デバイス技術が挙げられる。LSIの開発においては、今や量子効果が無視し得ないナノメートルオーダーの膜厚制御が必要とされる世界へと突入している。これまでのスピードで微細化が進むと、線幅が70 nm以下になる5~10年先でさえも解決策が見出されてない技術課題が多数存在している。微細化の技術的障壁をナノテクノロジーにより切り開いていくことが直ちに巨大産業の実用化技術に直結するため、熾烈な国際競争が繰り広げられている。

一方、ナノメートルの構造を創り上げるもう1つの道は、「ボトムアップ」方式と呼ばれ、原子分子を組み上げ、新物質、新デバイス、新システムの新しい世界を創り上げる壮大なナノの技術である。典型例として、走査型トンネル顕微鏡(STM)を駆使して原子を一個ずつ操作し、任意の場所に並べる技術が上げ

られる<sup>1</sup>。しかし、この場合の最大の課題は、現在のLSIのように数千万個もの素子回路を瞬時に低コストで製造する技術が未だ見出されていないことである。そこで、生体がDNAプログラムに基づき、ナノメートルスケールの分子機械や分子デバイスをごく小さなエネルギーでやすやすと創りあげてしまうような、「自己組織化」のメカニズムの利用が必要不可欠であると考えられている。生体のような高度で複雑な自己組織化は今のところきわめて困難だとしても、金属や半導体などの無機物質、あるいは高分子などの有機物質において、特定の条件を与えれば予め意図したとおりの結晶成長や構造形成が起こることを巧みに利用するとともに、外部からの摂動により自己組織化の過程をいかに制御するかがボトムアップ技術の確立の重要な鍵であると考えられる。

### 1-2 自己組織化構造について

自己組織化(**self-organization**)とは、「自発的秩序形成ともいい、外から細かい制御を加えていない状態で、系そのものがもつ機構によって一定の秩序をもつ組織が生まれることをいう。つまり、エネルギー注入により、秩序を破壊する熱的擾乱に打ちかって組織を形成する場合をいう。」<sup>2</sup>と定義される。しかしながら、時代の流れと共に自己組織化の意味は多様化しており、超分子化学に見られるように任意の分子を設計し、分子間相互作用であるファンデルワールス力、水素結合、静電相互作用、双極子-双極子相互作用、双極子-イオン相互作用、または疎水性相互作用をうまく駆使するようにプログラミングすることにより、平衡近傍で形成される熱的に安定な自己集合(**self-assembly**)に加え、熱対流のような非平衡系開放条件下で生まれる散逸構造(**dissipative structure**)<sup>3</sup>までもが、しばしば自己組織化と呼ばれている。**Table 1-1** に自己組織化についてのまとめ<sup>4</sup>を示す。自己集合と散逸構造では「自己」の意味も「組織化」の原理も異なっているが、これらの違いをふまえた上で、自己集合と散逸構造を統合的に捉えようという動きがある。そこで、以下では**Table 1-1**にも挙げてある、自己集合の代表として自己組織化単分子膜(**self-assembled monolayer**)および量子ドットの自己組織化(**SK モード**)、散逸構造の代表例として、**Belousov-Zhabotinsky(BZ)**反応における「自己」の意味について説明した後、エントロピー的視点から自己組織化について説明する<sup>4</sup>。

Table 1-1. Self-assembly and dissipative structure

		Self-organization		
		Self-assembly		Dissipative structure
Structure	Time period	No		Yes
	Spatial wavelength	Order of molecule and element		Extremely larger than order of element
Selection rules (Criterion for development)		$dS/dt = 0$	$dS/dt = \text{minimum}$	Pair fluctuation stability
Thermodynamic expression		Equilibrium	Stationary	Non-equilibrium open system
Phenomenon	Two dimensional crystal	Self-assembled monolayer SKgrowth (quantum dot)		
	Crystal	Crystal	Growth interface (Spatial uniform) <accumulation type>	Growth interface (dendrite, etc)
	Chemical reaction			Turing structure (standing wave) BZ reaction (time oscillation, spiral wave) < cooperative phenomenon type>

$dS/dt$  shows entropy production rate, and it is given by the product of thermodynamic force and heat flow or substance flow. The thermodynamic force means temperature difference or chemical potential difference.

まず、自己組織化膜であるが、例としては金単結晶表面の原子配列を鋳型としてジスルフィド基(SS)やチオール基(SH)を持つ有機分子が規則的に配列化し、分子オーダーの秩序構造を持つ有機分子膜の自発的形が挙げられる<sup>5</sup>。被覆率や分子構造を変えることで秩序構造も変化する。自己組織化膜は熱的に安定(もしくは準安定)な自己集合の一例と見なされ、「分子と基板(環境)との相互作用が強く、分子だけでは本来作ることのできない構造が自発的に生じたことによる擬2次元の分子結晶」<sup>4</sup>である。一方、分子だけで作ることが可能なLB膜、リポソーム、ミセルなどは自己組織化膜とは呼ばれない。この自己組織化膜における「自己」は自発的に配列化した分子を指している。



次に量子ドットの自己組織化(SK モード)について述べる。エピタキシャル結晶成長法などで、自己組織化的にナノ構造を形成する半導体デバイスの製造技術がある<sup>6</sup>。格子定数が4%の大きなゲルマニウム原子層をシリコン表面に成長させると、厚みが4原子層を超えたあたりで成長モードが層状成長から島状成長に移行し、ナノサイズの量子ドットが形成される。これは **Stranski-Kranstanow (SK)**モードと呼ばれるもので、ヘテロ界面における格子不整合がナノドット形成の駆動力である。平衡近傍の現象であるが、ここでの「自己」は量子ドット自体を指すものと思われる<sup>4</sup>。

以上の自己集合に対し、散逸構造の典型は、時間のリズム(時間周期性)であり、**BZ** 反応などの化学反応で観測される。時間周期性が現れるときには、 $X \rightarrow Y \rightarrow Z \rightarrow X \cdots$  という一方向に循環する反応の流れが実現されている。**BZ** 反応においてよく知られている空間的な動的らせん構造も、この時間周期に基づくものである。ここで「自己」とは、形成された散逸構造それ自体を指す。

次に定量化の尺度として、エントロピー生成速度に着目し、自己組織化構造について述べる。エントロピー生成速度  $dS/dt$  は、熱力学的力  $X$  とそれによって駆動される熱力学的流れ  $J_x$  の積で与えられる。**Table1-1** に示したように、このエントロピー生成速度の観点から、自己集合と散逸構造を比較する。自己集合はエントロピー生成速度が極小値をとる自己組織化であると理解するのが合理的である。その構造が熱的に安定(準安定)であれば熱的平衡にあると見なせるので、 $dS/dt = 0$  である。しかし、もし熱や物質の流れなどを伴う定常状態が必要ならば  $dS/dt = \text{定数} > 0$ 、すなわちその構造が維持される限り一定速度でエントロピーが生成しているはずで、その値は過渡状態を経て到達した極小値にほかならない。

これに対し、散逸構造にはこの種の極値定理は見出されていない。つまり、散逸構造の維持に必要なエントロピー生成速度は必ずしも極小値をとるわけではない。散逸構造の発生は熱的ゆらぎと密接な関係があり、系が平衡から遠く離れると、定常では無視できた系の非線形性の寄与が大きくなり、わずかなゆらぎに対しても系が鋭敏に応答するようになる。この結果として、静的な定常状態は不安定になり、これに代わって、ゆらぎに対して安定な動的定常状態つまり散逸構造が選択されることとなる。

以上のように熱力学的視点からも自己集合と散逸構造は異なっているにもかかわらず、近年ではそれらを統合的に捉えようという動きがある。その理由の

1つは、現実の世界では散逸構造が促進する自己集合が存在し、自己集合体を場とする散逸構造もまた存在し、自己集合と散逸構造とが明確に区別できない複合過程が多いためである。散逸構造が促進する自己集合の例としては、樹枝状結晶、焼結法による合金形成や高分子モノマーの界面重合、ヴィスコスフィンガリング、シリコンウイスキー、木の年輪やオウム貝が挙げられる。また、高分子集合構造の例としては、溶液を基板上に滴下するキャスト法を用い、溶液の蒸発過程で形成される高分子凝集体が挙げられ、百ナノメートルから数十マイクロメートルに至るスケールにおいて、高分子凝集体が規則的に配列したドット、ストライプ、またはハニカムなどのパターンが形成されることが見出されている<sup>7-11</sup>。これらはいずれも成長界面(散逸構造あるいは動的定常下の自己集合)の軌跡が集積され、結果として熱的に安定な自己集合体を残した「集積型の自己組織化」とも呼ぶべき構造である。一方、自己集合体を場とする散逸構造としては、異方性をもつ触媒表面やLB膜を場として伝播する化学反応波、分子集合体の時空間機能発現、鞭毛モーターに代表される細胞内分子機械機能などがある。

集積型の自己組織化と自己集合体を場とする散逸構造はともに、物質を階層的に統合化して、より高次の自己組織化を目指すための現実的な指針となる。このような統合化の連鎖を経て最も高度な自己組織化に至った物質が生物であり、生物が自己組織化におけるお手本であると考えられる。

### 1-3 光圧による分子集合構造の形成

光圧の存在は17世紀におけるニュートンの光の微粒子説により、予見されており、19世紀に体系づけられたMaxwellの電磁理論により理論的に証明されている。この光圧が実験ツールとして用いられるようになったのは、1970年にAshkinにより微粒子を捕捉する実験<sup>12</sup>が行われた以降である。現在ではこの光圧により、顕微鏡下においてマイクロメートル次元の大きさの微小体を自由に3次元操作することを可能にしているだけでなく、操作する微小体の分光、反応、加工の研究も進んできている。生命科学の研究分野では、細胞、DNAの操作技術として光圧に基づくレーザーマニピュレーションが必要不可欠なツールにな

りつつあり、マイクロマシンの世界でも注目を浴びている。また分子系では、溶液中において、ナノメートルサイズの高分子を光圧によりレーザー光の集光位置に集めることで、新しい分子集合構造の形成手法としての試みも行われている<sup>13-21</sup>。

分子のようにナノメートルサイズの物質、すなわち用いるレーザー光の波長に比べ十分に小さいナノ物質(波長の 1/10 程度)に働く光圧を考える場合、**Rayleigh** 近似が成り立ち、ナノ物質は **Rayleigh** の散乱理論より誘起双極子と考えることができ、双極子に働く光圧は **Eq. 1-1** で表せる<sup>22</sup>。

$$F = \frac{1}{2} \alpha \nabla E^2 + \alpha \frac{\partial}{\partial t} (E \times B) \quad \text{Eq. 1-1}$$

$$\alpha = 4\pi\epsilon_b r^3 \frac{(n_a/n_b)^2 - 1}{(n_a/n_b)^2 + 2} \quad \text{Eq. 1-2}$$

ここで、 $E$  : 電場強度、 $B$  : 磁束密度、 $\alpha$  : 分極率、 $\epsilon_b$  : 誘電率、 $r$  : 物質の半径、 $n_a$  : 物質の屈折率、 $n_b$  : 媒質の屈折率である。**Eq.1-1** の右辺第 1 項が勾配力を表しており、これは誘起双極子が空間強度分布をもった電場中に置かれたときに発生する静電応力であり、物質の屈折率が媒質の屈折率に比べて高い場合、物質を電場強度の高い方向へ引きつける力として働く。第 2 項は、散乱力であり、物質による光の散乱に起因する力であり、光の進行方向へ物質を押し向きの働く。したがって、電場強度分布を持たない光をその光に対して透明な物質に照射した場合においては、散乱力のみが働き、光圧は物質を光の進行方向に押し向きの働く。顕微鏡下において、対物レンズによりレーザー光を絞り込んだ場合、集光位置における電場強度が周囲に比べて非常に大きくなる。このようなときは、勾配力が散乱力に比べて十分に大きくなるため、微粒子に働く力は勾配力のみを考えればよく、物質は集光位置に集められることになる。以後、本論文においては、ナノ物質を集光位置に集めるこの勾配力を光圧と呼ぶ。

これまでに、この光圧により、両親媒性ランダム共重合<sup>13,14</sup>、ポリ( $N$ -ビニルカルバゾール)<sup>15,16</sup>、ポリ( $N$ -イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)<sup>17-20</sup>などの分子集合構造形成が試みられている。どの場合においても、光圧により集光位置

に分子集合構造の形成が観察されているが、その中でも、重水中で形成されたピレンをペンダントした **PNIPAM** の分子集合構造は興味深い。**PNIPAM** は熱相転移を示す高分子であり、下限臨界溶液温度以上ではランダムコイルからグロービュル構造に収縮して高分子鎖同士が凝集し、ゲルとなって析出する。光圧および熱相転移により形成した集合構造からのピレンのエキシマー蛍光を観測したところ、光圧により形成した場合はエキシマー蛍光の寄与が大きく見られている。この結果は、光圧により分極率の大きいピレン部分が凝集された特異な集合構造を形成していることを意味し、光圧を用いることで、熱相転移とは異なる新しい集合構造が形成されたことを示している<sup>17</sup>。

#### 1-4 本研究の目的および意義

「ボトムアップ」により、任意のナノ構造を形成するには、上述の超分子化学のように分子設計によって何らかの組み立てプログラミングを持たせるか、分子自身に自己組織化能力を与えなければならない。もしも外部からの摂動により、分子の性質に依存することなく、しかもナノメートルサイズという局所領域で自己組織化構造の形成を制御、または自己組織化構造と組み合わせることで、本来形成されることのない分子集合構造の形成が可能であれば、「ボトムアップ」によるナノ構造体形成の任意度を飛躍的に向上させることができる。これまで、分子系の構造制御には、外部摂動として磁場、電場、温度、圧力などが用いられてきた。例えば、磁場および電場下での結晶の異方性成長、高分子を配向させた異方性フィルムの作製、液晶の配向制御などはよく知られている。しかしながら、これらの外部摂動は、局所的に働きかけることはできず、分子のナノ構造体の形成は困難である。

一方、光圧は非破壊、非接触であり、これらの外部摂動と比べ局所的に摂動を働きかけることができる有効な外部摂動である。しかしながら、これまで光圧による集合構造の形成は溶液中で行われており、形成された集合構造は光圧の存在下においては構造を保ったまま安定に存在することができるが、光圧の消失時において、分子は溶液中に存在したほうが安定なため、溶液中に分散し、

集合構造は失われてしまう。これでは、「ボトムアップ」によるナノ構造形成手法として機能をなさない。そこで、溶媒の蒸発過程に注目した。つまり、溶媒蒸発過程で見られる過飽和条件下において、光圧により集光構造を形成することにより、形成した集合構造は光圧消失時にも失われることなく、基板上に固定化することが可能である。また溶媒蒸発過程に注目する利点として、様々な濃度を時間の関数として選択することができること、また上述した溶媒蒸発過程に見られる散逸構造と光圧を組み合わせることが可能であることが挙げられる。

本研究では固体基板上に滴下したキャスト溶液の溶媒蒸発過程において、光圧を外部摂動として分子系に働きかけることにより誘起される新しい現象の探索、および分子集合構造形成を試みた。また同時に、光圧により形成された集合構造からの蛍光スペクトルを顕微蛍光分光法により局所的に検出することで、集合構造の形状と構造中における個々の分子の会合状態、および光圧による集合構造形成メカニズムを分子レベルで理解することを目的とした。そこで用いる物質としては、分子のコンフォメーション変化をスペクトル変化として観測することができる $\pi$ 共役系高分子である、ワイヤー型 dendrimer およびポリ(フルオレン)誘導体を用いた。またこれら $\pi$ 共役系高分子は導電性高分子として注目されており、近年、発光ダイオード、レーザー、太陽電池などエレクトロニクス分野で多く用いられている高分子であることから、光圧により集合構造を制御できれば、ナノ電子デバイスなどの作製への貢献度は非常に大きいと考えられる。

本研究は、固体基板上において光圧を用いることで、非破壊、非接触、そして局所的に外部摂動を与え、本来分子が持つ自己組織化能力を制御または組み合わせることで、新たなナノ構造物の形成を図る第一歩である。

### 1-5 本論文の構成

第1章では、ナノテクノロジーおよびナノサイエンスにおいて大別される「トップダウン」と「ボトムアップ」方式の現状を述べ、「ボトムアップ」方式によるナノ構造体形成において重要だと考えられている自己組織化構造について述べた。また、外部摂動として有用であると考えられる光圧およびそれにより

溶液中で形成された高分子集合構造体について紹介した後、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、共役系高分子の基礎知識として導電性を有する理由および応用例について述べた後に、本研究で用いた共役系高分子であるワイヤー型 dendrimer およびポリ(フルオレン)誘導体について説明する。次に、自己組織化は、分子、溶媒および基板表面の性質との相互作用が非常に重要であることから、基板表面の性質および改質法について述べ、最後に本研究で用いた実験装置および観測手法について述べる。

第3章では、本研究で用いたそれぞれ主鎖の重合度や dendrimer の世代数が異なる7種類のワイヤー型 dendrimer の溶液中および固体状態での吸収および発光特性について述べる。ワイヤー型 dendrimer などの共役系高分子は、主鎖部のコンフォメーションの違いがスペクトル変化となって観測されるため、形成した集合構造中における分子のコンフォメーションを発光スペクトル測定により高感度にモニターすることができる。しかしながら本研究で用いたワイヤー型 dendrimer は新規物質であり、その吸収および発光特性は明らかになっておらず、詳細に調べることが必要不可欠である。そのため、まずバルク溶液中および固体状態における吸収、発光スペクトルおよび発光寿命などの測定を行い、さらに固体状態において形成された分子集合構造については、共焦点顕微鏡を用いたピコ秒顕微分光を行い、局所領域からの発光スペクトルおよび発光寿命測定を行い、集合構造中における分子の会合状態と発光スペクトル特性を考察する。

第4章では、ワイヤー型 dendrimer のテトラヒドロフラン溶液を固体基板上にキャストし、そのまま乾燥させることで形成される分子集合構造観察について述べる。溶媒蒸発過程において、光圧により新しい現象を探索するためには、ワイヤー型 dendrimer の集合構造形成に至る過程を詳細に調べる必要があった。そこで、溶媒蒸発過程をその場観測し、集合構造形成過程を観察するとともに、形成された集合構造の顕微分光の結果について述べる。

第5章では、基板上にキャストしたワイヤー型 dendrimer 溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を照射することにより観察された dendrimer 集合構造体に関する新規現象について述べる。

第6章では、共役系高分子であるポリフルオレン誘導体3種類を用い、基板上にキャストした溶液の溶媒蒸発過程において集光した近赤外レーザー光を照

射することにより形成できる、新しい会合体形成について述べる。まず最初に、実験で用いたポリフルオレン誘導体 3 種の溶液中および固体状態における光物理過程について、バルク測定および顕微分光から得られた結果を述べる。次に、ポリフルオレン誘導体溶液を基板上にキャストし、そのまま乾燥させることにより形成される会合体観察について述べ、そして最後にキャスト溶液の溶媒蒸発過程において観察された、光圧による会合体形成について述べる。

第 7 章では、本研究において得られた結果を総括し、今後の展望について述べる。

本論文においては、分子が集合して形成される構造体について述べる場合、「分子集合構造(集合体)」と「会合体」を使い分けている。会合とは、「同一分子間に水素結合、電荷移動結合、疎水結合などのような比較的弱い結合力が働き、2 分子あるいはそれ以上の分子が結合して、比較的規則性のよい集合構造を形成すること」<sup>2</sup>をいう。そのため、第 3 章、4 章、5 章で述べるワイヤー型 dendrimer の場合においては、形成される集合構造中、場所により分子の集合状態に違いは見出されているが、分子はある程度ランダムに配向していることから、「分子集合構造」を用いる。一方で、第 6 章で述べるポリ(フルオレン)誘導体の場合は、分子は規則正しく配列した集合構造を形成することから、「会合体」を用いる。また本学位論文のタイトルは、それらをまとめた意味で捉え、「集合構造」を用いている。

## 参考文献

- (1) Eigler, D. M.; Schweizer, E. K. *Nature* **1990**, *344*, 524.
- (2) 理化学辞典第 5 版 岩波書店
- (3) G. Nicolis and I. Prigogine. 小島陽之助、相沢洋二 訳「散逸構造 - 自己秩序形成の物理学的基礎-」岩波書店
- (4) 山口智彦 化学と工業 第 54 巻、第 12 号、**2001**、p.1363.
- (5) Ulman, A; *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, San Diego, **1991**.

- (6) 村田好正、尾関雅志、野崎眞次編「自己組織化プロセス技術」培風館、**1999**.
- (7) Reiter, G. *Science* **1998**, 282, 888.
- (8) Herminghaus, S.; Jacobs, K.; Mecke, K.; Bischof, J.; Fery, A.; Ibn-Elhaj, M.; Schlagowski, S. *Science* **1998**, 282, 916.
- (9) Karthaus, O.; Gråsjö, L.; Maruyama, N.; Shimomura, M. *Chaos* **1999**, 9, 308.
- (10) Maruyama, N.; Karthaus, O.; Ijiro, K.; Shimomura, M.; Koito, T.; Nishimura, S.; Sawadaishi, T.; Nishi, N.; Tokura, S. *Supramol. Sci.* **1998**, 5, 331.
- (11) Maruyama, N.; Koito, T.; Nishida, J.; Sawadaishi, T.; Cieren, X.; Ijiro, K.; Karthaus, O.; Shimomura, M. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 854.
- (12) Ashkin, A. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, 24, 156.
- (13) Smith, T. A.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Itoh, Y. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1660.
- (14) Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Morishima, Y. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7687.
- (15) Borowicz, P.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1896.
- (16) Borowicz, P.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5900.
- (17) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Taniguchi, T.; Miyashita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2741.
- (18) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Iwai, K. *Langmuir* **1997**, 13, 414.
- (19) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Faes, H.; De Schryver, F. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 283, 165.
- (20) Ishikawa, M.; Misawa, H.; Kitamura, N.; Fujisawa, R.; Masuhara, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 59.
- (21) Gensch, T.; Hofkens, J.; van Stam, J.; Faes, H.; Creutz, S.; Tsuda, K.; Jérôme, R.; Masuhara, H.; De Schryver, F. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 8440.
- (22) Shen, Y. R. *The Principle of Nonlinear Optics*; John Wiley & Sons: New York, **1984**; pp366-379.



## 第2章

### 試料および実験装置

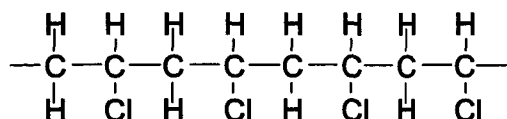
---

#### 2-1 共役系高分子の特徴

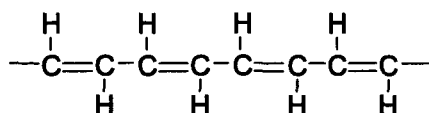
2000年度のノーベル化学賞が「導電性高分子の発見と開発」で、日本の Shirakawa、アメリカの MacDiarmid、Heeger らに授与された。高分子は電気を通さない絶縁体であるという従来の常識を破って、「共役系高分子」と呼ばれる高分子は、ドーピングにより電気をよく流す金属に変わることを発見し、電気を通す高分子である「導電性高分子の科学と技術」という新しい分野を開拓したことに對して与えられた荣誉であった。

一般に、電気コードの被覆に使われているポリ(塩化ビニル)や PET ボトルのポリ(エチレンテレフタレート)は電気を通さない絶縁体であるのに対し、銅やアルミニウムなどの金属はよく通す導電体である。これはその物質中において、電子が自由に移動できるかどうかの違いに起因しており、金属中には自由電子が存在しているために電気が流れるのに対し、 $\sigma$ 結合で構成されたポリ(塩化ビニル)などにおいては、電子はすべて結合に関与しているため電気は流れない。これらに対し、その中間的いわゆる半導体的な性質を示すのが共役系高分子である。Fig.2-1 にポリ(塩化ビニル)および代表的な共役系高分子の構造式を示す。共役系高分子は、単結合と多重結合が隣り合った構造をしている。二重結合または三重結合を持つ分子は  $sp^2$  または  $sp$  混成軌道を形成しており、その平面的な軌道に対し、垂直方向にある  $2p_z$  軌道の  $\pi$  電子同士は単結合を通し、互いに相互作用し、非局在化することができる。これが共役であり、共役系高分子は鎖状構造のため、一次元に共役が広がった構造をしている。共役に関与する  $\pi$  電子の増加とともに、最高被占分子軌道(HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital)と最低空分子軌道(LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)間のエネルギー差は小さくなるため、共役系高分子の場合、その長い共役長により半導体的な性質を示すことになる。ここで共役長とは、 $\pi$  電子が非局在化することができる距離を示している。無機半導体として有名なシリコンの場合だとそのエネルギー差、すなわちバンドギャップは  $1\text{ eV}$  であるのに対し、共役系高分子では  $1\sim 3\text{ eV}$  と、

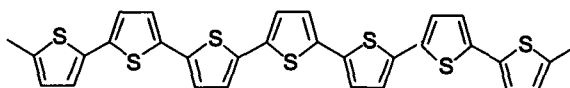
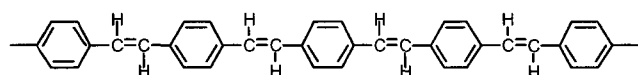
## (a) Poly(vinylchloride) (insulator)

Typical conjugated polymer

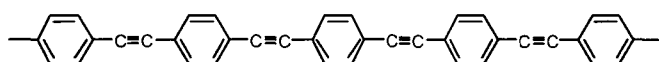
## (b) Poly(acetylene)



## (c) Poly(thiophene)

(d) Poly(*p*-phenylenevinylene)

## (e) Poly(phenyleneethynylene)



## (f) Poly(fluorene)

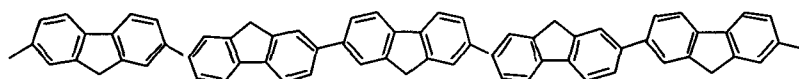


Figure 2-1. Chemical structures of typical conjugated polymers and insulator, poly(vinylchloride).

光の波長では近赤外から紫外領域にあるものが多い。しかしながら、この一次元の共役長をさらに延ばしていけばバンドギャップはなくなり、金属のような導電性になるかということ、そうはならず必ず半導体的な性質を示す。例えば、Fig.2-1(e)のポリ(フェニレンエチニレン)の場合、吸収スペクトルの測定においては、重合度を大きくするに従い、吸収極大波長は長波長にシフトするが、重合度が約 30 以上では、スペクトルシフトはなく一定であったと報告している<sup>1</sup>。

このバンドギャップが **0** とならない理由は共役系を構成している分子の結合距離が等価でないためである。例えば **Fig.2-1(b)**のポリ(アセチレン)においては、主鎖は単結合と二重結合から構成されており、二重結合距離は単結合距離と比べて短い。このため、ボンド交代によりバンドギャップを持つことになる。このボンド交代は共役系高分子が一次元的であるために起こっており、**Peierls** 転移<sup>2</sup>により理解される。すなわち、共役系高分子間の相互作用が強くなり、二次元性が強くなると **Peierls** 転移は抑制されるため、金属的な性質を維持することになる。

この半導体的な性質を示す共役系高分子もドーピングにより導電性の金属への転移が起こることが **Shirakawa** らによって見出された<sup>3</sup>。ドーパントとしては電子吸引性のハロゲン(アクセプター)や電子供与性のアルカリ金属(ドナー)が挙げられ、共役系に關与する $\pi$ 電子を引く抜きことで正孔を形成するか、共役系に電子を与えるかに分けられる。

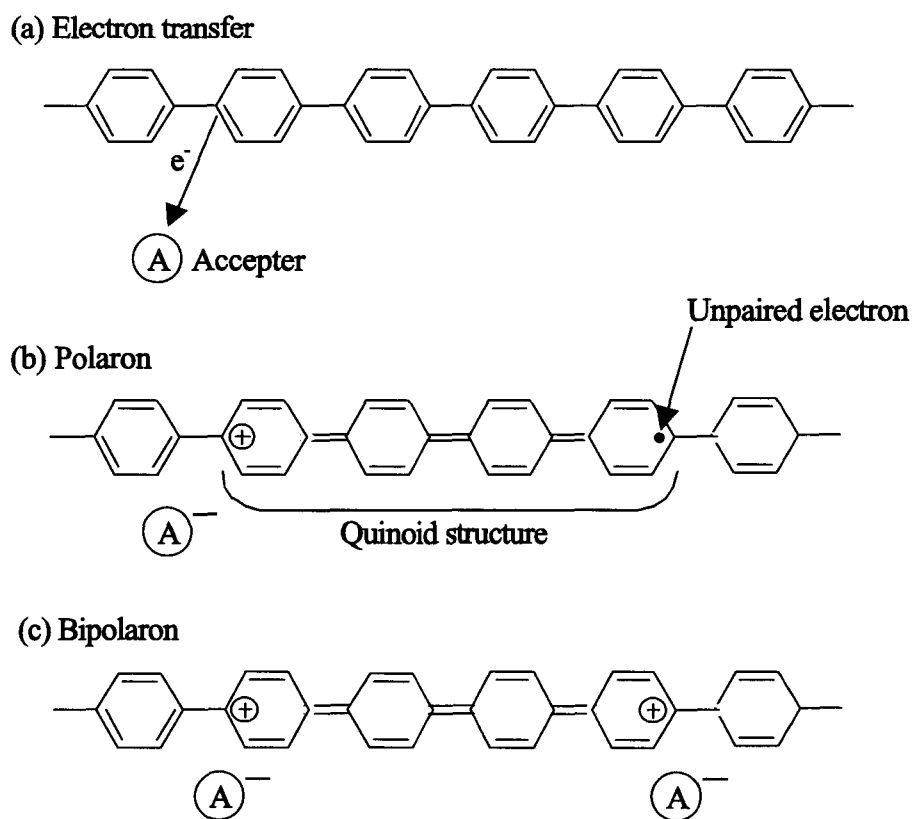


Figure 2-2. Formation processes of polaron and bipolaron in poly(*p*-phenylene).

分子の基底状態が縮退していないほとんどの共役系高分子のドーピングによる導電性の増加はポーラロンの概念を導入することで説明される<sup>4</sup>。ポリ(*p*-フェニレン)にアクセプターをドーピングした場合の場合について、Fig.2-2に示す。アクセプターはポリ(*p*-フェニレン)から電子を引き抜くため、それに伴い Fig.2-2(b)に示したような結合の組み替えが起こる。この構造はキノイド構造と呼ばれるが、エネルギー的に Fig.2-2(a)に示した元の構造のほうが安定なため、キノイド構造はあまり長距離にわたって形成されず、フェニル環 3 個または 4 個の所で終わってしまい、その先はまた(a)の元の構造を形成している。したがって、(b)に示した元の構造とキノイド構造が接する部分に不対電子が存在することになる。この荷電した部分(ホール)と不対電子が対となり、構造変化を伴いながら移動する状態をポーラロンといい、この場合は正に荷電しているので正のポーラロンと呼ぶ。さらにドーピングすると不対電子もアクセプターにより引き抜かれるため、2 価に荷電したバイポーラロンとなる(c)。ここではアクセプターをドーピングした場合について示したが、ドナーをドーピングすれば負のポーラロンが形成されることになる。このポーラロン、バイポーラロンともに高分子鎖上を移動するために、ドーピングにより共役系高分子の導電性が増すことになる。

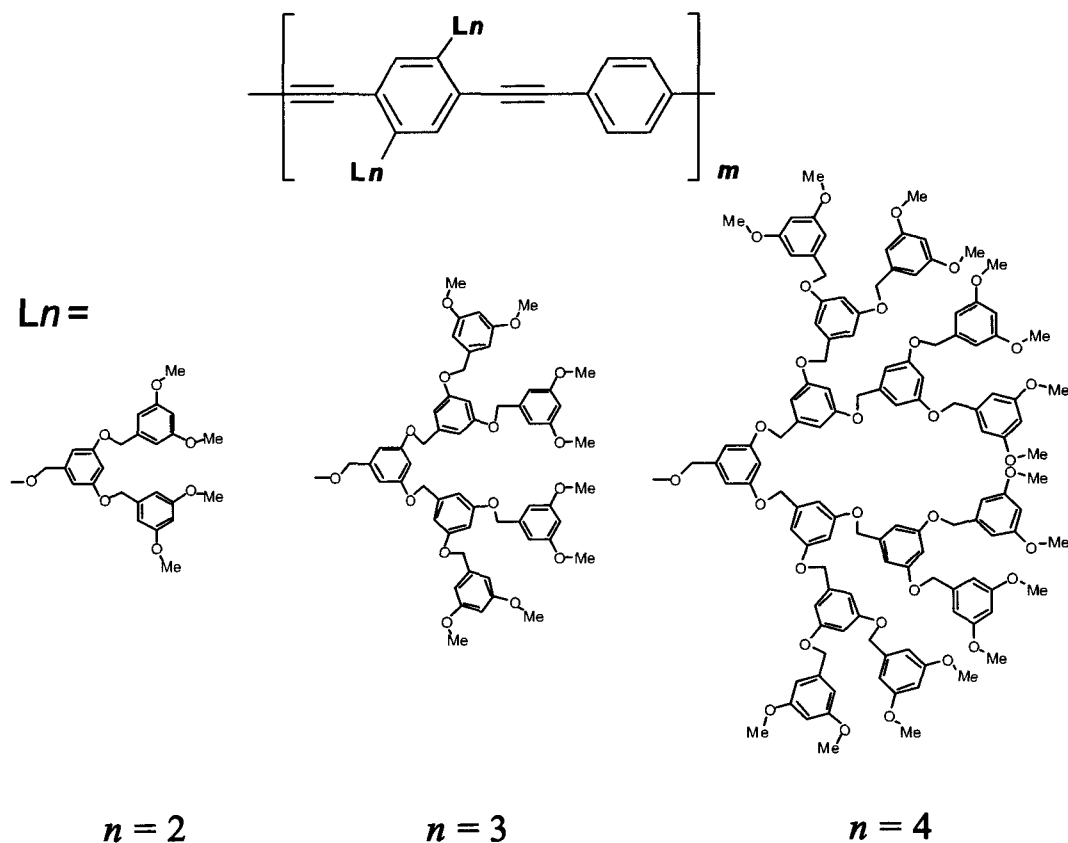
初期の研究段階において、共役系高分子は不溶、不融であったが、側鎖を導入することにより、それらの問題は克服された<sup>5</sup>。また、バンドギャップの大きさは、ヘテロ原子の存在、共役系の平面性および長さ、側鎖の種類と大きさ、分子間相互作用の大きさなどにより自由に設計することができる。さらに、ドーピングされたドーパントの安定性、または電極から共役系高分子への電子、正孔の注入を向上させるために電子状態、バンドギャップ、価電子帯、伝導帯などのエネルギーが目的によって設計されるようになり、基礎研究のみならずエレクトロニクスへの応用も非常に多く行われている。代表的な例としては、発光ダイオード(LED)<sup>6</sup>、レーザー<sup>7</sup>、各種センサー<sup>8</sup>、コンデンサーなどが挙げられる。発光ダイオードにおいては、バンドギャップを調整し、赤、緑、青のエレクトロルミネセンスを得ることにより、フルカラーディスプレイも作製されている。

上述のように共役系高分子のバンドギャップは、共役長の長さ、すなわち主鎖のねじれなどのコンフォメーションから生じる共役長の変化や分子間相互作用の有無にも依存する。そのため、主鎖の状態を吸収スペクトルや蛍光スペク

トルなどの分光を用いることで、モニターすることができる。本研究においては、光圧により共役系高分子の集合構造を形成する場合、近赤外レーザー光の集光位置から蛍光スペクトルを測定することにより、集合構造中における高分子の会合状態を高感度にモニターすることができた。しかしながら、共役系高分子の会合に伴う吸収および蛍光スペクトルの変化など電子状態の変化は、非常に複雑であり、解明されていない点が多いため、会合状態とスペクトル変化の相関を解明することも必要であった。本研究で用いた共役系高分子であるワイヤー型 dendrimer およびポリ(フルオレン)誘導体の構造式を Fig.2-3 に示す。

ワイヤー型 dendrimer ( $L_nPPEm$ ) は、Aida らにより初めて合成された新規共役系高分子である<sup>9</sup>。主鎖として LED<sup>10</sup> やレーザー<sup>11</sup> への応用がなされている共役系高分子であるポリ(フェニレンエチニレン)を持ち、側鎖部に枝分かれ構造のポリ(ベンジルエーテル)から成る dendrimer を持つ分子である。Dendrimer はその枝分かれの数が増えるにつれ、2 世代、3 世代と呼ばれるが、本研究では 2 ~ 4 世代で、それぞれ重合度が異なる計 7 種類のワイヤー型 dendrimer を用いた。このワイヤー型 dendrimer の特徴として、広い波長範囲の光子を吸収し、主鎖から青色発光が得られることである。すなわち、側鎖の dendrimer 部分のポリ(ベンジルエーテル)は 220 ~ 300 nm の光子を吸収し、そのエネルギーを分子内エネルギー移動により主鎖へと移す。そのエネルギー移動効率はほぼ 100 % であると報告されている。一方、主鎖は共役により 300 ~ 450 nm にブロードな吸収を持つため、220 ~ 450 nm のどの波長で励起した場合でも、蛍光は 454 nm にピークを持つ青色発光が観測される。他の特徴として、側鎖の dendrimer 部分による主鎖の包み込み効果が挙げられる。主鎖のポリ(フェニレンエチニレン)などの共役系高分子を LED として用いる場合、当然ながら発光の量子収率が高い高分子が望まれる。しかしながら、固体状態において、これら共役系高分子は分子間相互作用により発光量子収率が下がる傾向がある。一方で、このワイヤー型 dendrimer においては、その空間的に広がる dendrimer 部分を側鎖に持つため、分子間相互作用を避けることができる。その傾向は dendrimer の世代数が増加するに従い顕著になり、最も大きい 4 世代においては、ほとんど分子間相互作用を無視することができ、蛍光の量子収率は 100 % であると報告されている。ワイヤー型 dendrimer は新規物質であるため、これまで溶液中での研究しか行われておらず、これらの性質も溶液中において観測した結果である<sup>9</sup>。

## (a) Wire-type dendrimers



## (b) Poly(fluorene)s

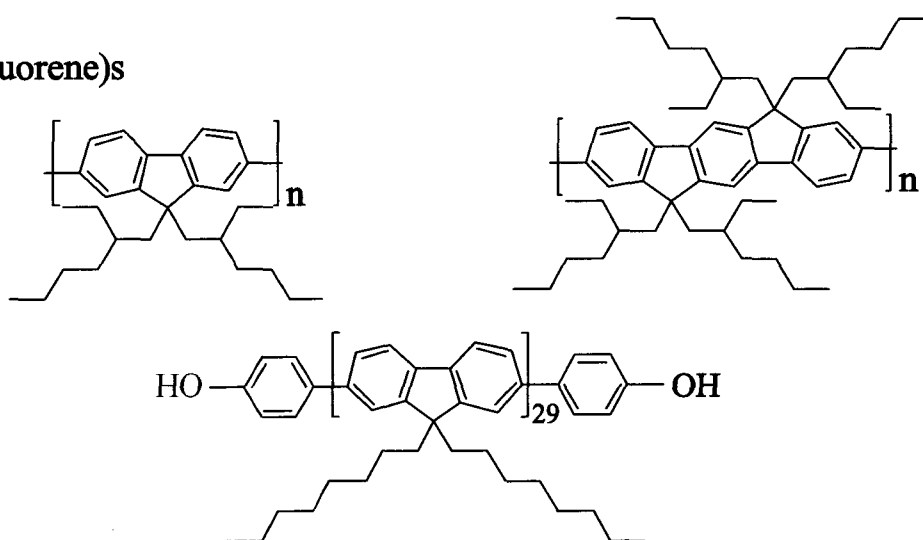


Figure 2-3. Chemical structures of (a) wire-type dendrimers and (b) poly(fluorene)s. In the case of (a),  $n$  and  $m$  show the generation number of dendritic wedges and the average degree of polymerization (DP) of backbone, respectively. In the case of (b),  $n$  shows the DP.

固体状態の研究は、本研究が始めてであり、溶液中の性質と比較しながら行った。

ポリ(フルオレン)は、Yoshino らにより初めて合成された共役系高分子である<sup>12</sup>。このポリ(フルオレン)もまた、青色発光素子としてLEDに用いられている共役系高分子である。特に直鎖の側鎖を持つポリ(9,9-アルキルフルオレン)については、溶液中および固体状態の光物理過程などの基礎研究を始め、応用面においても多くの研究が行われている<sup>13</sup>。このポリ(9,9-アルキルフルオレン)はネマチック液晶状態を形成することも特徴である<sup>13(f)</sup>。また、熱的にも安定であり<sup>13(c)</sup>、溶液中においては、比較的高い蛍光量子収率をもつ共役系高分子である<sup>13(a)</sup>。本研究においては、側鎖が直鎖状および枝分かれ構造を持つもの、および主鎖の構造が異なる3種類のポリ(フルオレン)を用い、光圧による会合体形成を始め、その構造の違いに起因した固体状態での光物理過程の相違についても考察した。

ここで、高分子試料の重量平均分子量 ( $M_w$ )および数平均分子量 ( $M_n$ )、また分散度( $M_w/M_n$ )について説明する。

高分子試料はモノマーユニットの重合反応により合成するため、主鎖の重合度(分子量)に分布がある。分子量分布のない(正確には分布の狭い)試料を単分散試料、分子量分布の広い試料を多分散試料と呼ぶ。この分子量分布を示す値が分散度( $M_w/M_n$ )として用いられており、この値が1よりどのくらい大きいかによって、分子量分布の広さが判断されている。

数平均分子量( $M_n$ )とは、与えられた試料  $W$  グラム中に  $N$  個の分子が含まれているとし、それを分子量(モル質量)の大きさで区分したとき、分子量  $M_i$  ( $i = 1, 2, \dots, q$ ) の分子が  $N_i$  個、 $W_i$  グラムあったとする。このとき、試料の全質量  $W$  を試料に含まれる分子の全モル ( $= NN_A : N_A$  はアボガドロ定数) で割って得られるモル質量の次元を持つ量である。これは分子の個数についての平均である。

$$M_n = N_A W / N = \sum N_i M_i / \sum N_i = \sum n_i M_i \quad \text{Eq. 2-1}$$

ここで、 $n_i$  は分子のモル分率である。数平均分子量( $M_n$ )は、浸透圧、凝固点降下など溶液の束一的性質の測定によって決定される。

しかし、重合度が1から数万、数十万にも及ぶ分子種を含む高分子試料中の成分をモル分率で表現するのは実際的ではない。例えば、重合度1万の分子を1

個と重合度 10 の低分子を 99 個の割合で含む試料を考えると、高分子量成分はモル分率では 1 %に過ぎないのに、重量分率ではほぼ 90 %に及ぶ。そこでモル分率  $n_i$  の代わりに分子量  $M_i$  の成分の重量分率  $w_i$  を用いて、高分子量成分の平均分子量への寄与を重視した重量平均分子量( $M_w$ )が

$$M_w = \sum W_i M_i / \sum W_i = \sum w_i M_i = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \quad \text{Eq. 2-2}$$

Eq. 2-2 のように定義された。重量平均分子量( $M_w$ )は、光散乱法、沈降平均法などによって決定できる。また、 $M_n$  は  $w_i$  を用いると Eq. 2-3 のように表すことができる。<sup>14</sup>

$$M_n = 1 / \sum (w_i / M_i) \quad \text{Eq. 2-3}$$

## 2-2 固体基板の性質および処理方法

ボトムアップ方式において、分子の自己会合や散逸構造を利用し、最終的に微細な構造を形成させる場合は、固体基板表面上である。そのため、用いる分子と固体基板との相互作用は非常に重要である。その最も象徴的な例は、チオール(メルカプト基-SH を持つ)分子の金(Au)への選択的な吸着による自己組織化単分子膜(Self-Assembly Monolayer:SAM)<sup>15</sup> が挙げられる。

その他の例としては、基板の親水、疎水性の違いに依存した物質の選択的な吸着がある。つまり、分子の親水性、疎水性を利用し、基板上的親水部分または疎水部分に選択的に吸着させる方法である。親水性とは、簡単にいえば極性の大きい水と馴染みやすい性質であり、親水性分子は互いに接触するよりも、水と接触する傾向が強い。すなわち、水和するイオンや双性イオンなどは親水性であるが、無荷電分子または無極性分子においても、水中において水の水素結合網に入り込めるような電氣的陰性原子、例えばアルコール分子中の酸素原子やアミン分子中の窒素原子を持っていれば親水性となる。Table 2-1 に代表的な親水性分子、親水性基および表面を示す<sup>16</sup>。一方、疎水性分子は炭化水素や



Table 2-1 Typical hydrophilic molecules, substituents, and solid surfaces.

<b><u>Molecules and ions</u></b>		
Alcohol (CH <sub>3</sub> OH, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, Glycerin)	Aqueous protein	DNA
Sugar (Glucose, Sucrose)	Poly(ethylene oxide) (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-) <sub>n</sub>	Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup>
<b><u>Substituents</u></b>		
<b><u>Anion</u></b>		
Carboxylic acid (-COO <sup>-</sup> )	Sulfonic acid (-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Phosphoric acid (-OPO <sub>2</sub> <sup>-</sup> O-)
Ester		
<b><u>Cation</u></b>		
Trimethyl (-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	
<b><u>Ampho-ion</u></b>		
Phosphatidyl choline (lecithin) (-O <sup>-</sup> PO <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )		
<b><u>Polar molecule (non ionic)</u></b>		
Amine (-NH <sub>2</sub> )	Amine oxide (-NO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	Sulfoxide (-SOCH <sub>3</sub> )
Phosphine oxide (-PO(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		
<b><u>Polar substituents which can be changed to hydrophobicity by combination with long chain hydrocarbons.</u></b>		
Alcohol (-OH)	Amide (-CONH <sub>2</sub> )	Ether (-OCH <sub>3</sub> )
Nitrosoalkane (-N=O)	Thiol (-SH)	Aldehyde (-CH=O)
Amine (-NH(CH <sub>3</sub> ), -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )		
<b><u>Solid surfaces</u></b>		
Silicon dioxide	Swelling clay (montmorillonite)	Gold
Mica	Metal	

フルオロカーボンなどである。これらの分子の性質を利用し、基板の親水、疎水部分に選択的に吸着される方法が行われている。そこで基板としては、シリコン表面、石英、ガラスなどの二酸化ケイ素をシラン化することにより作製したものが多く用いられている。シリコン表面や石英などの酸化物表面は大気中において、 $-\text{Si}(\text{OH})-\text{Si}(\text{OH})-$ のシラノール基で覆われているために親水性である。シラン化は有機シラン分子とこの水酸基の反応を利用し、それら酸化物表面に有機シラン SAM を形成させることにより、疎水性に改質する方法である<sup>17-19</sup>。Fig. 2-4 に、酸化物表面に有機シラン SAM が形成される様子を示す。有機シラン SAM の原料(シランカップリング剤)には、ハロゲン化シランあるいはアルコキシシランを使用する。これらの有機シラン分子の  $\text{Si-X}$  基あるいは  $\text{Si-OR}$  基が酸化物表面の水酸基と反応し、シロキサン結合( $\text{Si-O-Si}$ )によって表面に固定化される。周囲に水分子が存在する場合には、 $\text{Si-X}$  基、 $\text{Si-OR}$  基は加水分解され、シラノール基となって反応する。Fig.2-4 中の R には、アルキル基などの疎水性基を用いることで疎水化表面に改質することができる。

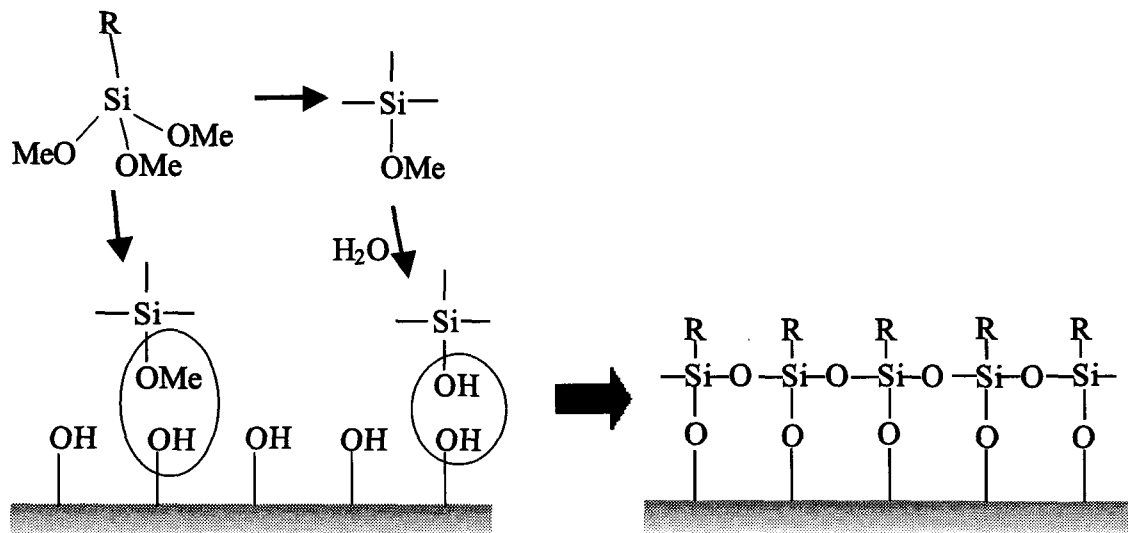


Figure 2-4. Chemical reaction for the formation of organic silane SAM.

しかしながら、ボトムアップ方式により、基板上に微細な構造を形成するためには、このシラン化をマイクロからナノメートルサイズの微小な領域において行う必要がある。つまり、有機シラン **SAM** の微細パターンニングこそが親水疎水性を利用した微細構造形成の重要点である。そこで現在では、フォトリソグラフィを用いたパターン化を始め<sup>20</sup>、電子線<sup>21-23</sup>、イオンビーム<sup>24</sup>、中性原子線<sup>25</sup>、または走査型顕微鏡のチップを用いた<sup>26-30</sup> リソグラフィ技術やエラストマースタンプを用いることにより<sup>31</sup>、有機シラン **SAM** の微細パターンニングが行われている。これら微細パターンされた基板は、マイクロリソグラフィのエッチングマスク<sup>32-35</sup>、生体分子の空間的配列制御<sup>36-41</sup>、ニューロンの成長制御<sup>37,42,43</sup>、および金属<sup>44-48</sup>、ミネラル<sup>24,49</sup>、ポリマー<sup>50</sup>、ナノ微粒子<sup>40,51</sup>などの場所選択的な析出、などに利用されている。

本研究においては、フォトリソグラフィおよび電子線リソグラフィを用い、 $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズの親水疎水パターンを作製した。作製法については第6章で詳しく述べる。このパターン化した基板は、分子集合構造の形成領域の制御に利用するだけでなく、溶媒蒸発過程における光圧効果の実験においては、番地付けとして用いることができる。顕微鏡下において行う光圧効果の実験では、光圧を働かせた集合構造や形成した集合構造をその後原子間力顕微鏡(**AFM**)測定などで観測する場合、その場所を見失いがちである。基板に微細な傷をつけることで把握することもできるが、溶媒蒸発過程の実験においては、基板上にキャストした溶液は基板全体に広がり、蒸発過程において形成される液滴(第5章参照)の場所を任意に決めることはできない。そのような場合、基板上に親水疎水パターンを作製することで、蒸発過程において溶液が残る場所を任意に決められるほか、乾燥後も光圧を働かせた場所を確認しておくことで、光圧を働かせた集合構造の場所を容易に探し出すことができる。

次に本実験で行ったシラン化方法について述べる。シラン化は気相法<sup>52</sup>により行い、基板はガラス基板を用いた。(1)まずガラス基板をピランハ溶液(98%硫酸と30%過酸化水素水を体積比7:3で混合したもの)に1時間浸した後、純水でよく洗い流すことで洗浄した。(2)洗浄したガラス基板を、シランカップリング剤を入れるシャーレとともに密閉容器中(デシケーターを用いた)に並べ、シランカップリング剤をシャーレに10滴程度滴下した後密閉する。本研究ではシランカップリング剤として、クロロトリメチルシラン(**TMS** :  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , Aldrich)、オクタデシルトリクロロシラン(**ODS** :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_2$ , Aldrich)、トリクロロ(1H, 1H,

**2H, 2H-パーフルオロオクトチル)シラン(FOS :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ , Aldrich)**を用いた。アルキル鎖の性質により疎水性は挙げた順に強くなっていく。各シランカップリング剤によりシラン化した基板表面における水滴接触角は、**TMS**で約**100**度、**ODS**で約**105**度、**FOS**では約**110**度と報告されている<sup>52</sup>。(3)密閉容器をオープンに入れ、温度**40**℃で約**4**時間放置する。(4)ドラフト中で基板を取り出せば基板はシラン化されている。

以上の方法によりシラン化を行った。注意すべき点は、シラン化している最中に容器を開けないことである。いったん開けた後にシラン化を続けると、基板が白くにごってしまう。これはシランカップリング剤がバルク重合体となったためと考えられ、大気中に存在している水分の影響であると思われる。

### 2-3 実験装置

本研究で用いた実験装置について説明する。

第3章および第4章で述べる、固体状態の試料の顕微分光には、**Fig. 2-5**に示したピコ秒顕微分光システムを用い、局所領域からの蛍光を測定した。

顕微鏡は正立型共焦点顕微鏡 (**Carl Zeiss, UMSP-50**)を用い、励起光としてアルゴンイオンレーザー(**Spectra-Physics, BeamLok**) 励起のモード同期チタンサファイアレーザー (**Spectra-Physics, Tsunami**)の第3高調波 ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ , **2 ps**)を顕微鏡に導入した。対物レンズは油浸**100**倍で、開口数**1.25**のものを用いた<sup>53</sup>。サンプルステージには走査型ピエゾステージ (**Physik Instrument, E-710**)を使用することにより約**10 nm**間隔での走査を可能とした。試料からの蛍光は共焦点顕微鏡のピンホールを通した後、検出器に入射した。蛍光スペクトルの測定には**CCD (Andor, DU420-OE)**付きマルチチャンネル分光光度計 (**Oriel Instrument, model77480**)を用い、蛍光強度は単一光子計数システムを用いて測定した。固体試料中における分子の配向状態を調べるための偏光励起実験においては、励起光をگرانレーザープリズムに通すことで直線偏光とし、その後 $\lambda/2$ 波長板により偏光面を回転させた。

試料のバルクにおける基底状態の吸収スペクトル測定には、分光光度計 (**Shimadzu, UV-3100PC**)、また蛍光スペクトル測定には、蛍光分光光度計 (**Hitachi, F-4500**)を用いた。

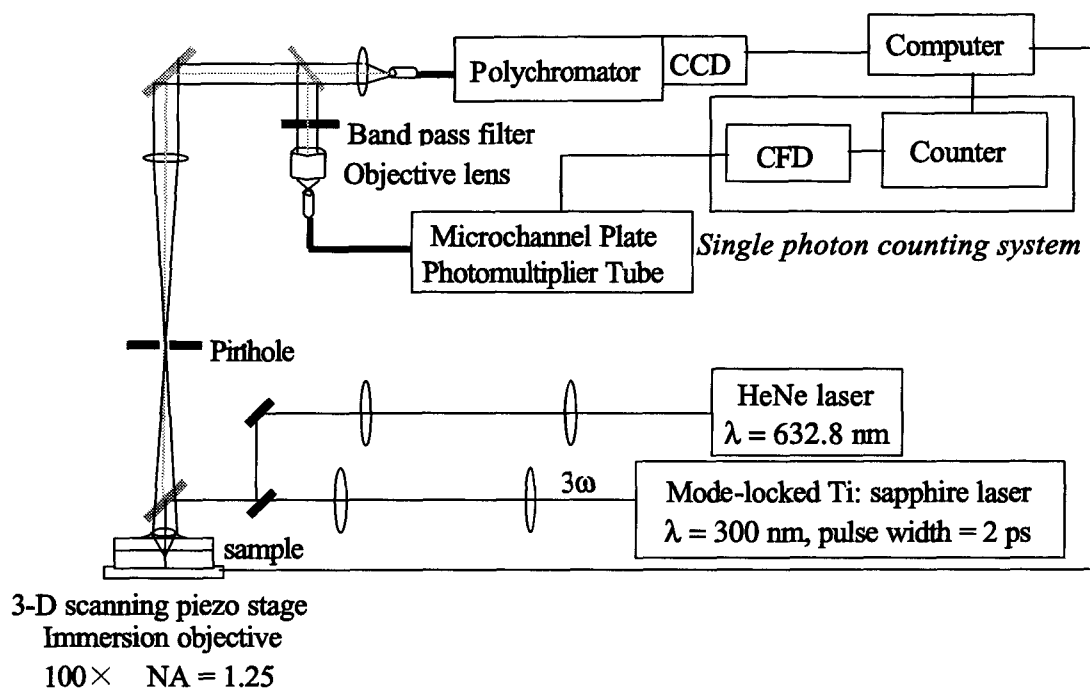


Figure 2-5. ps fluorescence microspectroscopy system.

第5章および第6章で述べる、キャスト溶液の溶媒蒸発過程における光圧効果においては Fig. 2-6 に示した実験装置を用いた。光圧を発生させるためのレーザー光としては、波長 1064 nm の連続発振(CW)  $\text{Nd}^{3+}$ :YAG レーザー(Spectron, SL902T)を用いた。レーザー光のビームパターンは  $\text{TEM}_{00}$  モードで発振させているためガウシアン型となっているが、光圧を有効に発生させるため、中央部の比較的平坦な部分が顕微鏡の開口に入射するように顕微鏡外部の光学系を調整した。顕微鏡は倒立型顕微鏡(Olympus, IX70)を用い、油浸対物レンズ(100倍、開口数 1.35)を用いて、キャスト溶液中に集光した。集光サイズは約  $1.5 \mu\text{m}$  である。蛍光スペクトル測定には、励起光源として 405 nm の連続発振半導体レーザー(NEOARK, DPS-5001)を用い、CW YAG レーザーと同軸で顕微鏡に導入した。集光サイズは約  $1 \mu\text{m}$  である。また、蛍光像の観察には、励起光源として高圧水銀ランプを用いたが、装置の都合上、CW YAG レーザーと同時に照射することができない。そのため、CW YAG レーザー照射時の蛍光像の観察においては、CW 半導体レーザーを励起光源として用い、レンズ  $L_1$  および  $L_2$  の調整により、集光

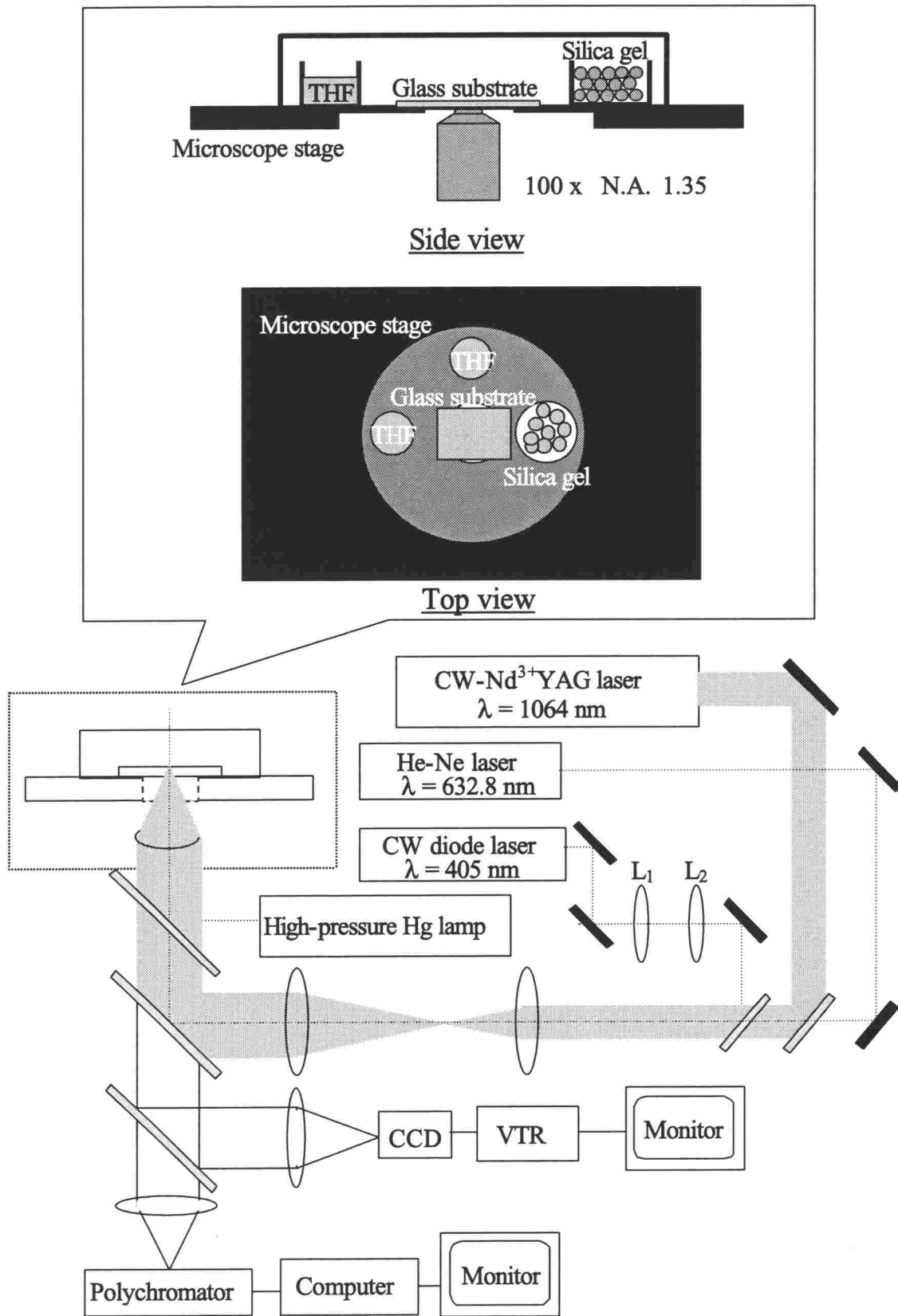


Figure 2-6. Experimental setup for studying photon pressure effect at drying process of cast solution on glass substrate surface.

サイズを約  $40\ \mu\text{m}$  とした。集光位置は CW YAG レーザーのそれと空間的に一致していることを確認した。また、後方散乱を観察するための光源として、He-Ne レーザーを用い、同軸で顕微鏡に導入した。この He-Ne レーザーの後方散乱により、基板-キャスト溶液界面またはキャスト溶液-空気界面の位置を確認することができる。蛍光像は高感度カラー CCD カメラ (FLOVEL, HCC-600) で取り込み、ビデオに録画した。また蛍光スペクトルの測定は、イメージインテンシファイヤー内蔵型マルチチャンネル分光器 (Hamamatsu Photonics, PMA-10) を用いた。本実験で用いるキャスト溶液は、溶媒としてワイヤー型 dendrimer およびポリ(フルオレン)を最もよく溶かす良溶媒であり、屈折率も比較的低いテトラヒドロフラン (THF) を使用したが、THF は揮発性であるため、素早い蒸発の制御が必要であった。そこで、顕微鏡ステージに固定したガラス基板の周りに THF を入れた容器を置き、シャーレで囲い、THF 飽和雰囲気にする事で溶媒の素早い蒸発を制御した。この場合、ガラス基板の大きさを変え、ステージの穴との相対面積を変えることで蒸発時間をある程度制御することができる。本実験では大きさ  $24 \times 32\ \text{mm}$  の基板を用い、溶液を  $0.5\ \text{ml}$  キャストした。この条件ではキャスト直後において基板全体に広がった溶液(液膜)が、溶媒が蒸発し、液膜が破れるまでの時間は約 20 分である。また THF は水を含みやすいため、シャーレ中にシリカゲルも置くことにより、大気中の水蒸気がキャスト溶液中に取り込まれるのを防いだ。

固体基板上に形成された分子会合体の表面形状は、タッピングモード AFM (Digital Instrument, Nanoscope IIIa または Olympus, NVB 100) を用いて観察した。探針は市販のシリコン単結晶プローブを用いた。また、近接場光学顕微鏡 (NSOM) も用い、表面形状と蛍光像の関係も調べた。測定に用いた NSOM は、市販の装置 (Seiko Instruments, SPA 300) を我々の研究室において改良したものを使用した<sup>54</sup>。励起光源には、アルゴンイオンレーザー (Omnichrome, 543-AP) の  $454\ \text{nm}$  を用いた。プローブとして、我々の研究室で作製したアルミコート光ファイバープローブを用いた。ファイバー先端の開口は約  $100\ \text{nm}$  である。

## 参考文献

- (1) Wautelet, P.; Moroni, M.; Oswald, L.; Le Moigne, J.; Pham, A.; Bigot, J.-Y.;

- Luzzati, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 446.
- (2) R. E. Peierls; *Quantum Theory of Solid*, Clarendon Press, Oxford, **1955**. 参考書として、「光・物質・生命と反応、上」第11章 板垣俊昭、丸善
- (3) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (4) Scott, J. C.; Pflunger, P.; Krounbi, M.; Street, G. B. *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 2140
- (5) Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express* **1986**, *1*, 635.
- (6) 最初の報告は、(a)Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Mark, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539. 最近では、(b) Zerza, G.; Rothler, B.; Serdar Sariciftci, N.; Gomez, R.; Segura, J.L.; Martin, N. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4099. (c) Saha, S.K.; Su, Y.K.; Juang, F.S.; Yokoyama, M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 4019. (d)Liu, J.; Shi, Y.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 578. (e)Wilkinson, C. I.; Lidzey, D. G.; Palilis, L. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 171. (f)Birnstock, J.; Blassing, J.; Hunze, A. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 3905. (g)Johansson, A.; Stafstrom, S. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3602. など。
- (7) (a)Riechel, S.; Kallinger, C.; Lemmer, U. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2310. (b)Wegmann, G.; Giessen, H. Greiner, A. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, R4218. (c)Van den Berg, S. A.; Van Schoonderwoerd den Bezemer, R. H.; Schoo, H. F. *M. Opt. Lett.* **1999**, *24*, 1847. (d)Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430. (e)Frolov, S. V.; Shkunov, M.; Vadrdeny, Z. V.; Yoshino, K. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, R4367. など。
- (8) (a)Bearzotti, A.; Fratoddi, I.; Palummo, L.; Petrocco, S.; Furlani, A.; Lo Sterzo, C.; Russo, M.V. *Sens. Actuators B, Chem.* **2001**, *B76*, 316. (b) Nicho, M.E.; Trejo, M.; Garcia-Valenzuela, A.; Saniger, J.M.; Palacios, J.; Hu, H. *Sens. Actuators B, Chem.* **2001**, *B76*, 18. (c) Kim, J.; Swager, T.M. *Nature* **2000**, *411*, 1030. (d) Rella, R.; Siciliano, P.; Quaranta, F.; Primo, T.; Valli, L.; Schenetti, L.; Mucci, A.; Iarossi, D. *Sens. Actuators B, Chem.* **2000**, *B68*, 203. など。
- (9) Sato, T.; Jiang, D. -L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10658.
- (10) (a) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.* **1998**, *37*, 402. (b) Montali, A.; Smith, P.; Weder, C. *Synth. Met.* **1998**, *97*, 123. (c) Höger, S.;



- McNamara, J. J.; Schricker, S.; Wudl, F. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 171. (d) Zhang, C.; Höger, S.; Pakbaz, K.; Wudl, F. *J. Electron. Mater.* **1993**, *22*, 413. (e) Voss, K. F.; Foster, C. M.; Smilowitz, L.; Mihalovic, D.; Askari, S.; Srdanov, G.; Ni, Z.; Shi, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 5109.
- (11) Hide, F.; Diaz-Garcia, M. A.; Schwartz, B. J.; Heeger, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 430.
- (12) (a) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28*, L1433. (b) Fukuda, M.; Sawada, K.; Yoshino, K. *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2465.
- (13) (a) Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7416. (b) Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Long, X.; et al. *SPIE* **1997**, *3145*, 254. (c) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; et al. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 798. (d) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta. Polym.* **1998**, *49*, 439. (e) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; et al. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5810. (f) Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; et al. *Macromolecules* **1999**, *32*, 361. (g) Lee, J.; Klaerner, G.; Miller, R. D.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1083. (h) Marsitzky, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8685. (i) Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306. (j) Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2117. (k) Teetsov, J.; Vanden Bout, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9378. (l) Teetsov, J.; Vanden Bout, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3605.
- (14) 「高分子科学の基礎 第2版」東京化学同人
- (15) Ulman, A; *An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, San Diego, **1991**.
- (16) 「分子間力と表面力」J. N. イスラエルアチヴィリ、マグロウヒル
- (17) *Silane Coupling Reagents*; Plueddemann, E. P. Plenum Press: New York, **1991**.
- (18) Sagiv, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92.
- (19) Wasserman, S. R.; Tao, Y.-T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- (20) Sugimura, H.; Ushiyama, K.; Hozumi, A.; Takai, O. *Langmuir* **2000**, *16*, 885.
- (21) Lercel, M. J.; Tiberio, R. C.; Chapman, P. F.; Craighead, H. G.; Sheen, C.W.; Parikh, A. N.; Allara, D. L. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1993**, *11*, 2823.
- (22) Mino, N.; Ozaki, S.; Ogawa, K.; Hatada, M. *Thin Solid Films* **1994**, *243*, 374.

- (23) Hild, R.; David, C.; Muller, H. U.; Volkel, B.; Kayser, D. R.; Grunze, M. *Langmuir* **1998**, *14*, 342.
- (24) Rieke, P. C.; Tarasevich, B. J.; Wood, L. L.; Engelhard, M. H.; Baer, D. R.; Fryxell, G. E.; John, C. M.; Laken, D. A.; Jaehnig, M. C. *Langmuir* **1994**, *10*, 619.
- (25) Youkin, R.; Berggren, K. K.; Johnson, K. S.; Prentiss, M.; Ralph, D. C.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1261.
- (26) Marrian, C. R. K.; Perkin, F. K.; Brandow, S. L.; Koloski, T. S.; Dobisz, E. A.; Calvert, J. M. *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 390.
- (27) Perkins, F. K.; Dobisz, E. A.; Brandow, S. L.; Koloski, T. S.; Calvert, J. M.; Rhee, K. W.; Kosakowski, J. M.; Marrian, C. R. K. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1994**, *12*, 3725.
- (28) Sugimura, H.; Nakagiri, N. *Langmuir* **1995**, *11*, 3623.
- (29) Sugimura, H.; Okiguchi, K.; Nakagiri, N.; Miyashita, M. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1996**, *14*, 4140.
- (30) Brandow, S. L.; Calvert, J. M.; Snow, E. S.; Campbell, P. M. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1997**, *15*, 1455.
- (31) Xia, Y.; Mrksich, M.; Kim, E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9576.
- (32) Dressick, W. J.; Calvert, J. M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1993**, *32*, 5829.
- (33) Lercel, M. J.; Craighead, H. G.; Parikh, A. N.; Seshadri, K.; Allara, D. L. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1996**, *14*, 1844.
- (34) Sugimura, H.; Nakagiri, N. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, *36*, L968.
- (35) Wang, D. W.; Thomas, S. G.; Wang, K. L.; Xia, Y.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *60*, 1593.
- (36) Fodor, S. P. A.; Read, J. L.; Pirrung, M. C.; Stryer, L.; Lu, A. T.; Solas, D. *Science* **1991**, *251*, 767.
- (37) Connolly, P.; Cooper, J.; Moores, G. R.; Shen, J.; Thompson, G. *Nanotechnology* **1991**, *2*, 160.
- (38) Britland, S.; Peres-Arnaud, E.; Clark, P.; McGinn, B.; Connolly, P.; Moores, G. *Biotechnol. Prog.* **1992**, *8*, 155.
- (39) Takahara, A.; Koiji, K.; Ge, S.-R.; Kajiyama, T. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1996**,

- 14, 1747.
- (40) Turner, D. C.; Chang, C.; Fang, K.; Brandow, S. L.; Murphy, D. B. *Biophys. J.* **1995**, *69*, 2782.
- (41) Sugimura, H.; Nakagiri, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9226.
- (42) Kleinfeld, D.; Kahler, K. H.; Hockberger, P. E. *J. Neurosci.* **1988**, *8*, 4098.
- (43) Matsuzawa, M.; Tokumitsu, S.; Knoll, W.; Sasabe, H. *Langmuir* **1998**, *14*, 5133.
- (44) Calvert, J. M.; Chen, M.-S.; Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Peckearar, M. C.; Schnur, J. M.; Schoen, P. E. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1991**, *9*, 3447.
- (45) Dressick, W. J.; Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Calvert, J. M. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 148.
- (46) Jeon, N. L.; Nuzzo, R. G.; Xia, Y.; Mrksich, M.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1995**, *8*, 3024.
- (47) Sugimura, H.; Nakagiri, N. *Thin Solid Films* **1996**, *281*, 572.
- (48) Jeon, N. L.; Clem, P. G.; Payne, D. A.; Nuzzo, R. G. *Langmuir* **1996**, *12*, 5350.
- (49) Collins, R. J.; Shin, H.; DeGuire, M. R.; Heuer, A. H. Sukenik, C. N. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 860.
- (50) Huang, Z.; Wang, P.-C.; MacDiarmid, A. G.; Xia, X.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 6480.
- (51) Sato, T.; Hasko, D. G.; Ahmed, H. *J. Vac. Sci. Technol., B* **1997**, *15*, 45.
- (52) Sugimura, H.; Nakagiri, N.; *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1997**, *10*, 661.
- (53) *Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*; Masuhara, H., De Schryver, F. C., Kitamura, N., Tamai, N., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1994**.
- (54) Yoshikawa, H.; Masuhara, H. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 57.

## 第3章

## 溶液中および固体状態におけるワイヤー型 dendrimer の発光特性

## 3-1 序

本章では、テトラヒドロフラン(THF)溶液中、およびスピンコートまたはキャスト法により作製した固体状態試料中におけるワイヤー型 dendrimer ( $\text{LnPPE}m : n$  および  $m$  はそれぞれ dendrimer 側鎖の世代数、主鎖の重合度を示す。)の光物理過程について考察する。

ワイヤー型 dendrimer は主鎖として硬直な  $\pi$  共役系高分子であるポリ(フェニレンエチニレン)を持ち、蛍光は主鎖の状態を反映した蛍光スペクトルが観測される。そのため、後に述べる光圧効果の実験においては、光圧による分子のコンフォメーションまたは会合状態などの変化を蛍光スペクトルとして高感度に観測することができる。しかしながら、ポリ(フェニレンエチニレン)を始め、共役系高分子の研究は非常に多く行われているにもかかわらず、分子のコンフォメーションや空間的な配列すなわち会合状態とスペクトル特性が正確に関係付けられていないのが現状である。分子が単独に存在するような良溶媒を用いた希薄溶液中においては、平均としての 1 分子の電子状態のみを考慮することができるため、共役系高分子の種類、側鎖、重合度の違いに依存した電子状態の変化はある程度定量的に理解されている。

一方、固体状態においては、分子同士は密に接するため、分子間相互作用による電子状態の変化、または分子間で相互作用することで 1 分子のコンフォメーションが変化することによる 1 分子での電子状態の変化も考慮しなければならず、それらはまた側鎖の種類および重合度の違いにも影響を受けるため非常に複雑である。これまでの研究から、希薄溶液から固体状態になるに従い観測されるスペクトル変化を説明できる原因として次の 3 つが考えられている。(1) 主鎖のコンフォメーションの変化。すなわち共役面の平面性に伴う電子状態の変化<sup>1-3</sup>。(2) 基底状態における会合体の形成<sup>4-9</sup>。(3) エキシマーとして知られる励起状態での会合体形成<sup>10-14</sup>。(1)については、溶液から固体状態になるに従い、どのような分子間相互作用、またはどのような時に分子の共役系が広がったコ

コンフォメーションを形成するかははっきりしていない。(2)、(3)については、ともに固体状態において、分子が密に接するため、高分子鎖の共役平面同士が向かい合った状態を形成することで、 $\pi$ 電子同士の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により安定化すると考えられる。(2)と(3)の違いは基底状態の吸収スペクトルにより区別することができるが、蛍光スペクトルにおいては、ともに長波長シフトした長寿命の蛍光が観測される。しかしながら、この共役平面同士が向かい合った状態は、1分子としても共役面が平面化されたことになるため、1分子としての電子状態も変化することになり、(1)の可能性も考慮しなくてはならない。また、同じ共役系高分子を用いた場合においても固体状態試料の作製法の違い、すなわち溶液の濃度や用いた溶媒の種類により、異なる結果が得られるため、研究者によって異なる結果が報告されていることも多々ある。それ故1分子の状態が明確に分かるような系でスペクトルを測定することが理想であるが、非常に困難である。Swagerらは、1分子内に親水性基および疎水性基を側鎖として持つ数種類の共重合ポリ(フェニレンエチニレン)を設計し、ラングミュア-ブロッジェット法により形成した単分子膜を用い、加圧することにより、分子のコンフォメーションまたは会合状態とスペクトル変化の相関を示している<sup>15</sup>。この方法により、1分子の $\pi$ 共役面の平面性増加に伴うスペクトルシフトや、共役面同士の近接による $\pi$ - $\pi$ 相互作用した会合体形成に伴うスペクトル変化を加圧から推測できる分子間距離を考慮することにより議論している。

ワイヤー型 dendrimer においてもまた、溶液から固体状態への変化に伴うスペクトル変化について、1分子での電子状態の変化と集合構造を形成したことによる電子状態の変化(分子間相互作用)とを区別することが可能であると考えられる。その理由は以下の結果が報告されていることによる。溶液中において濃度変化に対する蛍光の量子収率を求めたところ、L2PPE および L3PPE においては、濃度の増加に伴う量子収率の低下が観測されたのに対し、L4PPE においては低下が見られず 100% のままであった。また L3PPE と L2PPE を比べた場合にも、L2PPE のほうが顕著な低下が観測されている。これは、そのバルキーな dendrimer 側鎖により主鎖同士が近距離に存在することができないため、分子間相互作用を防ぐことができるためであると報告されている<sup>16</sup>。これまでの共役系高分子の研究においても、会合体を形成することにより蛍光の量子収率が低下することは知られている<sup>14,17</sup>。しかしながら、上述のスペクトル変化を議論するにあたっての問題点は、それぞれのワイヤー型 dendrimer の重合度が異

なることである。L3PPE では重合度が 19、56、130 であるのに対し、L4PPE においては 8 である。そのため、もし L4PPE にスペクトル変化が観測されなかった場合、分子間相互作用が防げたことによるのか、または共役長を広げることができなかったことによるのかをはっきりと区別することが困難になると思われる。それ故、これまで報告されているポリ(フェニレンエチニレン)やその他の共役系高分子についての結果と比較することにより、光物理過程を考察する。固体状態試料に対しては、共焦点顕微鏡を用いたピコ秒顕微蛍光分光システムにより、分子集合構造中における局所構造についても考察した。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料および固体試料の作製

試料として主鎖の重合度( $m$ )および側鎖の dendrimer の世代数 ( $n$ )がそれぞれ異なる 7 種類のワイヤー型 dendrimer ( $L_nPPE_m$ )を用いた。これらの構造式は第 2 章 Fig.2-3 に示した。またこれらの重量平均分子量 ( $M_w$ )および重量平均分子量を数平均分子量 ( $M_n$ )で割ることにより得られる高分子の分散度 ( $M_w/M_n$ )を Table. 3-1 に示す。

Table. 3-1 Weight-average molecular weight ( $M_w$ ) and its ratio to number-average molecular weight ( $M_n$ ),  $M_w/M_n$ , of wire-type dendrimers.

	$M_w$	$M_w/M_n$
L2PPE3	3400	1.1
L2PPE19	21500	3.4
L2PPE25	27800	2.5
L3PPE19	41700	1.6
L3PPE56	121800	2.5
L3PPE130	280000	6.5
L4PPE8	34000	1.5

溶液中における光物理過程の測定には、溶媒として **THF (Nacalai Tesque)** のスペクトル用を精製することなくそのまま用いた。固体状態の試料については次の **2** 種類を用いた。(1)THF 溶液をキャスト法により乾燥させた析出物。(2) ワイヤー型 dendrimer をドーブし、キャスト法により乾燥させたポリメタクリル酸メチル(**PMMA**)フィルム。(1)については、**1 cm** セルを用い、吸収極大波長における吸光度を **0.30** に **THF** 溶液の濃度を調整し、シャーレ中の石英基板の上にキャストし、蓋をして乾燥させた。この **THF** 溶液の濃度は **L3PPE130** においては約 **20 mg/L** に対応する。(2)においては、まず **PMMA** をトルエンに溶かし、そこへワイヤー型 dendrimer の **THF** 溶液を混ぜ、キャスト法により作製した。**PMMA** 濃度は **5 w%** であり、**PMMA** に対する dendrimer 濃度は(1)と同様となるように調整した。また、**THF** 溶液については窒素バブリングにより脱酸素して用いた。

#### 3-2-2 測定装置

溶液および固体状態試料のバルクにおける基底状態の吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは分光光度計 (**Shimadzu, UV-3100PC**) および蛍光分光光度計 (**Hitachi, F-4500**) を用いた。また、蛍光寿命の測定においては、励起光として、アルゴンイオンレーザー (**Coherent, Innova 310**) 励起のモード同期チタンサファイアレーザー (**Coherent, Mira 900 Basic**) の第2高調波 (**390nm, 150fs, 76MHz**) を励起光に用い、蛍光をピコ秒ストリークカメラ (**Hamamatsu Photonics**) により検出した。

固体状態試料の局所領域からの蛍光検出には、第2章 Fig.2-5 に示したピコ秒顕微蛍光分光システムを用い、蛍光スペクトルおよび蛍光寿命測定を行った。また、固体状態試料の蛍光像観察には、正立型顕微鏡 (**Olympus, BX50**) および付属の落射蛍光装置を用い、対物レンズは **40** 倍を用いた。

#### 3-3 実験結果と考察

##### 3-3-1 テトラヒドロフラン溶液中の光物理過程

THF 溶液中において観測された 7 種類のワイヤー型 dendrimer の吸収および蛍光スペクトルを Fig.3-1 に示す。まず吸収スペクトルについて見てみると、278 nm、335 nm、400 ~ 430 nm 付近にピークを持つ吸収帯が観測されるが、これらはそれぞれ側鎖の dendrimer 部位であるポリ(ベンジルエーテル)、ジエチニルベンゼン体、主鎖部のポリ(フェニレンエチニレン)の吸収帯と帰属される<sup>16</sup>。そのため、L2、L3、L4 と dendrimer の世代数が大きくなるにつれて 278 nm

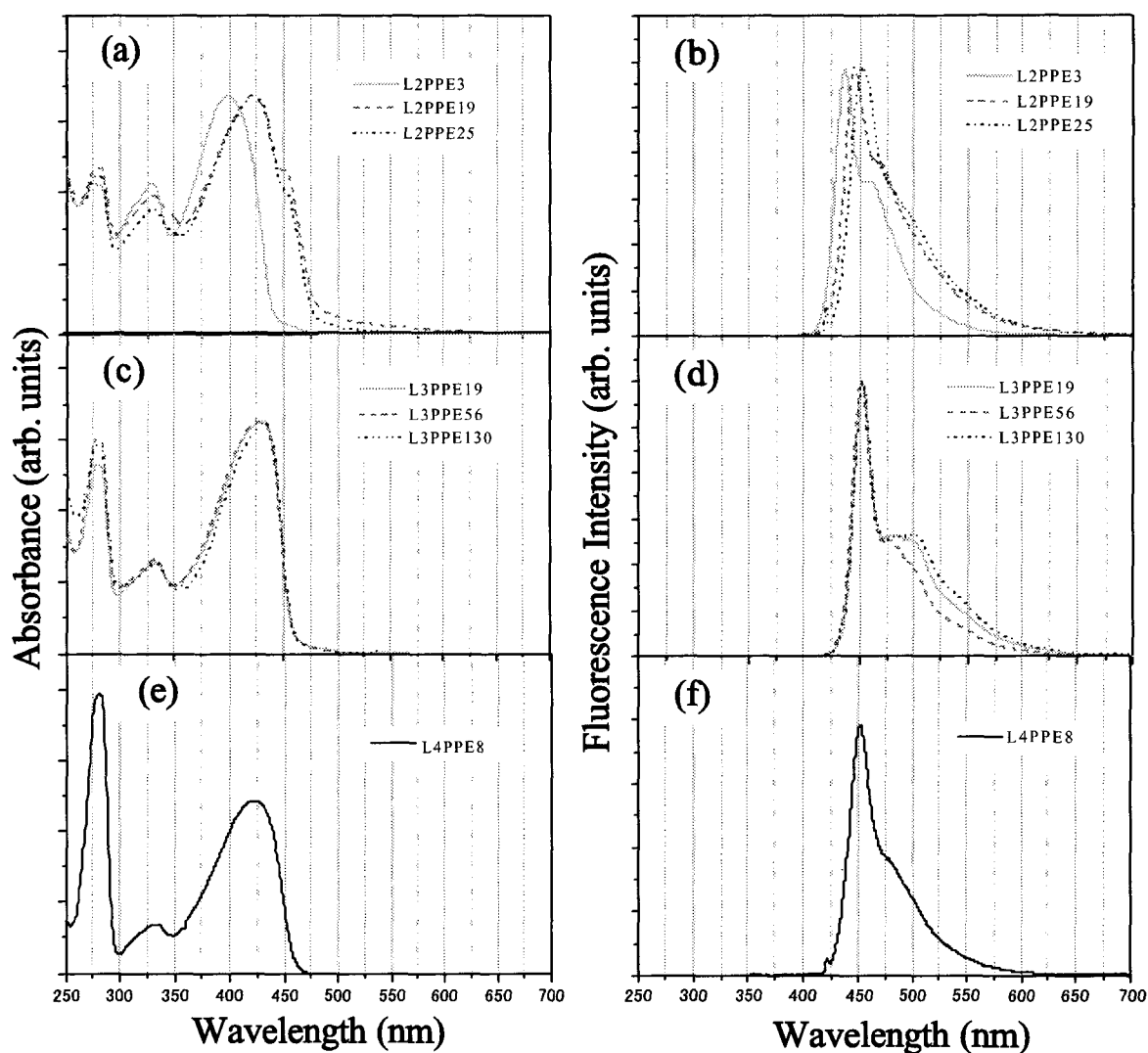


Figure 3-1. Absorption and fluorescence spectra of wire-type dendrimers in THF. All fluorescence spectra were measured by excitation at 420 nm. (a)(b) L2PPE, (c)(d) L3PPE, and (e)(f) L4PPE.



の吸収が大きくなっていくことがわかる。また主鎖部のブロードな吸収帯は主鎖の重合度に依存し、**L2PPE3**、**L4PPE8**、**L2PPE19** または **L3PPE19** と重合度が大きくなるにつれ長波長シフトしている。しかしながら、重合度が **19** 以上つまりフェニル **38** 以上になると、ほとんど長波長シフトは観測されておらず、これは以前報告されている重合度と吸収スペクトル変化の結果と一致している<sup>18</sup>。また **L2PPE19** および **L2PPE25** においては、**450 nm** 付近にサイドバンドが観測された。

一方、蛍光スペクトルは吸収スペクトルと比べ非常に線幅が狭く、非局在化した励起状態からの蛍光であると考えられる。**L2PPE** においては、重合度が **3**、**19**、**25** と大きくなるにつれ、ピーク波長が長波長シフトしていることがわかる。この長波長シフトは共役長の増加に起因しており、**L2PPE25** のピーク波長は **455 nm** であった。しかしながら、**L3PPE** においては、重合度 **19** から **56** への増加に伴い、蛍光スペクトルピークのシフトは観測されず、**L2PPE25** と同様に **455 nm** にピークを持つ蛍光スペクトルが観測された。また **L4PPE8** においても同様なピークを持つスペクトルが観測されている。また **L3PPE** においては、**L2PPE** または **L4PPE** と比べ、**500 nm** 付近のサイドバンドの寄与が大きいことが分かる。そこでこのサイドバンドの起因を確かめるために **L3PPE130** において、蛍光スペクトルの濃度効果を測定した。得られた蛍光スペクトルを **Fig.3-2** に示す。

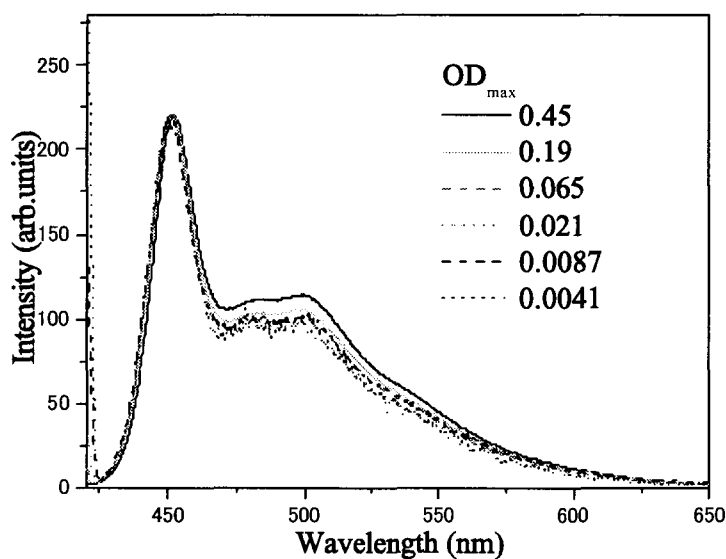


Figure 3-2. Concentration effect for fluorescence spectra of **L3PPE130** in THF solution.  $OD_{max}$  shows the absorbance at absorption maximum wavelength of conjugated backbone.

図において、 $OD_{max}$  は主鎖部の吸収帯の吸収極大波長における吸光度を表しており、0.49、0.19、0.065 と低濃度になるにつれ 500 nm 付近のサイドバンドの寄与が徐々に少なくなっていることがわかる。しかしながら、吸光度が 0.065 以下においては、変化は観測されないもののサイドバンドは観測されている。この結果は、サイドバンドは THF 溶液中においてワイヤー型 dendリマーが集合構造を形成したことには起因しておらず、1 分子からの蛍光として観測されていることを示している。THF はワイヤー型 dendリマーを最もよく溶解する良溶媒であることから、吸光度が 0.065 以下の希薄溶液中において分子は単独に存在していると考えられる。またこの結果は Aida らの蛍光量子収率の濃度依存性からも示唆される。Fig.3-3 に報告されている蛍光量子収率( $\Phi_{FL}$ )の濃度依存性を示す。A、B の L2PPE10 および L3PPE130 においては、濃度の増加とともに蛍光量子収率の減少が観測されており、これは分子間相互作用に励起状態が消光されるためと考えられる。しかしながら、L3PPE130 において吸光度が 0.01 以下では量子収率が 100 % であることから、分子間相互作用は無視できると考えられる。

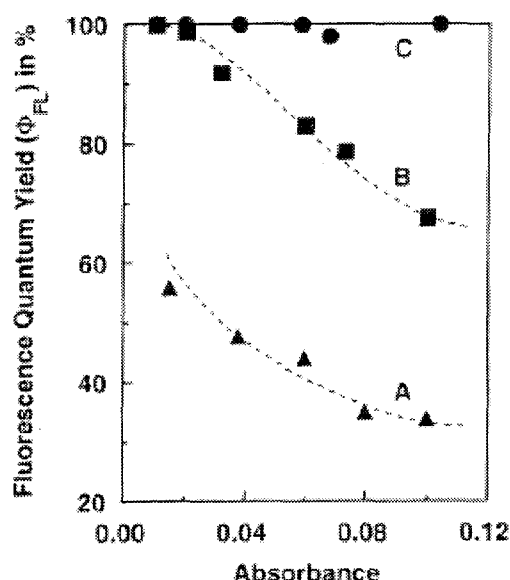


Figure 3-3. Fluorescence quantum yield ( $\Phi_{FL}$ ) of (A) L2PPE10, (B) L3PPE130, and (C) L4PPE8 upon excitation of the conjugated backbone in THF with absorbances at the excitation wavelength of 0.01 ~ 0.1 under Ar at 20°C.

Sato, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658.

よって本実験においても吸光度が **0.01** 以下でも観測されたサイドバンドは分子間相互作用によるものではなく、**1** 分子からの蛍光であると考えられる。また、**Fig.3-2** で吸光度が **0.45** から **0.065** において観測されたサイドバンドの寄与の減少は再吸収が減少したためであると思われる。

以上の吸収、蛍光スペクトルの結果を以下にまとめる。

#### 吸収スペクトル

**278 nm** に観測される側鎖の dendrimer 部分の吸収帯について

(i) **L2** から **L4** と世代数が大きくなるにつれ大きくなる。

主鎖の吸収帯について

(i) **L2PPE3**, **L4PPE8**, **L2PPE19** または **L3PPE19** においては、重合度の増加につれ、長波長シフト。共役長の増加に起因していると考えられる。

(ii) 重合度が **19** 以上、つまり **L2PPE19**, **L3PPE19**, **L3PPE56**, **L3PPE130** においては、ピーク波長はほとんど変化無し。

(iii) **L2PPE19** および **L2PPE25** においてのみ、ピークの長波長側にサイドバンドが観測された。

#### 蛍光スペクトル

(i) **L2PPE** においては、重合度が **3**, **19**, **25** と増加するにつれ、ピーク波長が長波長シフト。共役長の増加に起因していると考えられる。

(ii) その他の dendrimer においては、**L2PPE25** と同じピーク波長を持つ蛍光スペクトルが観測された。

(iii) **L3PPE** においては、**500 nm** 付近のサイドバンドの寄与が大きい。これは分子間相互作用によるものではなく、**1** 分子レベルで電子状態が異なることに起因している。

次に各ワイヤー型 dendrimer の蛍光スペクトルの相違を調べるために励起スペクトルのモニター波長依存性を観測した。観測された蛍光スペクトルが基底状態の異なるいくつかの蛍光種の重ね合わせとして観測されているとすれば、モニター波長を変えることで、励起スペクトルに違いが観測されるはずである。**Fig.3-4** に観測した励起スペクトルを示す。まず **L2PPE** について見てみると、重

合度が最も小さい **L2PPE3** においては、励起スペクトルのピーク波長は、モニター波長に依存せず常に一定であり、吸収スペクトルとほぼ同様であった。しかしながら、重合度が大きい **L2PPE19** および **L2PPE25** においては、モニター波長が長波長になるに従い、ピーク波長が長波長シフトするとともに、長波長側の寄与の大きい励起スペクトルが観測されていることが確認できる。**L2PPE19** および **L2PPE25** の吸収スペクトルに見られた長波長側のサイドバンドは、モニター波長が短波長、すなわち蛍光スペクトルのピーク付近でモニターした場合には観測されず、さらに長波長側においてモニターしたときに観測されている。一方、**L3PPE** においては、どれもモニター波長に依存した励起スペクトルのピーク波長のシフトは観測されなかったが、モニター波長が長波長になるに従い、**480 nm** 付近の寄与が大きくなっていることがわかる。以上の結果は、観測された蛍光スペクトルがいくつかの蛍光種の重ね合わせとして観測されていることを示しており、これは後に述べる蛍光寿命測定においても明確に確認できる。そこで、励起波長を変えることにより蛍光スペクトル変化を測定した。**Fig.3-5** に蛍光スペクトルの励起波長依存性を示す。

**L2PPE19**、**L2PPE25**、**L3PPE19**、**L3PPE56**、および **L3PPE130** においては、**450 ~ 480 nm** 付近で励起した場合 **510 nm** 付近にピークを持つ蛍光スペクトルが観測された。一方で、**L2PPE3** および **L4PPE8** においては、そのような蛍光スペクトルは観測されなかった。またどのワイヤー型 dendrimer においても、主鎖の吸収帯で励起した場合には励起波長によらず常に同様な蛍光スペクトルが観測されている。しかしながら、側鎖の dendrimer 部分(**278 nm**)を励起した場合には、主鎖部(**420 nm** 付近)を励起した場合と比べ、蛍光スペクトルの長波長部分の寄与が大きくなっていることがわかる。以上の結果は、ワイヤー型 dendrimer は **THF** 溶液中においても、いくつかの蛍光種を形成していることを示している。

次に **L3PPE130** および **L4PPE8** の蛍光寿命測定を行った。測定には **1 cm** セルを用い、主鎖の吸収帯における吸収極大波長の吸光度を **0.10** に調整した **THF** 溶液を用いた。観測された蛍光減衰曲線を **Fig.3-6** に、また観測された蛍光減衰曲線に対し、**2** 成分または **3** 成分の指数関数でフィッティングすることにより得られた蛍光寿命を **Table3-2** に、そして、時間分解蛍光スペクトルを **Fig.3-7** に示す。**Fig.3-6** から、**L3PPE130** と **L4PPE8** においては寿命が異なることがわかる。また、それぞれにおいても、蛍光スペクトルの短波長で観測した場合のほうが

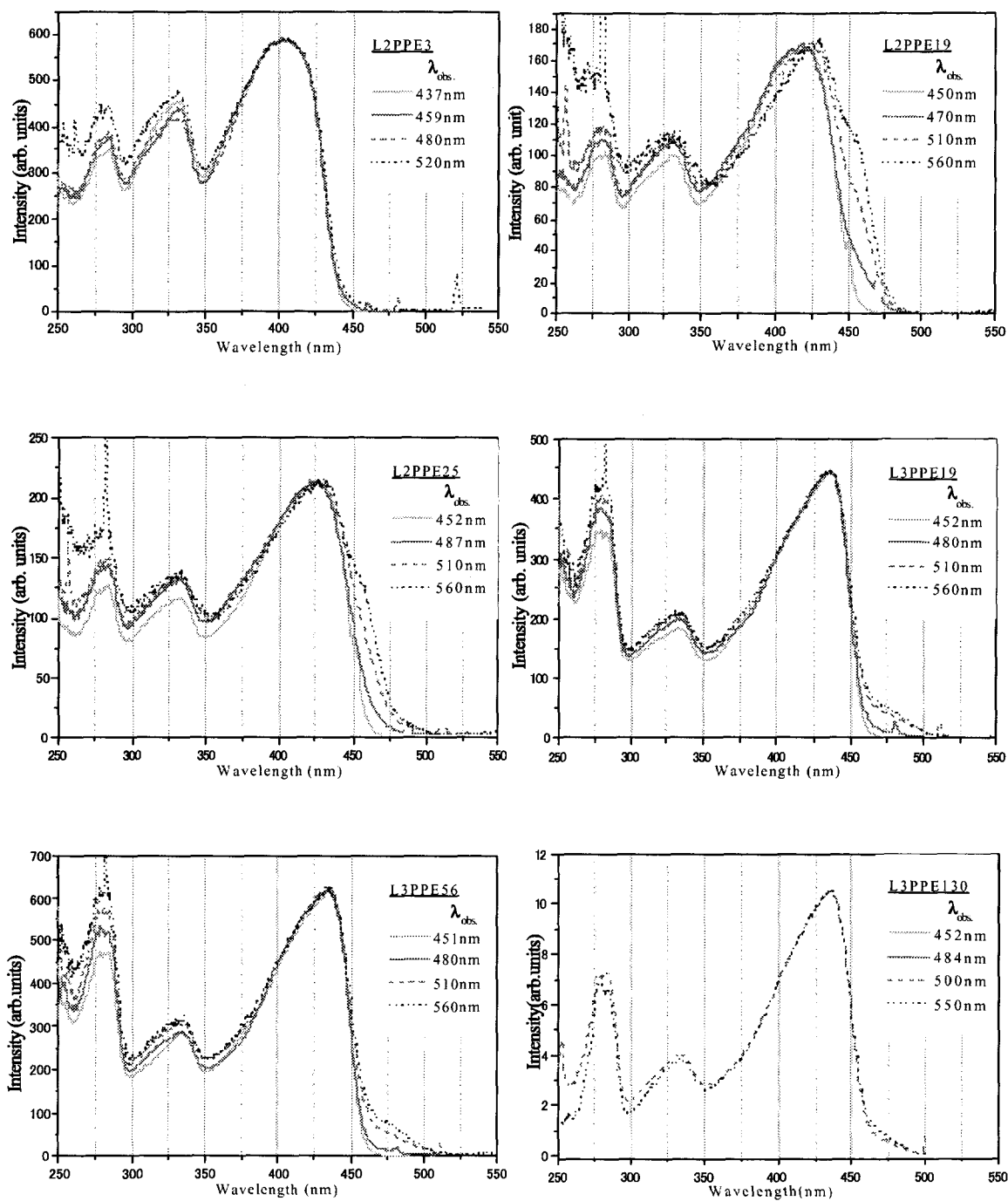


Figure 3-4. Observation wavelength dependence of excitation spectra in THF.  
 $\lambda_{obs}$  shows the observation wavelength.

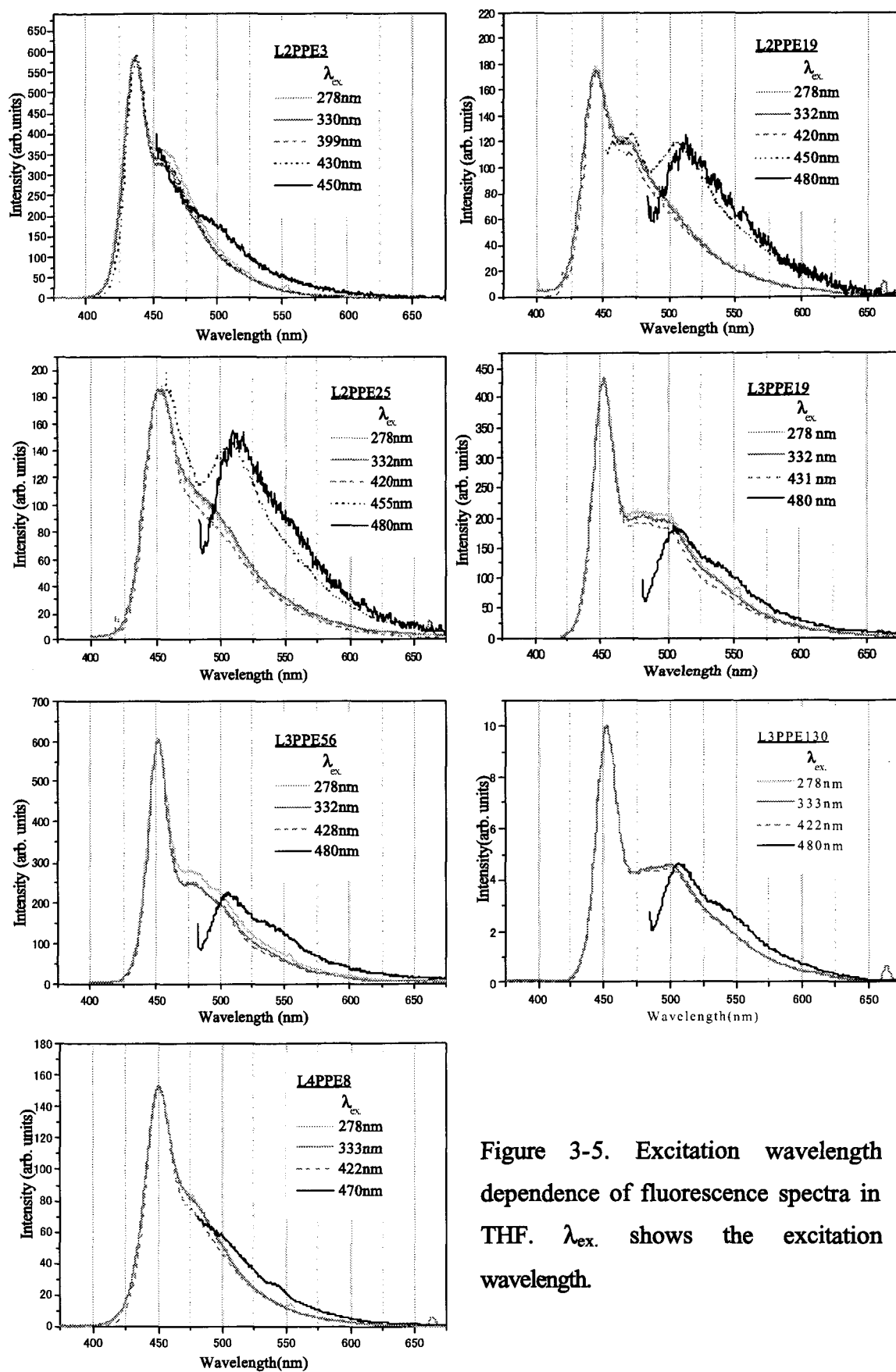


Figure 3-5. Excitation wavelength dependence of fluorescence spectra in THF.  $\lambda_{ex}$  shows the excitation wavelength.

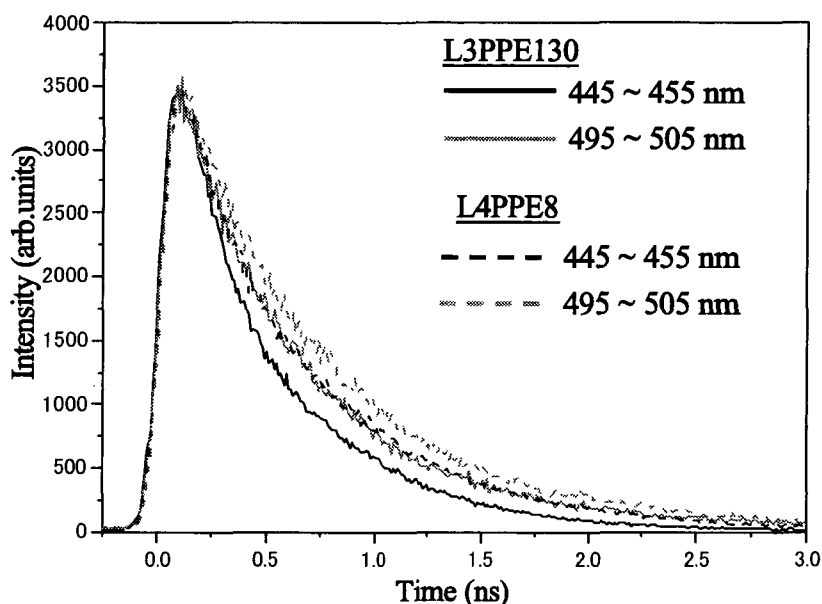


Figure 3-6. Fluorescence decay curves of L3PPE130 and L4PPE8 in THF. The concentration of THF solution was prepared to give absorbance 0.10 at absorption maximum wavelength of conjugated backbone. Excitation wavelength was 390 nm. No excitation intensity dependence was observed.

Table 3-2. Fluorescence decay times of L3PPE130 and L4PPE8 in THF.

Sample	<u>400 ~ 470 nm emission</u>				<u>480 ~ 600 nm emission</u>					
	$\alpha_1$	$\tau_1/\text{ps}$	$\alpha_2$	$\tau_2/\text{ps}$	$\alpha_1$	$\tau_1/\text{ps}$	$\alpha_2$	$\tau_2/\text{ps}$	$\alpha_3$	$\tau_3/\text{ps}$
L3PPE130	0.305	88	0.695	495	0.440	420	0.480	700	0.080	2320
L4PPE8	0.155	151	0.845	632	0.902	633	0.098	1640		

Decay times ( $\tau_i$ ) and normalized amplitudes ( $\alpha_i$ ) are obtained from biexponential or triexponential fit of the L3PPE130 and L4PPE8 fluorescence decay,

$$I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) + \alpha_3 \exp(-t/\tau_3).$$

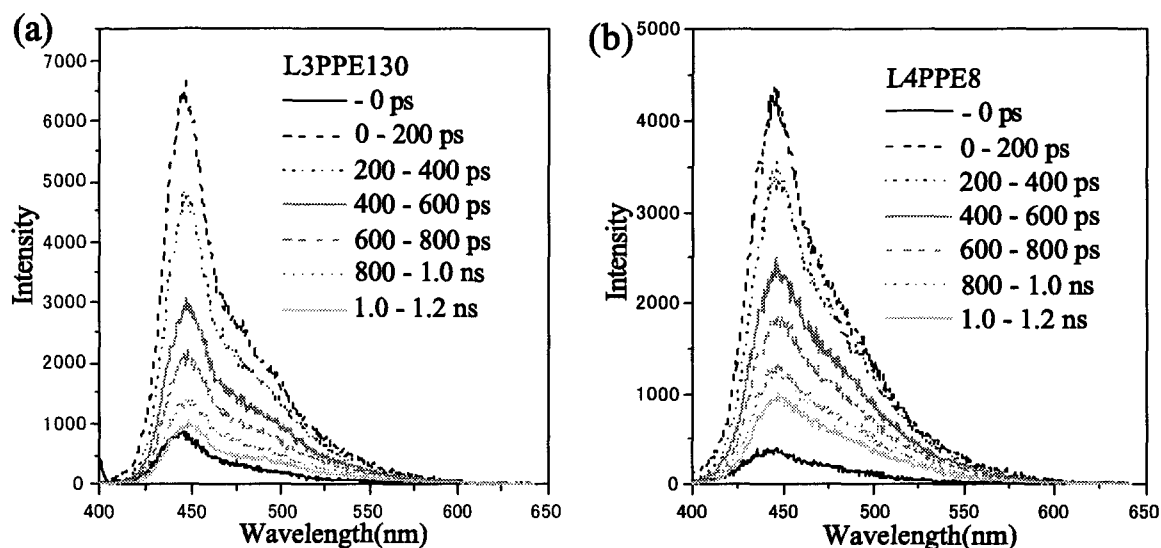


Figure 3-7. Time-resolved fluorescence spectra of (a) L3PPE130 and (b) L4PPE8 in THF.

長波長で観測した場合より、速く減衰していることがわかる。これは Table 3-2 に示した蛍光寿命からも明確にわかるように、L4PPE8 と比べ L3PPE130 のほうが、また L3PPE130 においても短波長で観測した蛍光スペクトルのほうが、寿命の短い成分を含んでおり、長波長領域においては短波長では観測されなかった長寿命の成分が含まれている。この結果は、観測された蛍光スペクトルには、少なくとも 2 ~ 3 成分の異なる蛍光種が含まれていることを明確に示している。また、上述した蛍光スペクトルの励起波長依存性において、主鎖の吸収帯で励起した場合には、波長に依存せず常に同様な蛍光スペクトルが観測されていることから、これまで報告されている共役系高分子の場合<sup>19-27</sup>と同様に、1 分子の主鎖内で、いくつかのエネルギーが異なる励起状態が形成されており、それらの状態間でのエネルギー移動過程も存在していると考えられる。しかしながら、本実験においては、直接的にエネルギー移動過程は観測されていない。ここで、これまでの共役系高分子の例とワイヤー型 dendrimer の場合の異なる点は、側鎖からのエネルギー移動過程も含まれることにある。Fig.3-8 に定性的なエネルギー相関図を示す。他の共役系高分子やワイヤー型 dendrimer において



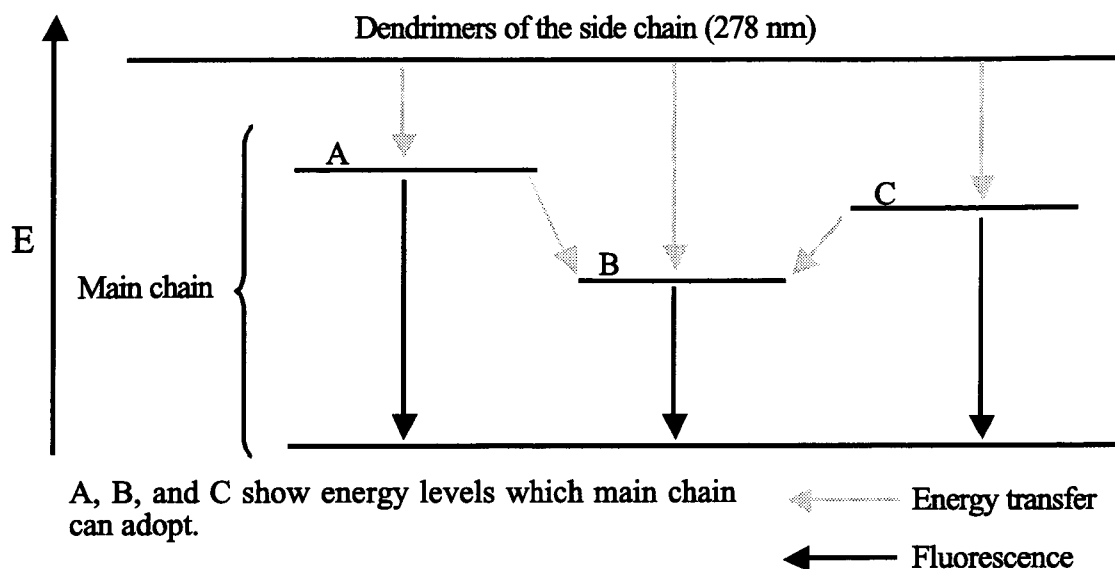


Figure 3-8. Qualitative energy diagram of wire-type dendrimers.

主鎖を励起した場合には、図中の "Main chain" の過程だけ考慮すればいいのに対し、ワイヤー型 dendrimer の側鎖部を励起した場合には、dendrimer 部分から主鎖部へのエネルギー移動過程が含まれる。Fig.3-5 に示した蛍光スペクトルの励起波長依存性において、dendrimer 部分の 278 nm で励起した場合には、主鎖部を励起した場合と比べ、長波長部の寄与の大きい蛍光スペクトルが観測されている。これは、長波長部に蛍光を発する状態、つまり Fig.3-8 における B の状態へのエネルギー移動を考えた場合、主鎖部を励起したときには、主鎖間でのエネルギー移動効率が考慮されるのに対し、278 nm 励起の場合には、B の状態への高収率(100 %) で直接的なエネルギー移動が可能であるためだと考えられる。

以上 THF 溶液中におけるワイヤー型 dendrimer の吸収および発光特性について述べたが、次に固体状態における特性を THF 中と関連づけて議論する。

### 3-3-2 固体状態における光物理過程

固体状態の試料は、石英基板上にキャストし乾燥させたもの、または **PMMA** 中にドーブし、キャストにより作製したものをを用いた。それぞれの吸収および蛍光スペクトルを **Fig.3-9** および **Fig.3-10** に示す。

まず **Fig.3-9** に示した **PMMA** 中におけるスペクトルについて見てみると、**L2PPE** および **L4PPE** においては、溶液中で観測された吸収および蛍光スペクトルと比較してほとんど変化は観測されなかった。一方、**L3PPE** においては、吸収スペクトル(**Fig.3-9** においては励起スペクトルを示した)および蛍光スペクトルは溶液中とは異なったスペクトルが観測されている。励起スペクトルにおいては、主鎖部のブロードな吸収帯が長波長シフトするとともに、**470 nm** に特徴的な鋭いピークが観測されている。またこのピークの強度は重合度が大きくなるにつれて高くなっていることがわかる。この **470 nm** のピークが共役系高分子の固体状態の吸収スペクトルにおいて一般的に言われている "aggregate band" である。また **L3PPE** の蛍光スペクトルにおいては、**478 nm** に鋭いピークが、また **520 nm** にピークを持つブロードな蛍光帯が観測されており、これらは溶液中においては観測されなかった蛍光スペクトルである。また **L3PPE** すべてにおいて、溶液中の蛍光スペクトルと同様に **450 nm** 付近にピークが観測されている。

次にキャストにより作製した固体状態試料のスペクトルについて見てみると、**L2PPE19**、**L2PPE25**、**L3PPE19**、**L3PPE56**、および **L3PPE130** の吸収スペクトルにおいて主鎖のブロードな吸収帯の長波長シフトとともに **470 nm** 付近に **aggregate band** が観測されている。一方、これらの蛍光スペクトルにおいては、**PMMA** 中の **L3PPE** の蛍光スペクトルと同様に、**478 nm** 付近に鋭いピークを持ち、また **520 nm** 付近にピークを持つブロードな蛍光スペクトルが観測されている。これらに対し、**L2PPE3** および **L4PPE8** においては、**aggregate band** は観測されておらず、吸収スペクトルにおいて、**L2PPE**、**L4PPE8** ともに主鎖の吸収帯の長波長シフトのみが観測された。また蛍光スペクトルを見てみると、**L2PPE3** では、溶液および **PMMA** 中とは全く異なるブロードな蛍光スペクトルが観測されており、**L4PPE8** では若干ブロード化するとともに長波長シフトした蛍光スペクトルが観測されている。

**THF** 溶液中、**PMMA** 中、およびキャストにより作製した固体状態試料の吸収および蛍光スペクトルのピーク波長を **Table 3-3** にまとめる。つまり、**L2PPE3**

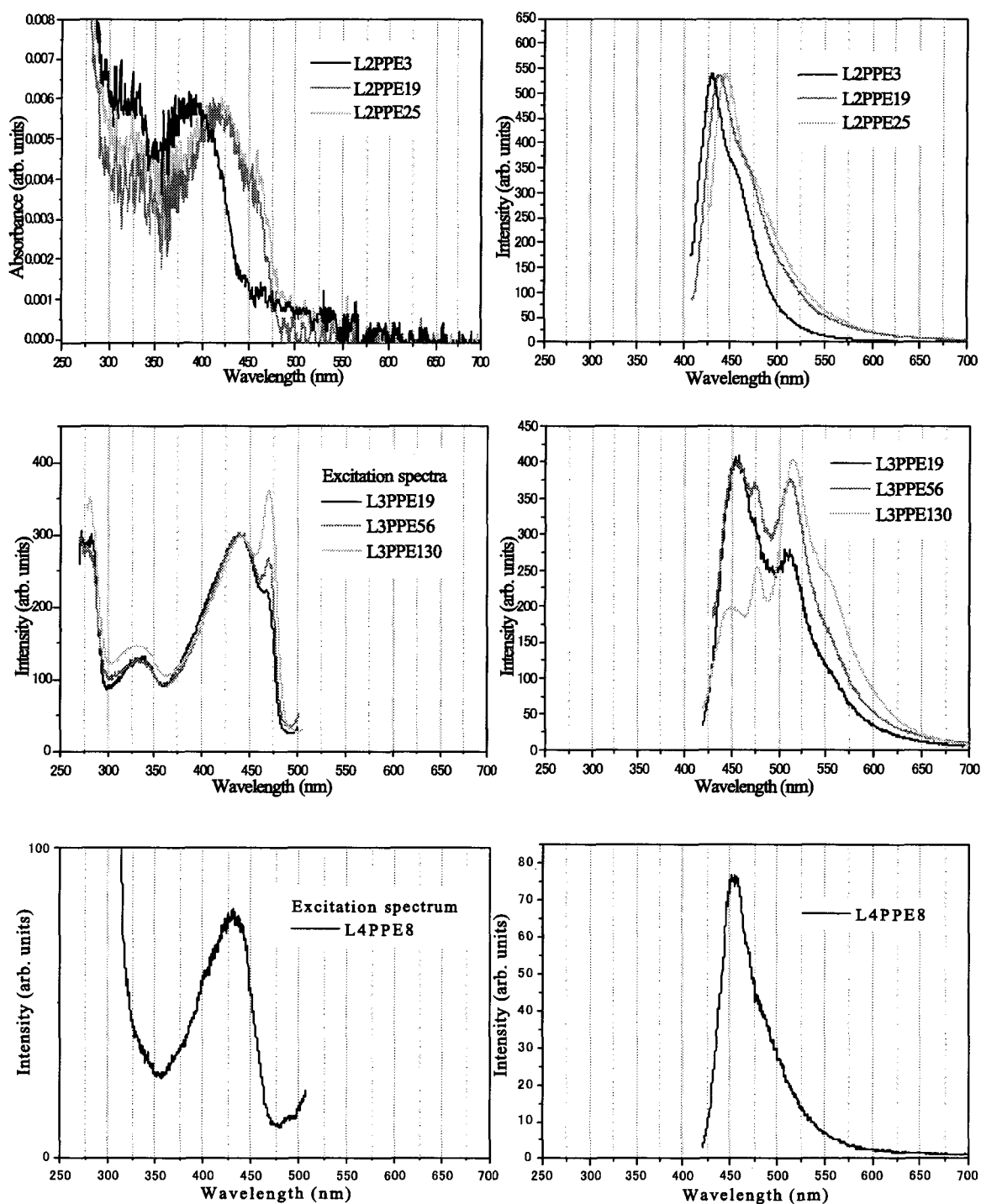


Figure 3-9. Absorption and fluorescence spectra of wire-type dendrimers in PMMA. In the case of L3PPE and L4PPE8, excitation spectra (observation wavelengths are their fluorescence maximum) are shown instead of their absorption spectra, because the absorption spectra were not measured clearly. However, it was confirmed that the excitation spectra were similar to their absorption spectra.

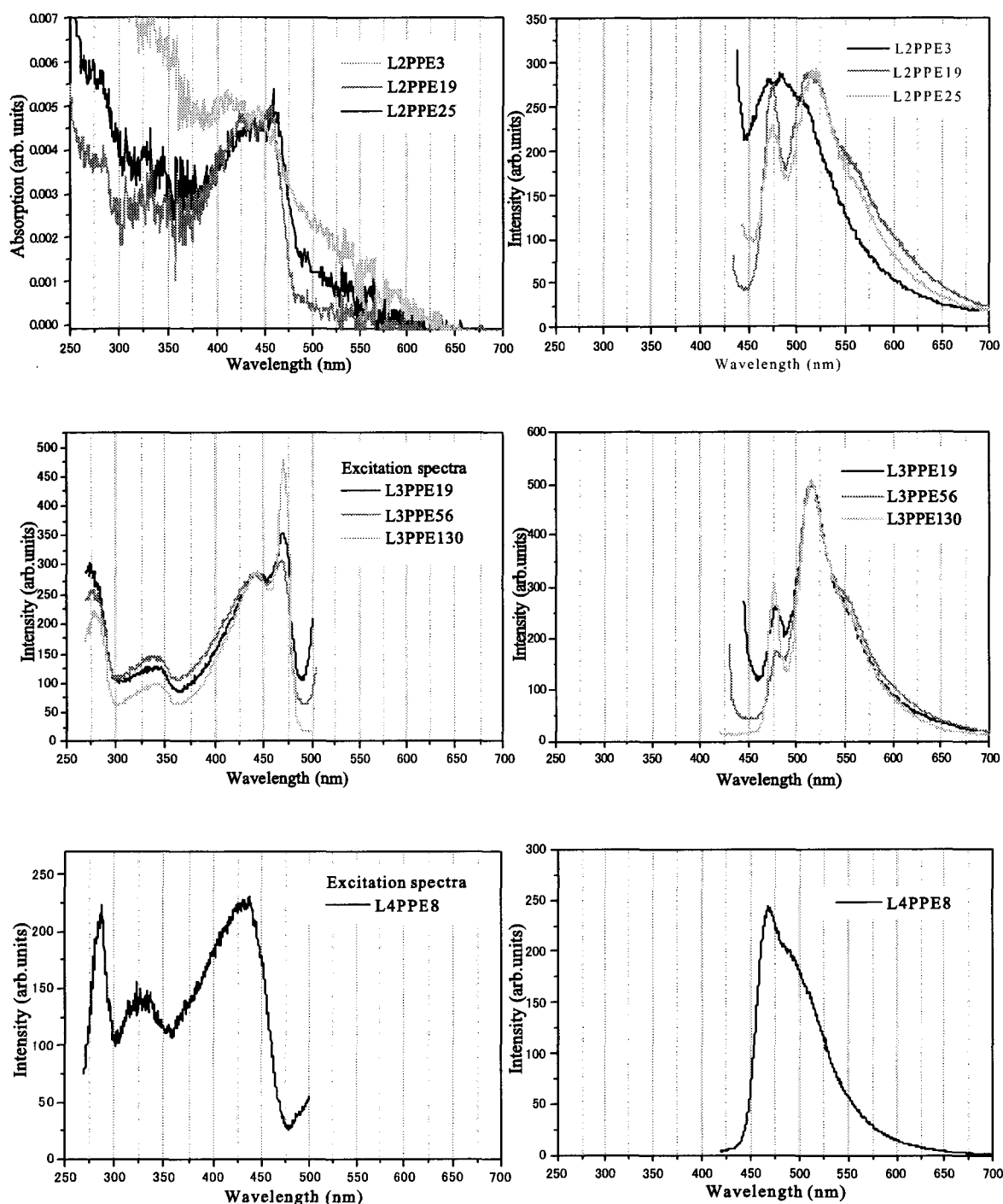


Figure 3-10. Absorption and fluorescence spectra of solid state wire-type dendrimers prepared by casting their solutions. In the cases of L3PPE and L4PPE8, excitation spectra (observation wavelengths are their fluorescence maximum) are shown instead of their absorption spectra, because the absorption spectra were not measured clearly. However, it was confirmed that the excitation spectra were similar to their absorption spectra.

Table 3-3. Peak wavelengths at absorption and fluorescence spectra of wire-type dendrimers in THF solution, in PMMA film, and in their cast solid. All wavelengths are given in nm.

	<u>Absorption</u>			<u>Fluorescence</u>		
	THF	PMMA	Cast	THF	PMMA	Cast
L2PPE3	400	394	440	436	429	471, 482
L2PPE19	420	419	430, 456	445	438	475, 515
L2PPE25	420	419	436, 458	453	445	475, 517
L3PPE19	428	438, 468	443, 470	453	456, 510	478, 515
L3PPE25	428	438, 468	441, 470	453	456, 475, 510	478, 515
L3PPE130	432	438, 468	442, 470,	453	450, 475, 515	476, 515
LAPPE8	422	431	435	451	454	468

および L<sub>3</sub>PPE130 以外は、キャストにより作製した固体状態試料においては、すべて同様な吸収および蛍光スペクトルが観測されている。またこれらの PMMA 中において観測された各スペクトルとの相違は、ワイヤー型 dendrimer が PMMA 中に分散して単分子状態になっているか、または分子集合構造を形成しているかに起因している。これは、各試料の蛍光顕微鏡像を観察することにより確認することができる。Fig.3-11 に PMMA 中、およびキャストにより作製した試料の蛍光顕微鏡像を示す。PMMA 中とキャストにより作製した試料からのスペクトルに明確な相違が観測された L<sub>3</sub>PPE130 以外のワイヤー型 dendrimer においては、L<sub>3</sub>PPE130 と比べ PMMA 中で集合構造が形成されている割合が少なく、PMMA に分散している状態が観察された。そのため、スペクトルには溶液中と同様のスペクトルと、集合構造からのスペクトルの重ね合わせとして観測されていた。また最も分子サイズが大きい L<sub>3</sub>PPE130 は PMMA 中においても集合構造を形成していることから、PMMA 中での集合構造の形成しやすさは分子サイズに起因していると考えられる。また THF 中において、吸収スペクトルの長波長部を励起した時に観測された 500 nm 付近にピークを持つ蛍光スペクトル(Fig.3-5)は、集合構造から検出された長波長部の蛍光と同種だと考えられる。

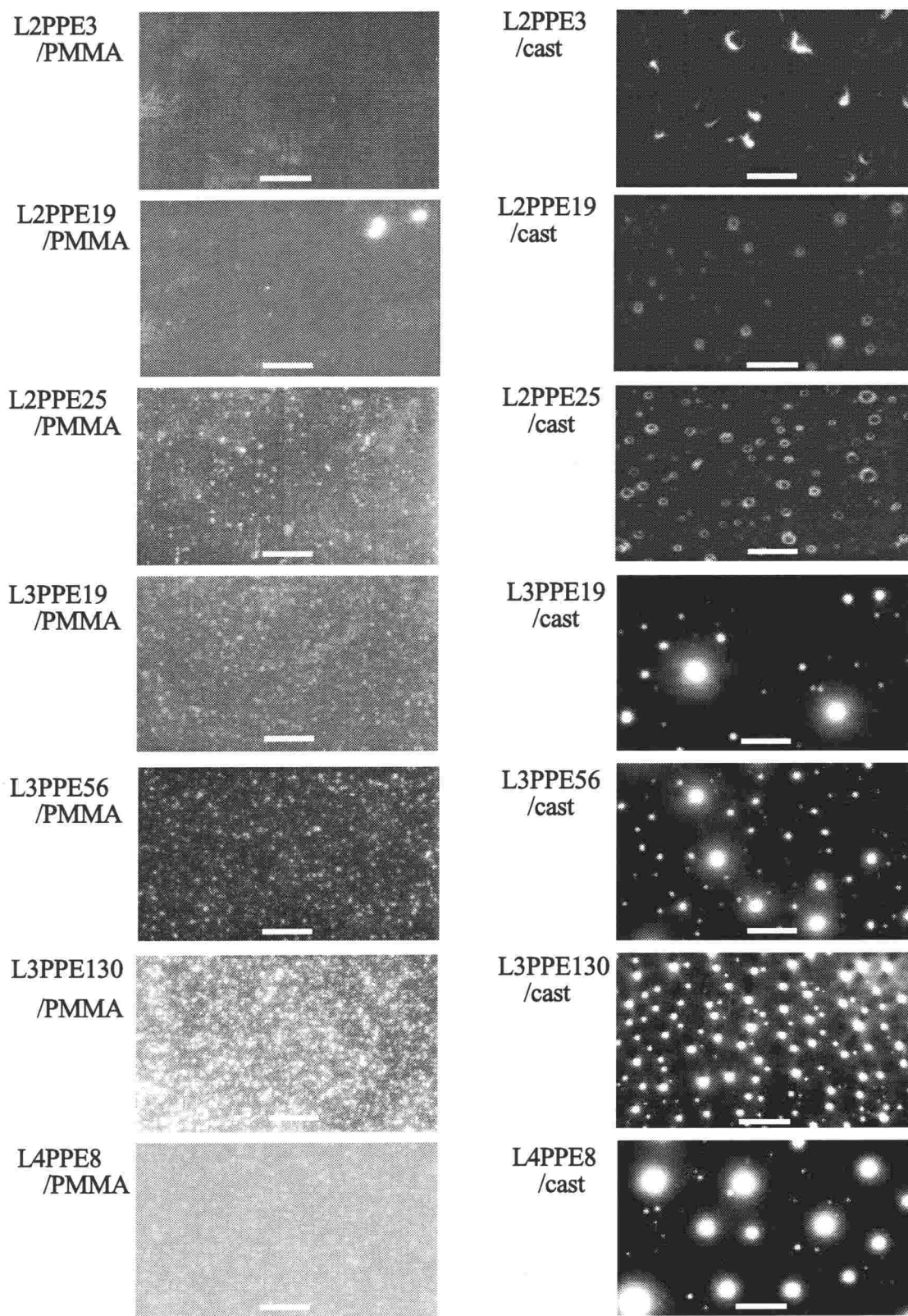


Figure 3-11. Fluorescence microscope images of wire-type dendrimers in PMMA film (left) and their cast solid samples (right). White scale bars below each image show 25  $\mu\text{m}$ .

つまり Fig.3-5 の実験条件は主鎖部の吸収帯の吸光度が 0.30 であり、Fig.3-3 に示した蛍光量子収率の濃度効果と比べると高濃度である。そのため、良溶媒である THF 溶液中においてもワイヤー型 dendrimer は少ないながらも集合構造を形成しているため、集合構造の吸収帯を選択的に励起した場合に限り、集合構造からの蛍光が観測されたと考えられる。

以上、ワイヤー型 dendrimer の固体状態における分子集合構造形成に起因するスペクトル変化をまとめる。

#### 吸収スペクトル

- (i) L2PPE19、L2PPE25、L3PPE19、L3PPE56、および L3PPE130 においては、主鎖のブロードな吸収帯の長波長シフトとともに、450 ~ 470 nm 付近に鋭いピークが観測された。このピークは集合構造を形成したことに起因する "aggregate band" と呼ばれているピークである。
- (ii) 一方、L2PPE3 および L4PPE8 においては、aggregate band は観測されず、ブロードな吸収帯の長波長シフトのみ観測された。

#### 蛍光スペクトル

- (i) aggregate band が観測されたワイヤー型 dendrimer においては、ともに 470 nm 付近に鋭いピークを持ち、520 nm 付近にブロードなピークを持つ蛍光スペクトルが観測された。
- (ii) 一方、L2PPE3 においては、いくつかのピークを持つブロードな蛍光スペクトルが、また L4PPE8 においては、THF 中のスペクトルと比べ、若干の長波長シフトおよびブロード化した蛍光スペクトルが観測された。

また、PMMA 中における吸収および蛍光スペクトルは、PMMA 中に分散した状態、つまり THF 中と同様な電子状態のスペクトルと、集合構造形成に伴う電子状態の変化の重ね合わせとして理解できる。これは後に述べる顕微分光により、PMMA 中の集合構造からのスペクトルとそれ以外から検出したスペクトルを比べることにより明確に示される。

次に、aggregate band が観測されたワイヤー型 dendrimer の代表として L3PPE130、また観測されなかった L4PPE8 の PMMA 中における蛍光寿命測定を

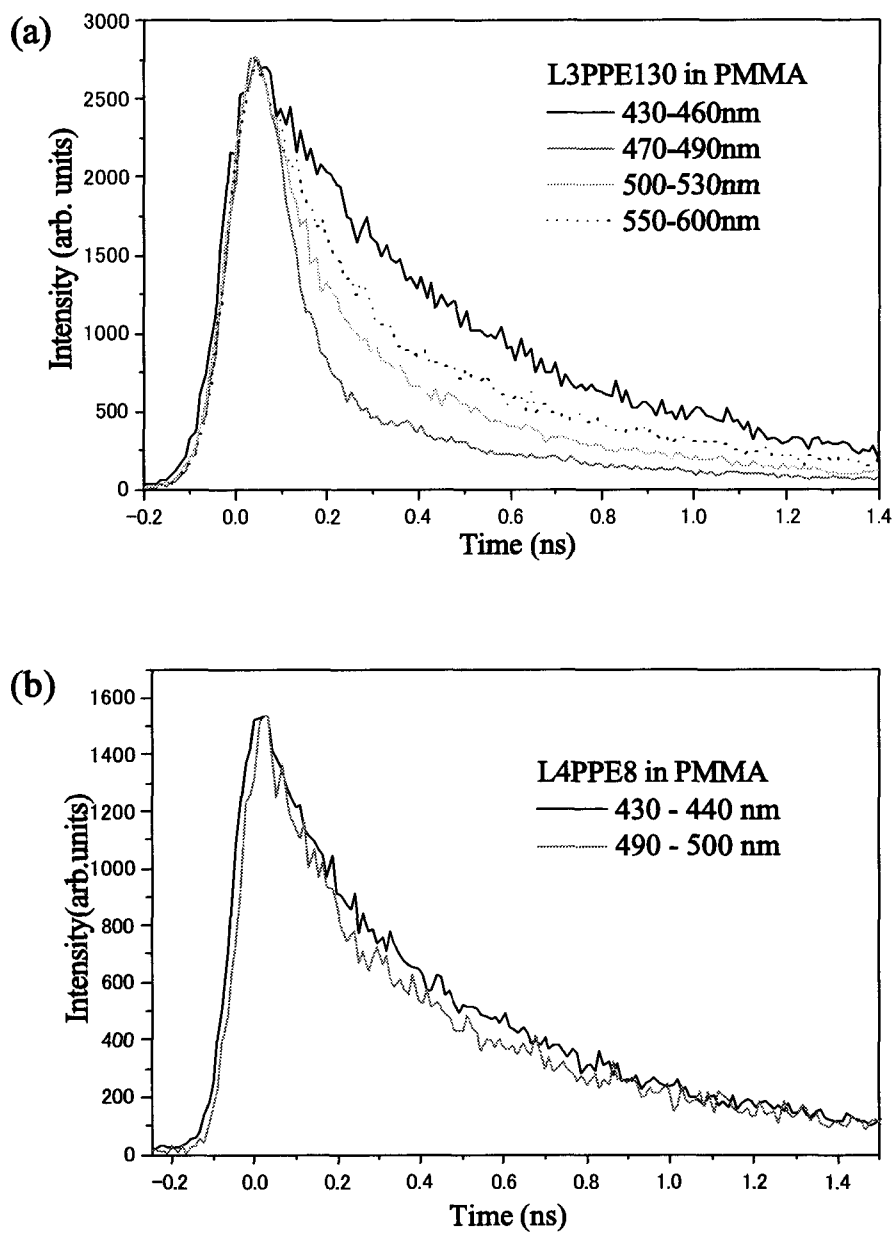


Figure 3-12. Fluorescence decay curves of (a) L3PPE130 and (b) L4PPE8 in PMMA film. Excitation wavelength is 390 nm.



Table 3-4. Fluorescence decay times of L3PPE130 and L4PPE8 in PMMA film.

Wavelength at fluorescence						
<u>L3PPE130</u>	$\alpha_1$	$\tau_1$ /ps	$\alpha_2$	$\tau_2$ /ps	$\alpha_3$	$\tau_3$ /ps
430 ~ 460 nm	0.583	44	0.235	411	0.182	739
470 ~ 490 nm	0.843	44	0.109	185	0.048	726
500 ~ 530 nm	0.709	62	0.222	305	0.069	909
550 ~ 600 nm	0.605	62	0.293	350	0.102	991
<u>L4PPE8</u>	$\alpha_1$	$\tau_1$ /ps	$\alpha_2$	$\tau_2$ /ps	$\alpha_3$	$\tau_3$ /ps
430 ~ 440 nm	0.759	31	0.191	500	0.050	1000
490 ~ 500 nm	0.642	31	0.289	495	0.069	2800

Decay times ( $\tau_i$ ) and normalized amplitudes ( $\alpha_i$ ) are obtained from biexponential or triexponential fit of the L3PPE130 and L4PPE8 fluorescence decay,

$$I(t) = \alpha_1 \exp(-t/\tau_1) + \alpha_2 \exp(-t/\tau_2) + \alpha_3 \exp(-t/\tau_3).$$

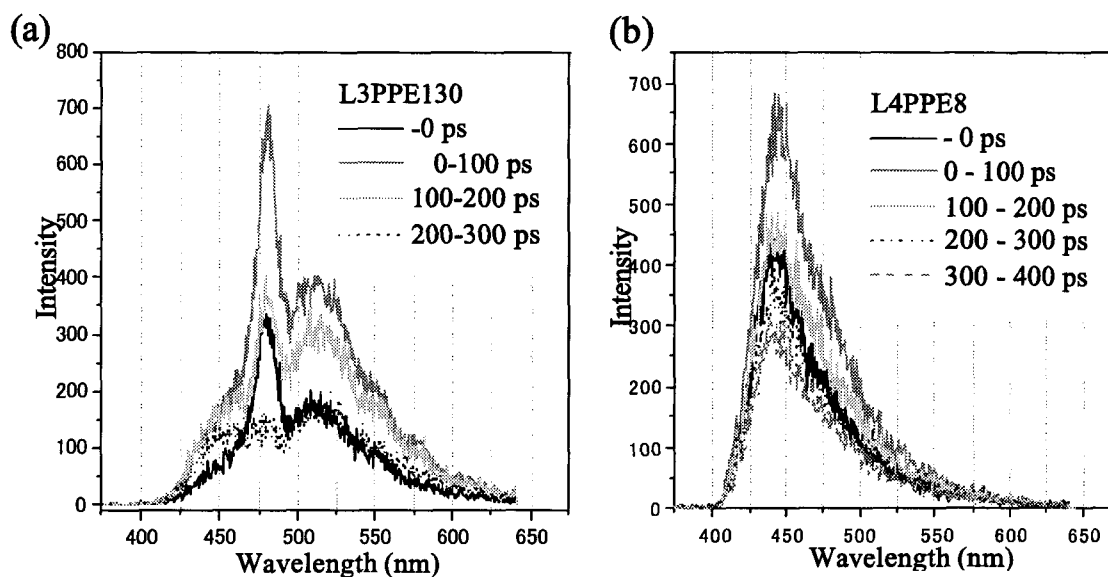


Figure 3-13. Time-resolved fluorescence spectra of (a) L3PPE130 and (b) L4PPE8 in PMMA film.

行った。観測された蛍光減衰曲線を Fig.3-12 に、また観測された蛍光減衰曲線に対し、2成分または3成分の指数関数でフィッティングすることにより得られた蛍光寿命を Table3-4 に、そして、時間分解蛍光スペクトルを Fig.3-13 に示す。Fig.3-12 から L3PPE130 においては、430 ~ 460 nm の PMMA 中に分散していると考えられる分子からの蛍光寿命がもっとも長く、これは THF 中の蛍光寿命とほぼ同じであった。一方、集合構造からの蛍光寿命(430 ~ 460 nm 以外の蛍光帯)は THF 中と比べると短くなっており、470 ~ 490 nm から検出した蛍光寿命が最も短寿命であり、長波長になるに従い長寿命になっていることがわかる。しかしながら、ブロードな蛍光帯から検出した 550 ~ 600 nm の寿命も、THF 中と比べると短寿命となっていることがわかった。この結果から、集合構造を形成することで長波長部に観測されたブロードな蛍光帯はエキシマー蛍光<sup>10-14</sup>ではないと考えられる。Fig.3-13 の時間分解蛍光スペクトルからも 475 nm の鋭いピークは速く減衰していることがわかる。また、- 0 ps においては、450 nm 付近の PMMA に分散した分子からの蛍光は立ち上がっていない様子も観測されている。一方、LAPPE8 においては、検出波長による相違は L3PPE130 ほど観測されなかったが、THF 中の蛍光寿命と比べると、短寿命であった。これらの結果において、励起波長依存性は観測されなかった。

以下、集合構造の形成に伴うスペクトル変化をワイヤー型 dendrimer の分子構造と関連付けて考察する。

### 3-3-3 分子のコンフォメーションと光物理過程

本章の序でも述べたように、集合構造形成に伴うスペクトル変化、特に **aggregate band** については、分子構造と関連づけて次の2つの理由により説明されている。(1)1分子としての主鎖のコンフォメーション変化、すなわち共役面の平面性に伴う電子状態の変化<sup>1-3</sup>。(2)主鎖間の電子的相互作用、すなわち $\pi$ - $\pi$ 相互作用による電子状態の変化<sup>4-9</sup>。(1)については、代表的な報告例として Bunz らの報告が挙げられる。彼らは、主に側鎖として、枝分かれ構造を持つ 2-エチルヘキシル基(-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)、直鎖のドデシル基(-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>)、およびメチル基を持つ3種類のポリ(フェニレンエチニレン)を用い、固体状態試料の温度を

上昇させることにより、液晶相からランダムな配向状態への変化に対応したスペクトルを観測している<sup>1</sup>。液晶状態からランダムな配向状態に変化するにつれ、吸収スペクトルの **439 nm** に観測されていた **aggregate band** が消失するとともに主鎖部のブロードな吸収帯が短波長シフトするという、ワイヤー型 dendrimer と同様なスペクトル変化が観測されている。この吸収スペクトル変化に対し、隣り合ったベンゼン環同士の二面角に依存した **HOMO-LUMO** のエネルギーギャップの計算結果と比較することにより、溶液中の **384 nm** のピークから **aggregate band** の **439 nm** へのシフトは計算結果とよく一致することから、**aggregate band** の形成は1分子の共役面が平面化したことで十分説明できるとしている。一方、蛍光スペクトルにおいても、ワイヤー型 dendrimer と同様に短波長側に鋭いピークを持ち、長波長側にブロードな蛍光帯を持つスペクトルが観測されているが、長波長側の蛍光はエキシマー蛍光だと報告している。

(2)については、代表例として **Swager** らの研究が挙げられる。彼らは1分子内に親水性基および疎水性基を側鎖として持つ数種類の共重合ポリ(フェニレンエチニレン)を用い、水上で **LB** 膜を作製し、加圧に伴う分子構造の変化および分子間距離と、スペクトル変化とそれに伴う蛍光量子収率の変化を関連づけて考察している<sup>15</sup>。また、キャストやスピコートにより作製した試料についても **X** 線構造解析により分子間距離を求め、考察している<sup>4</sup>。その結果、共役面の平面化に伴い吸収スペクトルの長波長シフトは観測されているが、**aggregate band** の形成は分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因すると結論付けている。また、ワイヤー型 dendrimer と同様の吸収および蛍光スペクトルの観測に対し、**J** 会合体もしくは **H** 会合体を形成しているのかもしれないと報告している<sup>15</sup>。

ワイヤー型 dendrimer に関しては、**L2PPE3** および **L4PPE8** 以外のものにおいて、固体状態で **aggregate band** が観測されており、それに伴い蛍光スペクトルもすべて同様な変化が観測されている。序にも述べたように、**L4PPE** はそのバルキーな側鎖の dendrimer により、主鎖同士の相互作用を防ぐことができると報告されている<sup>16</sup>。しかしながら、本実験で用いた **L4PPE** と **L2PPE** または **L3PPE** を比べた場合、主鎖の重合度が異なるため、固体状態において、分子間の相互作用が防げたことにより **aggregate band** が観測されなかった、または重合度が小さいために有効に共役面の平面化ができなかったと、2つの可能性が考えられる。そこで、まず **THF** 中の吸収スペクトルを見てみると(**Fig.3-1** または **Table 3-3**)、**L4PPE8** の吸収ピークはそれよりも重合度の大きい **L2PPE19** および

**L2PPE25** の吸収ピークとほぼ同波長に観測されていることから、溶液中において十分に共役が広がっていると考えられる。**L4PPE8** よりも重合度がさらに小さい **L2PPE3** では、吸収ピークはさらに短波長に観測されている。次にキャストにより作製した固体状態試料からのスペクトルを見てみると、**L4PPE8** では約 **13 nm** 長波長シフトしているのに対し、**L2PPE3** では **40 nm** の長波長シフトが観測されている。この結果は、主鎖の共役長の増加のみを考えたスペクトル変化では説明できず、**L2PPE3** においては分子間相互作用を考慮する必要があることを示している。また、**L2PPE3** と **L4PPE8** の蛍光スペクトルにおいても、**L2PPE3** は **THF** 中とは全く異なる、いくつかのピークをもつブロードな蛍光スペクトルが観測されており、いくつかの会合状態からの蛍光スペクトルの重ね合わせとして理解されるのに対し、**L4PPE8** においては、**THF** 中と比べ長波長シフトし、若干ブロード化した蛍光スペクトルが観測されている。以上のことから、**L4PPE8** においては、集合構造形成時にも主鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用はバルキーな dendriマー側鎖により防がれており、1分子の共役長が増加したことにより吸収および蛍光スペクトルに長波長シフトが観測されたと考えられる。

ここで **L3PPE130** の **THF** 溶液に、ワイヤー型 dendriマーが不溶である水を徐々に添加することにより、意図的に分子集合構造を形成する実験を行った。この水添加実験は **1 cm** 石英セル中に **20 mg/L** に調整した **L3PPE130** の **THF** 溶液を **4 ml** 入れ、水を徐々に添加しながら吸収および蛍光スペクトルを順次測定することにより行われた。**Fig.3-14** に水添加に伴い観測された吸収および蛍光スペクトル変化を示す。水添加に伴う吸収スペクトルの変化を見てみると、水添加量 **0.1 ml** の吸収スペクトルにおいては、水添加前と比べ長波長シフトするとともに、入射光の散乱により短波長になるにつれベースラインが上がっていることがわかる。これは **THF** 溶液中に集合構造が形成されたことを示している。さらに水を添加するに伴い吸収スペクトルは長波長シフトするとともに、散乱の寄与も大きくなっていることがわかる。この水添加量においては、散乱光強度が増えていることからある程度集合構造は形成されていると考えられるが、**aggregate band** は観測されていない。そして、水添加量 **3.5 ml** においては、初めて **477 nm** に **aggregate band** が観測されている。一方、蛍光スペクトルについて見てみると、水を **0.1 ml** 添加すると、**450 nm** のピークが若干長波長シフトするとともに、**500 nm** 付近の寄与が大きい蛍光スペクトルが観察されていることがわかる。水添加量 **1.5 ml** では、この寄与はさらに大きくなった。そして、吸収スペクトルに

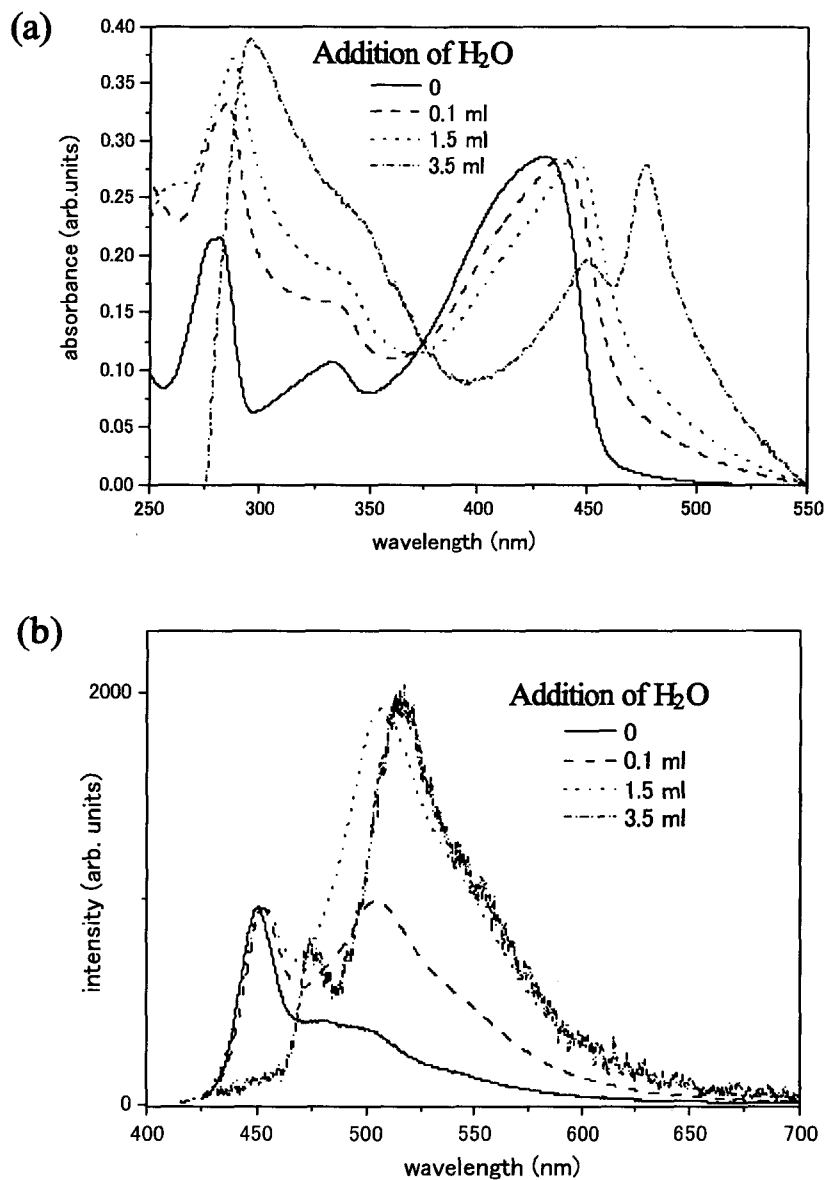


Figure 3-14. Spectral changes of L3PPE130 in THF accompanying the addition of water. (a) Absorption spectra. (b) Fluorescence spectra.

において **aggregate band** が観測された水添加量 **3.5 ml** においては、**480 nm** に新しい鋭いピークを持つ蛍光スペクトルが観測された。この水添加実験において、水添加量 **0 ~ 1.5 ml** の吸収スペクトルにおいて観測された吸収スペクトルの長波長シフトは、**L3PPE130** が集合構造を形成したことにより共役面の平面化に伴うス

ペクトル変化であると考えられる。つまり水添加量が **0.1**、**1.5 ml** の場合、dendrimer 同士が会合するため主鎖のねじれが制限され、共役長の増加に至ると思われる。**L3PPE130** は側鎖としてバルキーな dendrimer 部分をもっているため、溶液中では自由に主鎖の回転運動ができるが、ある程度高濃度になると分子間距離が近くなるためにこの運動は制限され、共役長が増加する。そして、さらに水を添加すると **L3PPE130** は高濃度な集合構造を形成するために分子間距離が近づき、分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用により **aggregate band** が観測される。すなわち、**L2PPE** および **L3PPE** において、固体状態で観測された **aggregate band** は分子が密に集合したことにより主鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用が寄与しており、集合構造を形成した場合においても、分子間距離により **aggregate band** は観測されないと結論する。この結論は **Bunz** らがクロロホルム溶液にメタノールを添加することにより集合構造を形成することに伴うスペクトル変化の解釈とは異なる<sup>3</sup>。

また、**aggregate band** が観測されたワイヤー型 dendrimer の蛍光スペクトルにおいて観測された **510 nm** にピークを持つブロードな蛍光帯はエキシマー蛍光ではない。このブロードな蛍光スペクトルが観測されるのに伴い、基底状態の吸収スペクトルが長波長シフトしていることと、蛍光寿命が **THF** 中と比べ短くなっていることから結論される。観測された蛍光スペクトルは、ストークスシフトが非常に小さいことから、励起状態でのエネルギー緩和が少ない構造、すなわち **Swager** らが報告したような **J** または **H** 会合体的な構造を形成している可能性もある。

以上のワイヤー型 dendrimer の固体状態におけるスペクトル変化とこれまでの報告を比べての矛盾点は、側鎖の大きさとの関係である。**Swager** らは側鎖としてイソペンチル基を持つポリ(フェニレンエチニレン)では、キャストにより作製した集合構造は、**aggregate band** を示さないと報告している<sup>4</sup>。これは、側鎖がバルキーなためであるが、ワイヤー型 dendrimer においては、さらにバルキーな **L2** および **L3** を持つポリ(フェニレンエチニレン)においても **aggregate band** が観測されている。

本研究においては、**L2PPE** および **L3PPE** において観測された **aggregate band** は主鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因すると結論する。これは蛍光量子収率の濃度依存性と一致した解釈である。しかしながら、上述した1分子としての共役面の平面化も主鎖間の相互作用も、共役面同士が近距離で向かい合った構造を形成することにより有効となるため、明確に区別することは難しく、直接的な結果は得

られていない。理想的には重合度が同じ **L3** または **L2PPE** と **L4PPE** を比較することである。また、固体状態での蛍光量子収率の測定も有効であると考えられる。

以上の結果から、**L2PPE** および **L3PPE** においては、吸収または蛍光スペクトルを観測することにより分子の集合状態、すなわち主鎖同士が相互作用できる距離に存在するかどうかをモニターすることができる。これは後章で述べる光圧効果の実験において、集光位置での分子の集合状態を理解する上で有効な観測方法となる。また、集合状態の違いを **aggregate band** および蛍光スペクトルの短波長に観測される鋭いピークの強度として観測することもできる。**Fig.3-10** に示した固体状態からのスペクトルにおいて、ワイヤー型 dendrimer の違いにより、**aggregate band** および蛍光スペクトルの **475 nm** のピークの強度が異なっていることがわかる。また同じワイヤー型 dendrimer を用いた場合でも、試料の作製により強度が異なることが確認されている。この結果は、集合状態の違いに起因しており、次に述べる顕微分光により、集合構造の微小領域からの蛍光スペクトルを観測することで、同じ集合構造においても場所の違いにより分子の集合状態が異なることが示される。

#### 3-3-4 単一集合体のピコ秒顕微蛍光分光

実験装置は、第2章 **Fig.2-5** に示したピコ秒顕微分光システムを用いた。励起光として、チタンサファイアレーザーの第3高調波(**300 nm, 2ps, 82MHz**)、または第2高調波(**450 nm**)を用い、蛍光スペクトルはマルチチャンネル分光システムにより、また蛍光寿命は単一光子計数システムにより測定した。

**L3PPE130** のキャストにより作製した固体状態試料において、異なる単一微粒子状集合体中(以後微粒子構造と呼ぶ)のいくつかの場所から検出した蛍光スペクトルを **Fig.3-15** に示す。これらの蛍光スペクトルは、励起光として **300 nm** を用い、検出側のピンホールにより、空間分解能は約 **1 μm** から検出した。**Fig.3-15(b), (c)** から、同じ微粒子構造から検出した蛍光スペクトルにおいても、検出する場所の違いにより、**478 nm** に観測されるピークの強度が異なることがわかる。このことは、単一微粒子構造中においても、領域によって分子の集合状態が異なることを明確に示している。

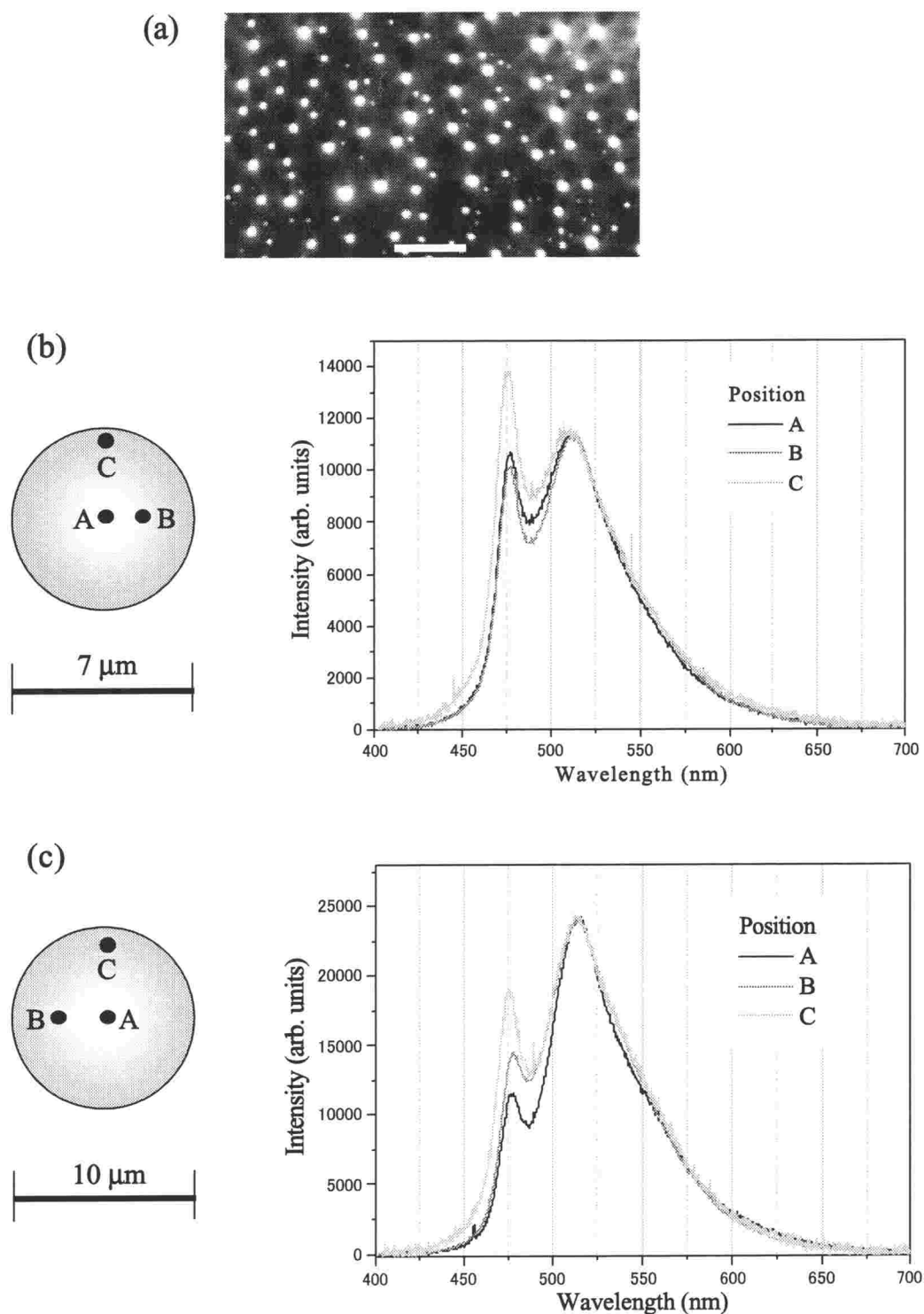


Figure 3-15. (a) Fluorescence microscope image of L3PPE130 particle-like aggregates prepared by casting its solution. White scale bar in the image shows 25  $\mu\text{m}$ . (b) and (c) Position dependence of fluorescence spectra detected at single particle-like aggregates of L3PPE130 shown in (a). Excitation wavelength is 300 nm.



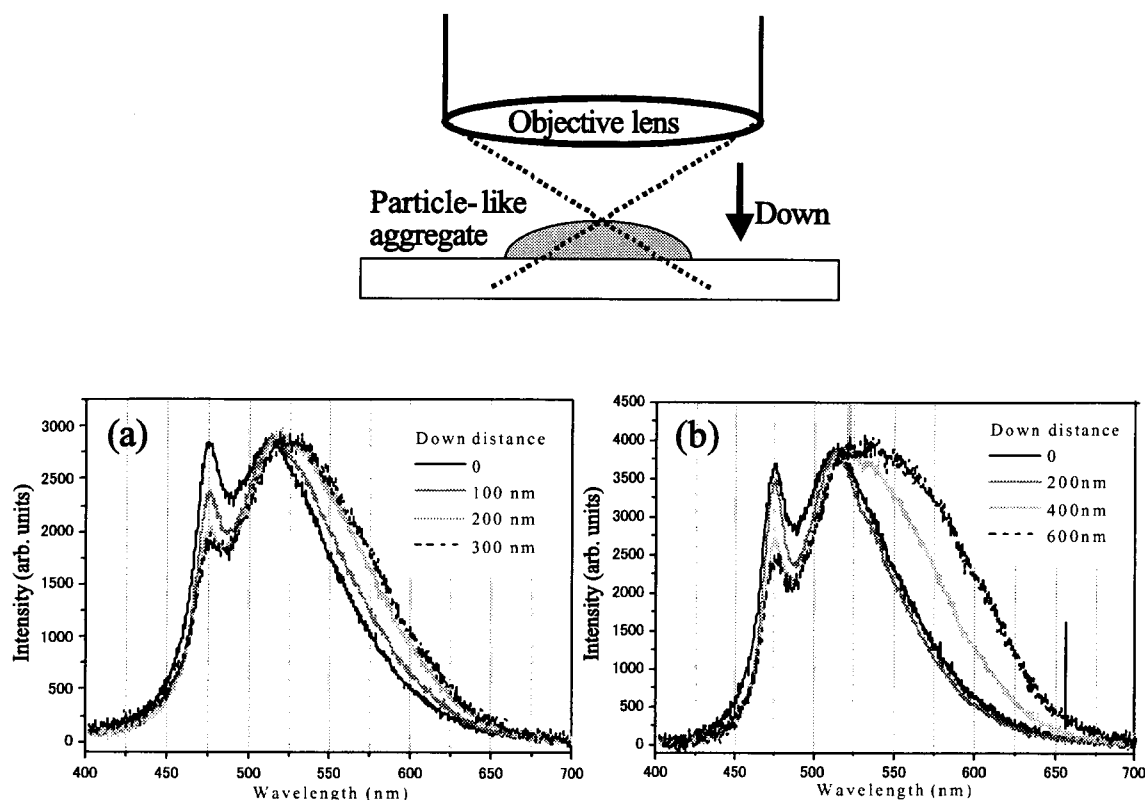


Figure 3-16. Fluorescence spectral changes of two different aggregates at a focal point of excitation laser beam detected by changing the z direction. In each spectral change, detected positions of fluorescence spectra are the same, only z position being changed. Down distance “0” means that the focal point is set on a surface of L3PPE130 particle-like aggregate.

この顕微分光による微小からの蛍光検出においては、励起光集光位置の光軸方向依存性が強く見られたため、注意が必要であった。Fig.3-16に L3PPE130 微粒子構造体の蛍光スペクトルを、ステージを下げることにより、集光位置の z 方向を変えて検出した蛍光スペクトルの変化を示す。Fig.3-16(a), (b)は、異なる2つの微粒子構造から観測された蛍光スペクトル変化である。また図中の **down distance “0”**は集光位置を微粒子構造の表面に合わせた状態である。(a), (b)どちらにおいても、集光位置を下げるにつれ、蛍光スペクトルの短波長側が減少し、長波長側の寄与が増加したスペクトル変化をしていることがわかる。このスペ

クトル変化の原因として、再吸収および対物レンズの色収差が考えられる。実験に用いた対物レンズは、**300 nm**の光を透過させるために石英のみで作製されており、材質を変えることによって色収差を消す作製法ができず、色収差が残ってしまう。これにより、試料に対する集光位置つまり検出位置に依存し、検出する波長依存性が現れることで蛍光スペクトル変化が観測されていると考えられる。しかしながら、**Fig.3-15**に示した、単一微粒子構造の場所に依存した蛍光スペクトル変化の測定においては、ピエゾステージにより、集光位置の **z** 方向が常に同じとなるようにし、測定を行った。また蛍光スペクトルを見ても、長波長側、すなわち **550 nm**の寄与がほぼ同様であることから、これらのスペクトル変化は色収差や再吸収によるものではなく、集合状態の違いに起因したスペクトル変化だと考えられる。

次に、微粒子構造中のワイヤー型 dendrimer の配向状態について考察する。ワイヤー型 dendrimer の主鎖であるポリ(フェニレンエチニレン)などの共役系高分子は、その主鎖方向に $\pi$ 電子が非局在化しているため、主鎖方向の遷移双極子モーメントを持ち、励起光や蛍光の偏光依存性(異方性)を強く示す。そこで、次の4つの方法により、微粒子構造中の分子の配向状態を観測した。(1) $\lambda/4$ 波長板により励起光を円偏光とし、蛍光検出側に偏光子を入れ、蛍光スペクトルを観測。(2)(1)と同様な方法により、ステージをスキャンさせながら蛍光強度をフォトマルで検出。この場合、検出波長はバンドパスフィルターにより **480 $\pm$ 10 nm**とした。(3)گرانレーザープリズムにより励起光を直線偏光とした後に、 $\lambda/2$ 波長板により任意の偏光方向とし、ステージをスキャンさせながら蛍光強度をフォトマルで検出。(4)顕微鏡の照明光の光軸上に偏光子を置き、直線偏光とし、微粒子の吸収スペクトルを測定。(1), (2)は蛍光の異方性、(3), (4)は吸収の異方性を観測する実験である。ここでは、(4)の実験結果を **Fig.3-17**に示す。示した吸収スペクトルは単一微粒子構造の同じ場所において、偏光子を回転させることにより、入射光の偏光方向を回転させて測定したスペクトルである。空間分解能はピンホールの大きさから約 **500 nm**である。また、吸収スペクトルのリファレンス光  $I_0$ は、同じ基板上の集合構造が存在しない領域から測定した。**Fig.3-17**に示した吸収スペクトルすべてにおいて **aggregate band**が観測されているが、吸光度は入射光の偏光方向に全く依存せず、すべて同じ値であることがわかる。この結果は、測定した領域において、ワイヤー型 dendrimer 分子は規則正しい配向状態は形成しておらず、ランダムな状態で集合構造を形成していると考

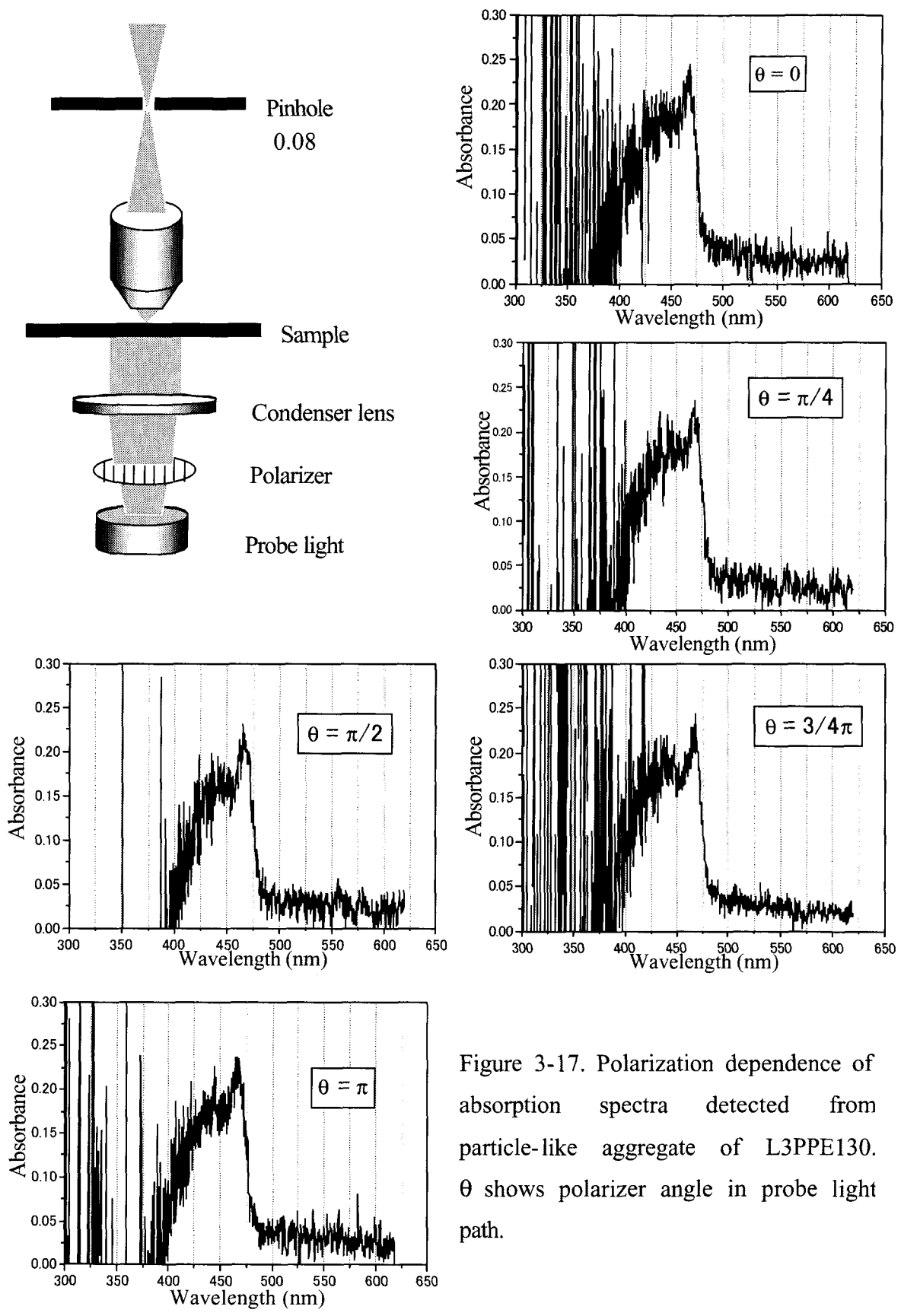


Figure 3-17. Polarization dependence of absorption spectra detected from particle-like aggregate of L3PPE130.  $\theta$  shows polarizer angle in probe light path.

えられる。この結論は、上述の(1), (2), (3)すべての方法において、異方性は観測されなかったことから示されている。

また、興味深いことに、顕微分光による測定を行った際、このワイヤー型 dendrimer は、光圧の実験に用いる集光した連続発振(CW)YAG レーザーの基本波(1064 nm)照射によって蛍光を発することがわかった。CW YAG 励起により観測された蛍光スペクトルを Fig.3-18 に示す。図に示したスペクトルは、L3PPE130 の蛍光スペクトルであるが、YAG 励起による蛍光スペクトルはすべてのワイヤー型 dendrimer において観測されている。また第 6 章でも述べるが、ポリ(フルオレン)誘導体においても同様に YAG 励起による蛍光スペクトルが観測されている。この結果は、蛍光が観測されるには、1064 nm の光子 3 個分のエネルギー、すなわち 355 nm 以上のエネルギーが必要であることから、この蛍光はワイヤー型 dendrimer が同時に 3 個以上の光子を吸収したことによると考えられる。ポリ(フルオレン)誘導体の場合においても、励起光強度に対する蛍光強度変化の log-log プロットから、傾きは 2 以上になっており、同時 3 光子吸収の結果

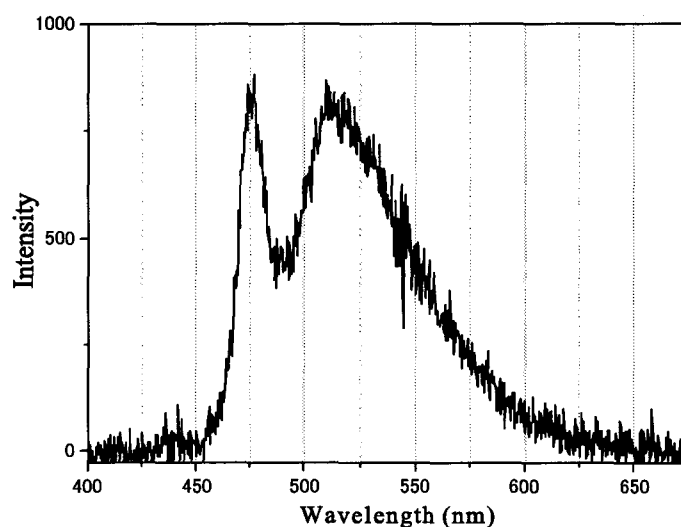


Figure 3-18. Fluorescence spectrum of L3PPE130 particle-like aggregate measured by a focused CW YAG laser excitation.

だと考えられる。一般的に、多光子吸収は高輝度なパルスレーザー光照射時に顕著な現象であるが、このワイヤー型 dendrimer 分子においては、顕微鏡下において、集光した CW レーザー光照射により多光子吸収による蛍光が観測された。また、この集光した CW 1064 nm レーザー光は光圧を発生させるために用いるレーザーであり、レイリー近似より、1064 nm における吸収が大きいと、散乱断面積が大きくなるために、勾配力よりも散乱力が効率よく分子に働いてしまい、集光位置に分子を集めることが困難になる。しかしながら、3 光子吸収の遷移確率は非常に小さいため、あまり影響はないと考えられる。

また、顕微分光を用いることにより、バルクの測定において述べた、PMMA 中における集合構造と PMMA 中に分散したワイヤー型 dendrimer の蛍光を明確に区別して検出することができる。Fig.3-19 に PMMA 中において観測された、集合構造および PMMA 中に分散した分子から検出した蛍光減衰曲線を示す。励起光は 450 nm を用い、バンドパスフィルターにより  $520 \pm 10$  nm における蛍光を観測した。図から集合構造から検出した減衰曲線 "Aggregate" は、PMMA 部分から検出した "Dispersed in PMMA" と比べ速く減衰しており、集合構造のみの試料において測定した寿命と一致していた。一方、"Dispersed in PMMA" は、THF 溶液中の寿命と一致していたことから、PMMA 中に分散している分子は、THF 溶液中と同様であり、集合構造を形成した場合と明確に区別されることを示している。

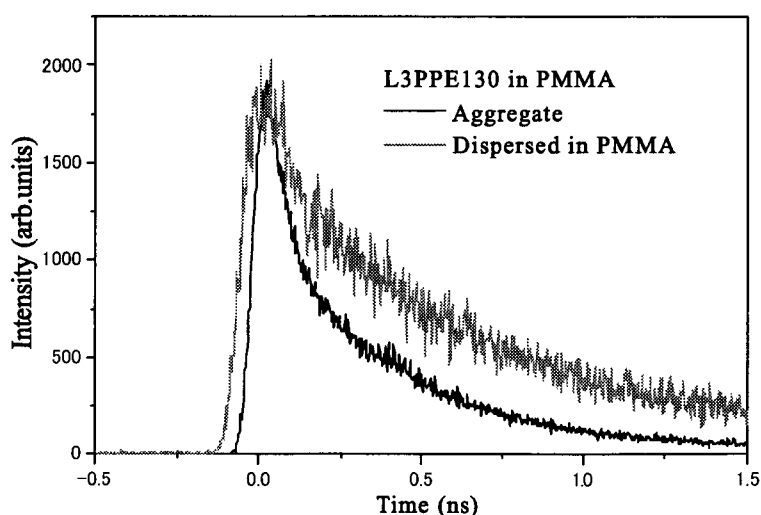


Figure 3-19. Fluorescence decay curves detected from L3PPE130 in PMMA film.

## 3-4 まとめ

本研究で用いたワイヤー型 dendrimer は新規物質であり、その吸収および発光特性は明らかになっておらず、詳細に調べることが必要不可欠であった。そのため、本章では、7種類のワイヤー型 dendrimer の溶液中および固体状態での吸収および発光特性について、これまで報告されている共役系高分子の結果と比較することにより考察した。その結果、L2PPE19、L2PPE25、L3PPE19、L3PPE56、および L3PPE130 の固体状態において観測される **aggregate band** は、ワイヤー型 dendrimer 分子同士が高密度に集合することにより、主鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により観測されていると結論した。そのため、集合構造の形成においても、分子の集合状態が高密度でない場合には **aggregate band** は観測されず、主鎖の共役長増加に起因する吸収、蛍光スペクトルが観測されることを見出した。この結果は、後章で述べる光圧効果の実験において、集光位置における分子の集合状態を議論するために非常に重要な結果であり、集光位置からの蛍光スペクトルをモニターすることにより、光圧を働かせたときの分子の状態を同定できる。

また、顕微分光を用いた集合構造の微小領域からの蛍光検出においては、単一集合構造中においても、約  $1\ \mu\text{m}$  の微小領域では場所の違いにより、分子は異なる集合状態を形成していることを明らかにした。

参考文献

- (1) Miteva, T.; Palmer, L.; Kloppenburg, L.; Neher, D.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **2000**, 33, 652.
- (2) Fiesel, R.; Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 107.
- (3) Halkyard, C. E.; Rampey, M. E.; Kloppenburg, L.; Studer-Martinez, S. L.; Scherf, U.; Bunz, U. H. F. *Macromolecules* **1998**, 31, 8655.
- (4) McQuade, D. T.; Kim, J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5885.
- (5) Kim, J.; McQuade, D. T.; McHugh, S. K.; Swager, T. M. *Polym. Prepr.* **2000**,

- 41, 32.
- (6) Levitsky, I. A.; Kim, J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1466.
  - (7) Kim, J.; McQuade, D. T.; McHugh, S. K.; Swager, T. M. *Macromolecules* **1999**, 32, 1500.
  - (8) Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Long, X. et al. *SPIE* **1997**, 3145, 254.
  - (9) Lemmer, U.; Heun, S.; Mahrt, R. F.; Scherf, U.; Hopmeier, M.; Siegner, U.; Göbel, E. O.; Müllen, K.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 373.
  - (10) Jackubiak, R.; Collison, C. J.; Wan, W. C.; et al. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 2394.
  - (11) Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; Klärner, G.; Miller, R. D.; Miller, D. C. *Macromolecules* **1999**, 32, 361.
  - (12) Lee, J.-I.; Klaerner, G.; Miller, R. D. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1083.
  - (13) Cronwell, E. *Trends. Polym. Sci.* **1997**, 5, 218.
  - (14) Jenekhe, S. A.; Osaheni, J. A. *Science* **1994**, 265, 765.
  - (15) Kim, J.; Swager, T. M. *Nature* **2001**, 411, 1030.
  - (16) Sato, T.; Jiang, D. -L.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10658.
  - (17) Osaheni, J. A.; Jenekhe, S. A. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 672.
  - (18) Wautelet, P.; Moroni, M.; Oswald, L.; Le Moigne, J.; Pham, A.; Bigot, J.-Y.; Luzzati, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 446.
  - (19) Marsella, M. J.; Carroll, P. J.; Swager, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9832.
  - (20) Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12593.
  - (21) Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11864.
  - (22) Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4886.
  - (23) Yu, J.; Hu, D.; Barbara, P. F. *Science* **2000**, 289, 1327.
  - (24) Yip, W.-T.; Hu, D.; Yu, J.; Vanden Bout, D. A.; Barbara, P. F. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7564.
  - (25) Vanden Bout, D. A.; Yip, W.-T.; Hu, D.; Fu, D.-K.; Swager, T. M.; Barbara, P. F. *Science* **1997**, 277, 1074.
  - (26) Bässler, H.; Schweitzer, B. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 173.
  - (27) Burroughs, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Mark, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, 347, 539.

## 第4章

## キャスト法を用いたワイヤー型デンドリマーの分子集合構造形成

## 4-1 序

本研究の目的は高分子溶液を固体基板の上にキャストし、その溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を照射に基づく光圧により、そのまま乾燥させて形成される自己組織化構造ではなく、レーザー光照射特有の分子集合構造を形成することである。またもう1つの目標は集合構造の表面形状変化に伴う光物理過程の変化である。すなわち、集合構造中において、分子レベルでの集合状態や配向状態がスペクトル変化となって現れるわけであるが、その分子レベルでの状態の違いと、集合構造の表面形状などのメゾスコピックな変化を相関付けることである。

当然ながら、光圧による集合構造形成を試みる前に、溶液を基板の上にキャストし、乾燥させることにどのような集合構造を形成するのか、またその形成過程を詳細に調べる必要がある。そこで本章では、まずワイヤー型デンドリマーの **THF** 溶液を石英基板の上にキャストし、乾燥させることにより形成される分子集合構造について研究を行った。ワイヤー型デンドリマーは、硬直な $\pi$ 共役系直線分子であるポリ(フェニレンエチニレン)を主鎖に持つ直線型巨大分子であり、最も長い **L3PPE130** は1分子として **180 nm** 程度になる。その特異的な1次元巨大分子構造から自己組織的に誘起される新しい集合構造の形成が期待される。また、主鎖のポリ(フェニレンエチニレン)など $\pi$ 共役系直線分子は、分極率が高いため、光圧による特異な集合構造形成が期待されるばかりでなく、主鎖のコンフォメーションや集合状態が蛍光スペクトルの変化として観測できる利点がある。

その結果、用いたワイヤー型デンドリマーの重合度およびデンドリマー部分の世代数の違いにより、異なる形状を持つ集合構造の形成が観察された。そこで、顕微蛍光分光、近接場光学顕微鏡(**NSOM**)および原子間力顕微鏡(**AFM**)などを用い、これらの集合構造の蛍光特性、集合構造形成メカニズムを詳細に調べた結果について述べる。



## 4-2 実験

### 4-2-1 試料およびキャスト法

試料としては、第3章と同様のワイヤー型 dendrimer を用いた。溶媒は **THF (Nacalai Tesque)** のスペクトル用を精製無しで用いた。ワイヤー型 dendrimer 溶液は、**1 cm** セルを用いて吸収スペクトルを測定し、主鎖部の吸収帯の極大波長における吸光度が **0.30** となるように調整した。この濃度は **L3PPE130** においては約 **20 mg/L** に対応する。基板は石英基板 (**22 mm x 30 mm**、厚さ **350 μm**) を用い、使用前にはスキヤット水溶液に一昼夜つけた後、純水に浸しながら超音波洗浄を約 **120 分** かけることによりスキヤットを落とすことで洗浄を行った。この超音波洗浄器にかけているときには純水を4回程度換えながら行った。超音波洗浄が不十分だと石英基板上に付着したスキヤットを除去することができず、**AFM** 測定においてスキヤットらしき多数の塊が観察された。しかし、超音波洗浄を上記時間程度かけることにより、それらが除去されたのが確認された。

キャスト法による分子集合構造の形成は以下のように行った。石英基板を直径 **12 cm**、高さ **2 cm** のシャーレ中に **2 枚** 置き、上述したワイヤー型 dendrimer の **THF** 溶液をそれぞれ約 **200 μl** 滴下した後、シャーレの蓋を被せ、遮光のためアルミホイルで覆い放置した。この時注意すべき点は素早く行わないと先にキャストした基板上の **THF** が蒸発してしまうことである。またシャーレ中に何枚の石英板を置くかによっても、**THF** 飽和蒸気環境になるまでの時間が変化するため、溶媒の蒸発時間が変わると考えられる。そのため本実験では常に上述の条件で形成を行った。また形成はクリーンルームで行い、室温は **21~22 °C**、湿度は **40~50 %** に保った。

### 4-2-2 測定装置

形成した分子集合構造の蛍光像観察には、正立型顕微鏡 (**Olympus, BX50**) および付属の落射蛍光装置を用いて観察した。対物レンズは **40 倍**、開口数 **0.85** を用いた。原子間力顕微鏡 (**AFM**) 測定には市販のシリコン製カンチレバーを用い、タッピングモード **AFM (Digital Instrument, Nanoscope IIIa)** により観察した。近接

場光学顕微鏡(NSOM)測定においては、光源としてアルゴンイオンレーザー(Omnichrome, 543-AP)の454 nmを用い、本研究室で作製したアルミコートファイバープローブ(開口数:約100 nm)により測定を行った<sup>1</sup>。形成した分子集合構造における局所領域からの蛍光スペクトル観測には、第2章 Fig.2-5 に示したピコ秒顕微蛍光分光システムを用いた。励起光としてアルゴンイオンレーザー励起(Spectra-Physics, BeamLok)のモード同期チタンサファイアレーザー(Spectra-Physics, Tsunami)の第3高調波( $\lambda = 300$  nm, 2 ps)を用いた。また、形成した集合構造中の分子の配向状態を調べるための偏光励起実験においては、励起光をグランレーザープリズムに通すことにより直線偏光とし、その後 $\lambda/2$ 波長板により任意の偏光面とし、顕微鏡に導入した。

### 4-3 実験結果と考察

#### 4-3-1 集合構造の蛍光顕微鏡観察

それぞれのワイヤー型デンドリマーの THF 溶液を石英基板上にキャストし、乾燥後に形成された集合構造の蛍光像を Fig.4-1 に示す。これらの集合構造はすべて同じ条件下で形成したにもかかわらず、ワイヤー型デンドリマーの世代数および重合度の違いにより集合構造の形状に違いが観察された。注目すべきことに、L2PPE19 および L2PPE25 においてのみ特異的なドーナツ構造の形成が観測された。(Fig.4-1, B, C) 一方、他のデンドリマーにおいてはこのようなドーナツ構造の形成は観測されず、ドーナツ構造が形成された L2PPE19 および L2PPE25 と世代数は同じであるが重合度が小さい L2PPE3 においては、糸状構造が(Fig.4-1, A)、重合度はほぼ一緒であるが世代数が異なる L3PPE19、および他のデンドリマーにおいては微粒子構造の形成が観察された。(Fig. 4-1, D, E, F, G) そのため、このようなドーナツ構造の形成は世代数と重合度の両方に依存していると考えられる。さらにこれらドーナツ構造の大きさ、形状は AFM および NSOM を用い観測を行った。

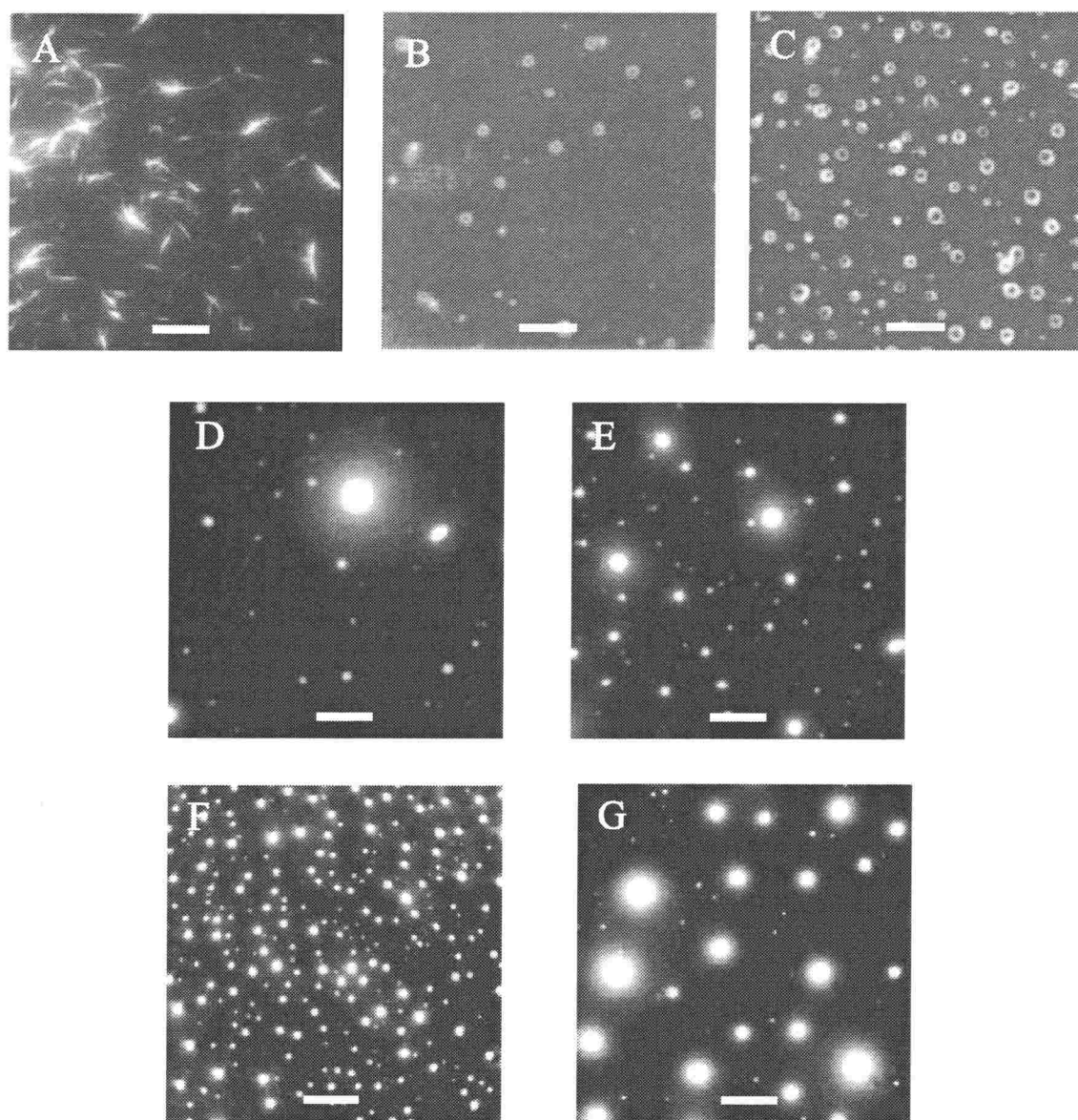


Figure 4-1. Fluorescence microscope images. (A) L2PPE3, (B) L2PPE19, (C) L2PPE25, (D) L3PPE19, (E) L3PPE56, (F) L3PPE130, and (G) L4PPE8. The scale bars below in each image represent 20  $\mu\text{m}$ . Fluorescent doughnut-like structures were observed in images (B) and (C), molecular yarnlike structures in image (A), and fluorescent particles in other images.

## 4-3-2 集合構造の原子間力顕微鏡および近接場光学顕微鏡観察

AFMおよびNSOMを用いることで形成したドーナツ構造の表面形状および大きさを観察した。また NSOM を用いることで、表面形状 (トポグラフィー) とその構造物からの蛍光を同時に測ることができるため、ドーナツ構造の詳細な議論が可能となる。Fig.4-2 に得られたドーナツ構造の AFM 像を示す。観察した AFM 像からドーナツ構造の中央部分には、会合体はほとんど存在していないことがわかる。一方、ドーナツ構造のサイズは直径が  $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、高さは  $30 \sim 150 \text{ nm}$  のばらつきがあることがわかった。AFM 観察では表面形状の情報しか得られないため、NSOM を用いて、蛍光像と表面形状の関係を観察した。得られたトポグラフィーおよび蛍光像を Fig.4-3 に示す。

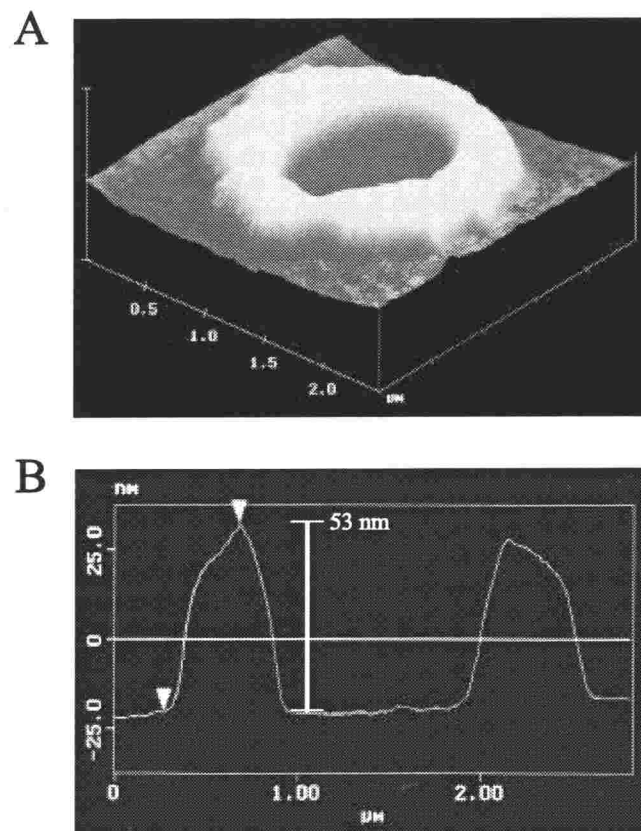


Figure 4-2. (A) A topographic image acquired by AFM on a fluorescent doughnut structure of L2PPE25. (B) A topographic line scan obtained from AFM image of (A).

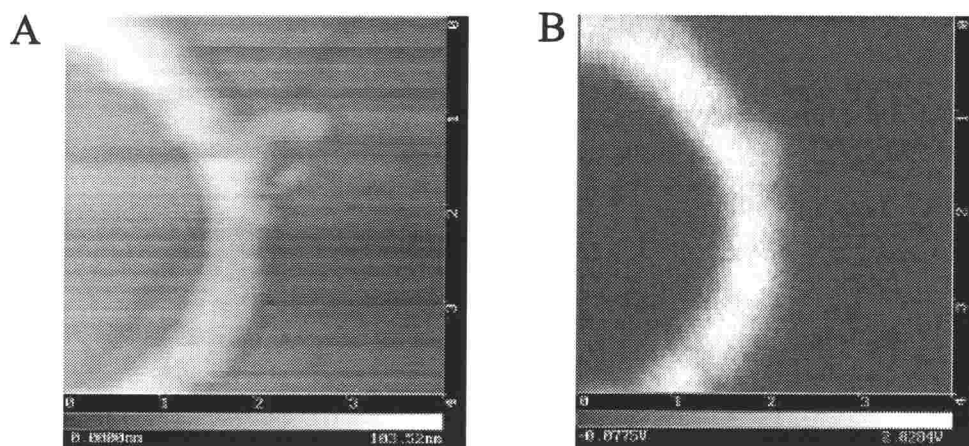


Figure 4-3. (A) Topographic and (B) fluorescence images acquired by NSOM on fluorescent doughnut structure of L2PPE25.

これらの図は、ドーナツ構造の一部であり、全く同じ場所を同時に測定した像であるが、トポグラフィと蛍光像は非常によく一致していることがわかる。またドーナツ構造の中央部分において蛍光は全く観測されなかった。そこで顕微蛍光分光法を用い、蛍光スペクトルおよび蛍光強度の偏光励起依存性を観測することで、各集合構造中における分子の会合状態、配向状態を議論した。

#### 4-3-3 顕微蛍光分光法による各集合構造の局所構造解析

共焦点顕微鏡を導入した顕微蛍光分光システム(Fig.2-5)を用いることで、焦点からの蛍光のみを検出できるため、約 500 nm の空間分解能で蛍光スペクトルを観測することができる。本実験では感度よく蛍光スペクトルを検出するため約 1  $\mu\text{m}$  の空間分解能で蛍光スペクトルを検出した。励起光にはチタンサファイアレーザーの第3高調波( $\lambda = 300 \text{ nm}$ )を用いた。

Fig.4-4 に顕微蛍光分光システムを用いて測定したドーナツ構造の1部分からの蛍光、および蛍光分光光度計を用いて測定したバルクの蛍光スペクトルを示す。

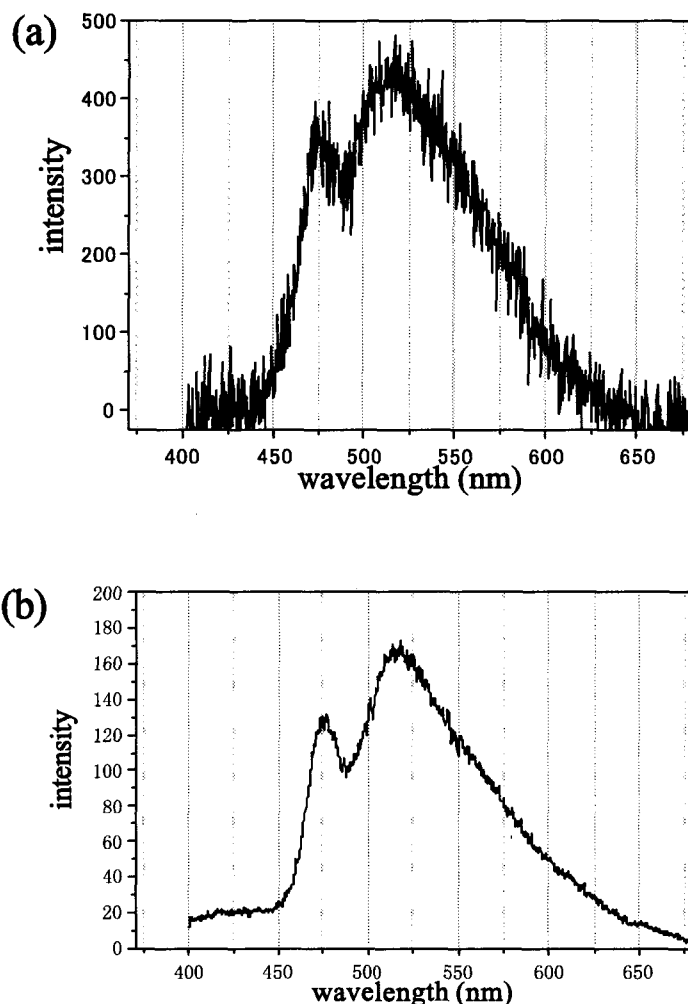


Figure 4-4. (a) Fluorescence spectrum detected from a part of single doughnut structure (spatial resolution ; about 1  $\mu\text{m}$ ). (b) Bulk fluorescence spectrum measured by fluorescence spectrometer.

(a)はドーナツ構造の一部分から検出した蛍光スペクトルであるが、これはバルクの蛍光スペクトルと比べ、ピーク波長および形状とも一致している。また単一ドーナツ構造の様々な部分から検出した蛍光スペクトル、およびいくつものドーナツ構造からも顕微蛍光分光システムを用いて測定を行ったがスペクトルに違いは観測されなかった。このことはドーナツ構造中の分子は、約 1  $\mu\text{m}$  の領域ではどこでも同様の集合状態をとっているものと考えられる。

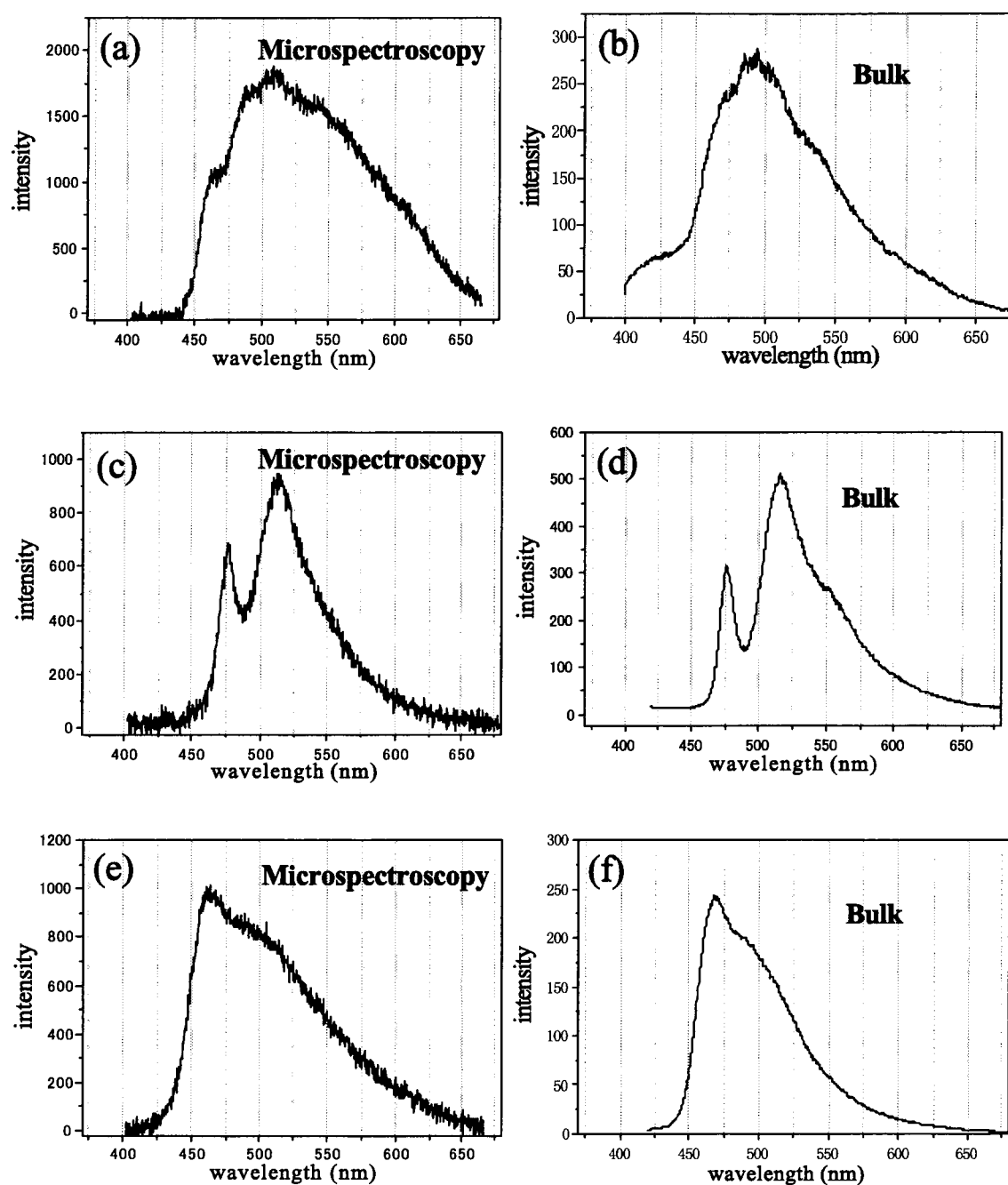


Figure 4-5. Fluorescence spectra measured by fluorescence microspectroscopy system and by fluorescence spectrometer (bulk). (a), (b) Yarn-like structure of L2PPE3. (c), (d) Particle-like structure of L3PPE130. (e), (f) Particle-like structure of L4PPE8.

そこで他の構造、すなわち糸状構造および微粒子構造においても同様な測定を行った。**Fig.4-5** に測定した蛍光スペクトルを示す。糸状構造および微粒子構造においても、局所領域(約  $1 \mu\text{m}$ )から検出したスペクトル間に違いが観測されなかった。またこれらのスペクトルは対応するバルクの蛍光スペクトルと同様であることがわかる。これはドーナツ構造の場合と同様に、各構造中で分子は均一な集合状態をとっていることを示している。また **L2PPE19**、**L2PPE25**、**L3PPE19**、**L3PPE56**、**L3PPE130** から検出したスペクトルはお互いに一致していることがわかる。このことから dendrimer の世代数および重合度の違いにより、ドーナツ構造、糸状構造および微粒子構造と異なる形状の集合構造が形成されたが、各構造中において分子の集合状態は同様であると考えられる。以上のことから、各構造中での分子の集合状態は同様であるということは示されたが、ではどのような集合状態をとっているかはわからない。そこでさらに顕微蛍光分光システムを用い、集合構造の偏光励起依存性を観測することにより分子の配向状態を議論した。ワイヤー型 dendrimer の主鎖であるポリ(フェニレンエチニレン)などの  $\pi$  共役系高分子中の  $\pi$  電子は主鎖方向に分極している。そのため、直線偏光の光で励起した場合、その偏光方向が高分子鎖の長軸と一致した場合効率よく励起されるものと考えられる。すなわち、直線偏光の光で励起し、蛍光強度をモニターすることで分子の吸収異方性を調べることができる。この方法を用いることで会合体中の分子の配向状態を調べることができる。もしドーナツ構造中で分子が **Fig.4-6** に示した模式図のような放射状の配向を取っていたとすると、得られる蛍光強度は励起光の偏光方向と分子の配向状態が一致した所のみ高強度に観測されると考えられる。

実験は励起光としてチタンサファイアレーザーの第3高調波 ( $\lambda = 300 \text{ nm}$ )を用い、光軸上に置いたグラインレーザープリズムを通すことにより直線偏光を確実にした。偏光面はその後の  $\lambda/2$  波長板により回転させた。**300 nm** の励起光はワイヤー型 dendrimer の主鎖部を励起するのには効率が悪いが、側鎖ではなく、主鎖部を励起していると考えられる。もし、側鎖部を励起してしまえば、側鎖部から主鎖へのエネルギー移動により主鎖からの蛍光が観測されるが、dendrimer 分子の配向状態を正確にモニターすることはできない。ステージにはピエゾステージを用い、約 **250 nm** 間隔でスキャンしながら蛍光強度を観測した。検出側のピンホールは空間分解能が約 **500 nm** であるのでそれよりも十分に小さいスキャン間隔とした。**Fig.4-7** に観測した蛍光強度像を示す。これらは、励起光の



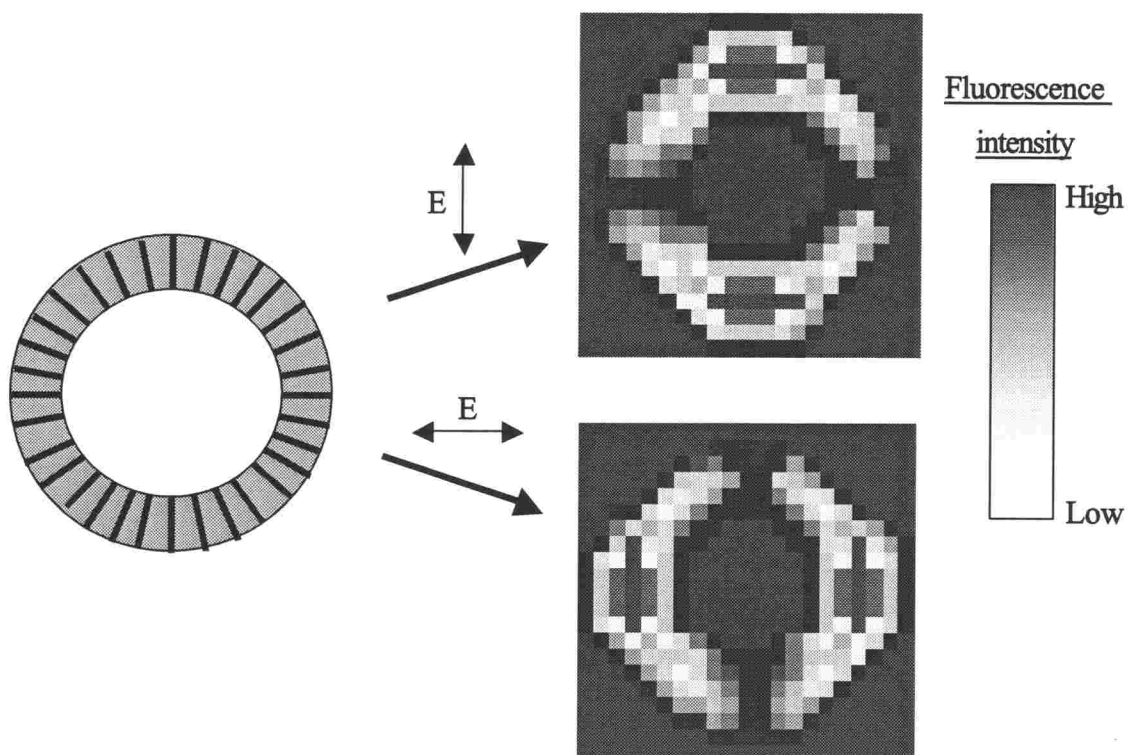


Figure 4-6. Expected excitation polarization dependence of the fluorescent single doughnut, if wire-type dendrimers orient as left-side picture.

偏光方向は一定にし、異なる4つのドーナツ構造から検出した像である。図から、どのドーナツ構造の蛍光強度像においてもほぼ均一に蛍光が検出されていることがわかる。このことからドーナツ構造中の分子は特異な配向状態をとっておらず、ランダムに配向していると考えられる。

以上のことから、**L2PPE19**, **L2PPE25** においてのみ特異的なドーナツ構造の形成が観測されたが、それに伴う蛍光特性の変化は見られず、ドーナツ構造中における分子の配向、集合状態は他の構造中と同様であると考えられる。

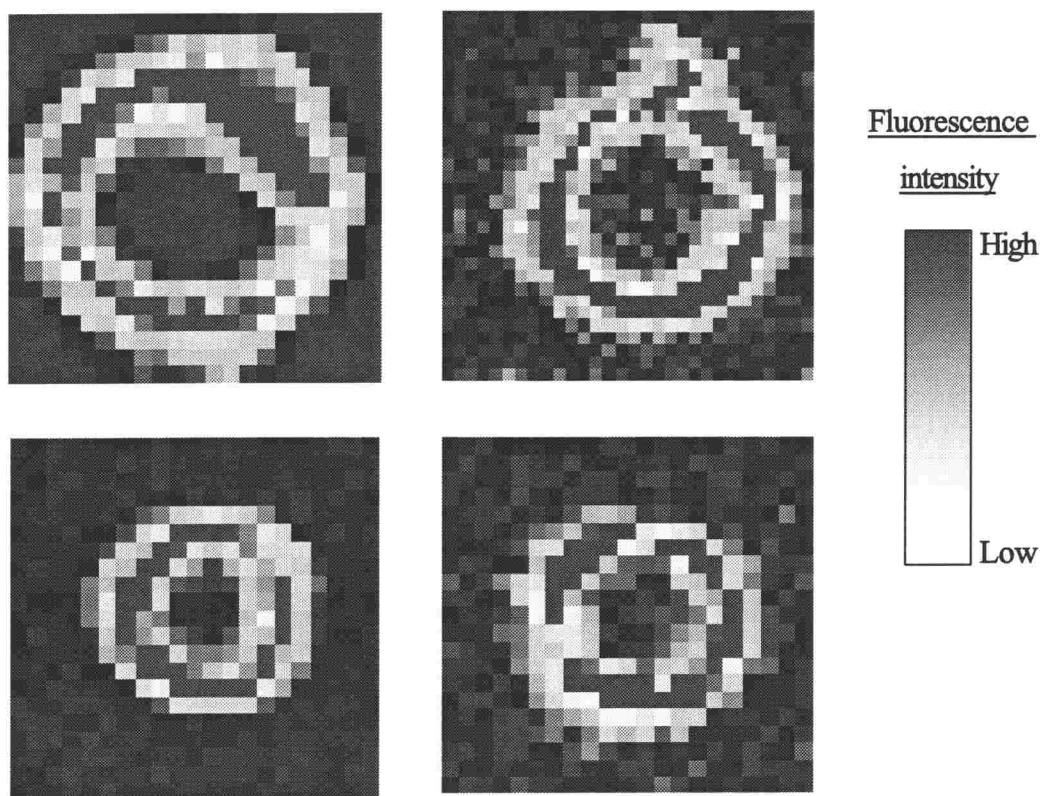


Figure 4-7. Actually measured fluorescence intensity images of different four doughnut structures. However, no excitation polarization dependence of fluorescent intensity was observed in single doughnut structures. Therefore, it is considered that molecules are randomly oriented in each single doughnut structure.

#### 4-3-4 集合構造形成メカニズムの解明

ではなぜ **L2PPE19** および **L2PPE25** においてのみ特異的なドーナツ構造の形成されるのであろうか。これまでにキャスト法によるドーナツ構造の形成は、ポルフィリン誘導体<sup>3-5</sup>、単量体のコラーゲン<sup>6</sup>、そして金属微粒子<sup>7,8</sup>で報告されている。それらの報告の中で、ドーナツ構造形成メカニズムについていくつかの

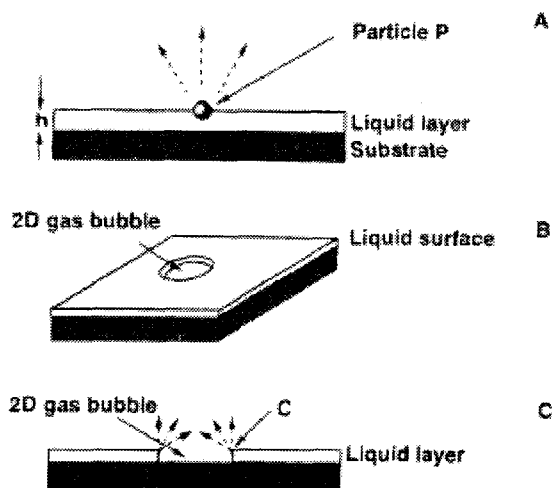


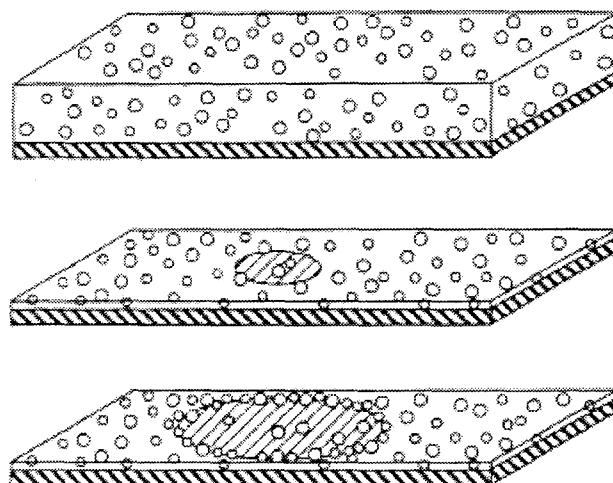
Figure 3. Schematic representation of the formation of porphyrin wheels. Dashed arrows indicate the direction of the stream of evaporating molecules. For further explanation see text.

Schenning, A. P. H. J. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8549.

Figure 4-8. Gas-bubble model.

仮説が提案されている。その1つにガスバブルモデル<sup>3,4</sup>がある。その概念図を Fig.4-8 に示す。このモデルは、THF やクロロホルムなどの揮発性の高い溶媒を使用した場合、溶媒が非常に早く蒸発するに伴い、キャスト溶液中に気泡ができるという仮定に基づく。その気泡のため、液膜が薄くなると Fig.4-8 B のように基板が露出し、Fig.4-8 C の矢印で示されたスリーフェイズライン、すなわち気相、液相および固相が交わる点は溶媒の蒸発が速く、毛細力も働くためにそのまわりに溶液中の溶質が析出し、ドーナツ構造が形成されるというメカニズムである。このメカニズムにおいては、最初にできた気泡の大きさによってドーナツ構造の内径が決定される。

その他のモデルにはホールモデル<sup>4,6-8</sup>と呼ばれるものがある。このモデルの概念図を Fig.4-9 に示す。このモデルについて述べると、キャストした溶液が溶媒の蒸発に伴い、ある膜厚に達すると所々液膜が破れて穴ができる。(Fig.4-9 中段) その後さらに溶媒が蒸発するにつれ、その穴は広がると同時に溶液中の溶質を押しつけていくために、穴のエッジ部分には次第に溶質が高濃度になり、析出に十分な濃度に達したところで溶質は析出し、ドーナツ構造が形成されるとい



**Figure 2.** Side-view schematic showing scenario for evaporation of solvent from nanoparticle solution on wetted substrate (top), and its thinning to thickness  $t_{\text{hole}} < t_c$  (see text), at which point a hole nucleates (middle). The hole then opens, collecting particles in its growing perimeter (bottom), which becomes an annular ring upon pinning of its contact line.

Ohara, P. C. et al. *Langmuir* 1998, 14, 3418.

**Figure 4-9. Hole model**

うメカニズムである。

さらに **Latterini** らは、ポルフィリン誘導体のクロロホルム溶液を用い、ドーナツ構造形成過程をその場観測し、ドーナツ構造形成過程は次の3段階で形成されていると報告している<sup>5</sup>。(1)溶媒の蒸発とともに液膜は破れ、複数の小さな液滴ができる。(2)それらの液滴は基板上のディフェクトに固定されるまで集まり、大きな液滴になる。(3)さらに溶媒が蒸発するにつれ、液滴の周りから溶質は析出し、ドーナツ構造が形成される。そこで会合体形成過程の詳細な情報を得るために、集合構造形成のその場観察を行った。実験は正立型顕微鏡および40倍対物レンズを用い、デンドリマー溶液を石英基板上にキャストした後の溶媒蒸発過程を蛍光でモニターし、写真で記録した。キャスト後は溶媒の素早い蒸発を避けるため、THFを入れた容器とともに基板まわりを囲んだ。また基板上で観察する場所は常に同じ場所とした。**Fig-4-10**に**L2PPE25**を用いたドーナツ構造形成過程および**L3PPE130**を用いた微粒子構造形成過程の蛍光像を示す。

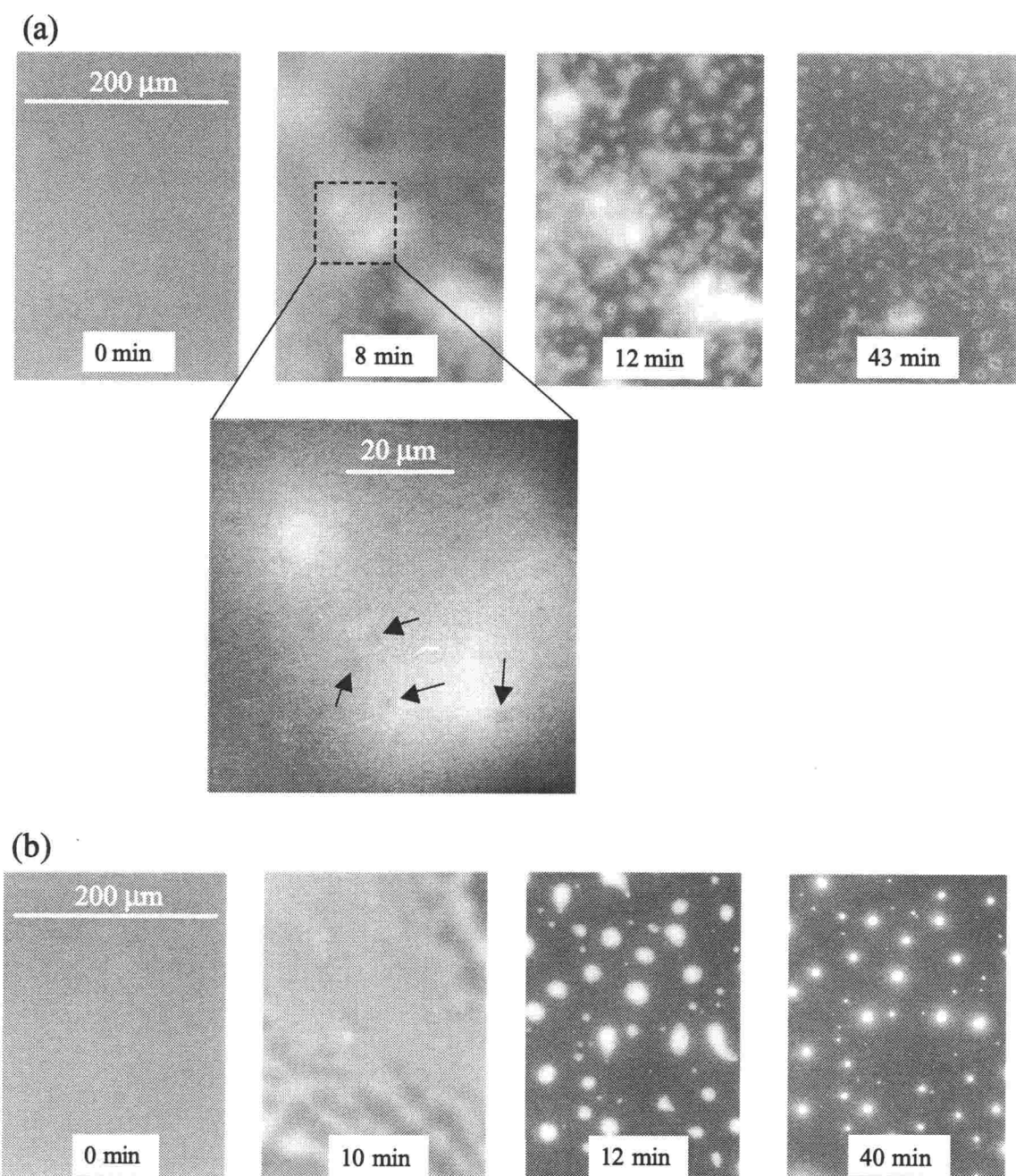


Figure 4-10. Fluorescence microscope images acquired during in situ observation of formation processes of (a) doughnut (L2PPE25) and (b) particle (L3PPE130) on a quartz substrate. The times after deposition of the solution are shown below each image. In the process of (a), the expanded view of the square enclosed with broken lines in image at 8 min is shown below the image at 8 min. In the expanded view, black arrows indicate small black holes.

まずドーナツ構造形成過程について見てみる。実験では石英板を使用しており、これは親水性基板であるため、キャスト直後は基板上に **THF** 溶液は均一に広がっているのがわかる(**0 min**)。その後溶媒が蒸発するにつれ、均一だった液膜は次第に不均一となり破れる。そのため **8 min** の蛍光像において、白く見える溶液が残っている部分と、石英基板が露出して黒く見える部分が存在している。また白く見える領域においても、拡大図の矢印で示したような小さい黒い穴が複数観察された。溶媒がさらに蒸発するとその黒い領域はさらに広がるが、小さな黒い穴は広がることはなく、溶液はその小さな黒い穴のまわりに残った(**12 min**)。そしてその後溶媒が完全に蒸発した時、デンドリマー分子はその穴のまわりで析出するためにドーナツ構造が形成される。

この観察されたドーナツ構造形成過程は上述したガスバブルモデルと同様な過程であることがわかる。しかしながら観察された小さな黒い穴がバブルだという決定的な実験結果はない。溶媒として用いている **THF** は水を含みやすいため、大気中の水蒸気を含んでいると考えることができる。その **THF** に含有された水が凝集し、観測された黒い小さい穴として観察された可能性もある。そこでデンドリマー**THF** 溶液中に水に可溶性のローダミン **6G** を溶解させて実験を行った。もし観察された黒い穴が水だとすれば、ローダミン **6G** を励起できる波長で蛍光像を観察することで、その黒く見えた穴からはローダミン **6G** の蛍光が観察されるはずである。しかしながらローダミン **6G** の蛍光は観察されなかった。そのため、バブルである可能性が大きい。

一方、**L3PPE130** の微粒子構造形成過程について見てみると、キャスト直後はドーナツ構造形成時と同様に、溶液は石英基板上に均一に広がっている様子がわかる(**0 min**)。その後溶媒が蒸発するにつれ、液膜は不均一になり、破れ始める。さらに溶媒が蒸発するに伴い、液膜はさらに破れ、複数の液滴になる。その後の蒸発でそれらの液滴はしだいに縮み、溶媒が完全に蒸発すると液滴中のデンドリマー分子は中央に析出するため微粒子構造が形成された。

以上のドーナツ構造形成過程と微粒子構造形成過程において、異なっている点は、ドーナツ構造形成過程で見られた小さな穴の形成が、微粒子構造形成過程においては見られなかったことである。ドーナツ構造の形成においては、この穴が鋳型となりそのまわりにデンドリマー分子が析出するためにドーナツ構造が形成された。しかしながらその後の研究で、微粒子構造形成過程においてもこのような穴の存在が観察された。しかしこの場合も、微粒子構造を形成するデン

ドリマーを用いた場合、ドーナツ構造形成過程の場合と同じ様に穴のまわりに溶液は残るが、その後の溶媒の蒸発に伴い、溶液は液滴へと変化し、ドーナツ状に析出することはなかった。

これらの違いは何に起因しているのだろうか。このような溶媒蒸発過程における集合構造形成において、最も重要なパラメーターは、基板の表面性質、溶媒の蒸発速度、溶液の濃度が考えられる。用いた石英板は常に同様の洗浄方法で処理し、親水性になっていることを確認した。また石英基板はランダムに使用しているため、基板表面の汚れ、傷等に起因すると考えることはできない。溶媒の蒸発速度であるが、これはすべて同じ条件下で集合構造を形成したため、同じであると考える。一方、溶液の濃度は、各 dendroliマーにおいて、**1 cm** セルを用い吸収極大波長における吸光度を **0.30** に調整した。各 dendroliマーはそれぞれ異なる重合度から構成されているため、主鎖の吸収帯に対応する吸収極大波長はわずかに異なる。しかしながら **Wautélet** らは、**THF** 溶液中においてエーテルを側鎖に持つポリ(フェニレンエチニレン)のオリゴマーおよびポリマーを系統的に研究し、その結果重合度が増えるにつれ、吸収極大波長は長波長シフトするがモノマーユニットのモル吸光係数はほとんど同じであったと報告している<sup>9</sup>。また **Swager** らもまたポリ(フェニレンエチニレン)の研究から、モノマーユニットのモル吸光係数はフェニルアセチレンとおおよそ同じであり、いわばポリマーは単独のクロムファーから構成されていると考えられると報告している<sup>10</sup>。そのため、本実験において濃度は吸光度を一定に調整したので、各 dendroliマー溶液中に含まれるモノマーユニットの総数は同じであると考えることができる。よって、溶液中の dendroliマー分子の濃度は重合度  $m$  に反比例し、つまり **L2PPE25** と **L3PPE130** を比べると、溶液中に含まれる分子数は **L2PPE25** のほうが **5.2** 倍多いことになる。それ故、重合度がほぼ同じである、**L2PPE19**、**L2PPE25** および **L3PPE19** はほぼ同じ濃度となる。

以上のように各 dendroliマー溶液中に含まれる分子数は dendroliマーの重合度によって異なる。そこでドーナツ構造形成は、この濃度の違いによるものかどうかを確かめるために、**L3PPE19** を用い濃度効果の実験を行った。**L3PPE19** はドーナツ構造を形成する **L2PPE19** と同じ重合度であるため、濃度は同じであると考えられるが、濃度による影響を除外するために、吸光度を **0.05** から **0.3** の範囲で調整し、集合構造形成を試みた。しかしながら、**L3PPE19** においてはこの濃度範囲でドーナツ構造が形成されることはなかった。これらのことから dendro

リマーの種類によって異なる集合構造が形成される要因は、基板の表面性質、溶媒の蒸発速度、溶液の濃度のためではないと考えられる。

その他の重要な要因として分子構造が考えられる。**Schenning**らは分子構造について、**picket-fence** ポルフィリンと呼ばれる分子間でスタッキングしにくいポルフィリンではドーナツ構造が形成されず、その他のポルフィリン誘導体では形成が観察されたと報告している。それ故に分子間 $\pi$ - $\pi$ スタッキングはドーナツ構造形成に重要であると述べている<sup>4</sup>。ドーナツ構造および微粒子構造を形成するワイヤー型デンドリマーにおいても当然 $\pi$ - $\pi$ スタッキングは起こっていると考えられる。なぜならドーナツ構造および微粒子構造から観測した蛍光スペクトルは **THF** 溶液中のスペクトルは異なる。これは固体状態では、主鎖の $\pi$ 電子同士での相互作用のためであると考えられ、これについては第3章で詳しく述べた。

それ故に、デンドリマーの重合度および世代数の違いにより、形成される集合構造に違いが見られるのは、それぞれのデンドリマーの性質、すなわち **THF** に対する溶解度、集合のしやすさ、および溶液中の拡散係数など分子構造や分子サイズに起因するパラメーターが重要であると考えられる。また、ドーナツ構造の形状を決定している要因はバブルであると考えられることから、ドーナツ構造の形成は、自己組織化構造すなわち溶媒蒸発過程に見られる散逸構造によるものではない。しかしながら、分子の集合は本来の分子の性質であり、自己組織化と考えることもできると思われる。

#### 4-4 まとめ

本章では、ワイヤー型デンドリマーの **THF** 溶液を石英基板上にキャストし、乾燥させることによって形成された集合構造についての研究を述べてきた。ワイヤー型デンドリマーの重合度および世代数の違いにより、同条件下で調整したにもかかわらず異なる形状の集合構造が形成されることを見出した。すなわち世代数が2世代で1分子の長さが約 **28 nm** 程度の **L2PPE19** および **L2PPE25** においてのみ特異的なドーナツ構造の形成が観察されたが、これらよりも分子サイズが小さい **L2PPE3** においては糸状構造が、またこれより分子サイズが大きい



L3PPE19、L3PPE56、L3PPE130、および L4PPE8 においては微粒子構造の形成が観察された。しかしながら、これら集合構造の形状の違いに伴う、蛍光スペクトルの変化は観測されなかった。また偏光励起実験から、ドーナツ構造中において分子はランダムに配向しており、微粒子構造中の分子の配向と同様であると結論した。一方、これらの集合構造の形成メカニズムは、顕微鏡下で集合構造形成過程をその場観察することにより調べた。その結果、ドーナツ構造形成メカニズムはガスバブルモデルと同様のメカニズムで形成していることがわかった。しかしながら、ドーナツ構造または微粒子構造の形成を決定しているパラメーターは、基板表面の性質、溶媒の蒸発速度および溶液の濃度ではなく、ワイヤー型デンドリマーのサイズの関数となるパラメーター、すなわち溶解度、会合しやすさ、および溶液中の拡散係数が起因していると結論した。

#### 参考文献

- (1) Yoshikawa, H.; Masuhara, H. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 57.
- (2) Masuhara, H.; De Schryver, F. C.; Kitamura, N.; Tamai, N.; Eds. *Microchemistry: Spectroscopy and Chemistry in Small Domains*; Elsevier: Amsterdam, **1994**.
- (3) Scheming, A. P. H. J.; Benneker, F. B. G.; Geurts, H. P. M.; Liu, X. Y.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8549.
- (4) Hofkens, J.; Latterini, L.; Vanoppen, P.; Faes, H.; Jeuris, K.; De Feyter, S.; Kerimo, J.; Barbara, P. F.; De Schryver, F. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 10588.
- (5) Latterini, L.; Blossey, R.; Hofkens, J.; Vanoppen, P.; De Schryver, F. C.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M. *Langmuir* **1999**, *15*, 3582.
- (6) Thiele, U.; Mertig, M.; Pompe, W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2869.
- (7) Ohara, P. C.; Heath, J. R.; Gelbart, W. M.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, (10), 1078.
- (8) Ohara, P. C.; Gelbart, W. M. *Langmuir* **1998**, *14*, 3418.
- (9) Wautelet, P.; Moroni, M.; Oswald, L.; Le Moigne, J.; Pham, A.; Bigot, J.-Y.; Luzzati, S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 446.

- (10) Swager, T. M.; Gil, C. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4886.

## 第5章

### ワイヤ型 dendrimer キャスト溶液の溶媒蒸発過程における 光圧効果

---

#### 5-1 序

本章では、第4章で議論した固体基板上にキャストしたワイヤ型 dendrimer 溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射に基づく光圧を働きかけることにより誘起される新しい現象の探索を行った結果についてまとめる。

#### 5-2 実験

試料として、基板上にキャストし、乾燥させると微粒子構造を形成するワイヤ型 dendrimer である **L3PPE130** および **LAPPE8** を用いた。溶媒は **THF** (**Nacalai Tesque**、スペクトル用)を用い、濃度は第4章と同様に、約 **20 mg/L** ( $O.D_{max} = 0.30$ ) に調整した。この **THF** 溶液は孔径 **200 nm** のフィルター (**Millipore, low-binding hydrophilic PTFE membrane**) でろ過をした後、顕微鏡ステージに固定したガラス基板 (**24 mm x 32 mm**) 上にキャストした。実験は第2章 **Fig.2-6** に示した装置を用いて行った。この実験条件ではステージ上で基板の周りに **THF** を入れた容器を置き、シャーレで囲うことにより、**THF** 飽和雰囲気にする事でキャスト溶液の素早い蒸発を制御することができる。また基板の大きさを変え、ステージの穴との相対面積を変えることで蒸発時間をある程度制御することも可能である。本実験では大きさ **24 x 32 mm** の基板を用い、溶液を **0.5 ml** キャストした。この条件ではキャスト直後において基板全体に広がった溶液(液膜)が、溶媒が蒸発するにつれ破れるまでの時間は約 **20 分** である。また **THF** を入れた容器とともにシリカゲルも置くことにより、大気中の水蒸気がキャスト溶液中に取り込まれるのを防いだ。

### 5-3 実験結果と考察

#### 5-3-1 ゲル状集合体のレーザーマニピュレーション

第4章で述べたように、L3PPE130 および LAPPE8 の THF 溶液を固体基板上にキャストし乾燥させると、 $\mu\text{m}$  サイズの微粒子構造が形成される。その形成は次のような過程による。またその模式図を Fig.5-1 に示す。(1) キャスト直後 THF 溶液は基板全体に均一に広がっている(Fig.5-1 A)。(2) 溶媒が蒸発するにつれ、THF 溶液は次第に不均一になり、破れ始める。その結果、THF 溶液は数 $\mu\text{m}$  サイズの液滴へと分かれていくが、一方でまだ数百 $\mu\text{m}$  程度の大きさの液滴も存在している(Fig.5-1 B)。(3) その後、さらに溶媒が蒸発するにつれて、小さい液滴は縮小し、液滴中のデンドリマー分子は液滴中央に析出するため、完全に乾燥したとき、微粒子状の集合構造が形成する。(Fig.5-1 C) また一方で、大きい液滴は溶媒の蒸発とともに縮小していくが、ある濃度に達すると、液滴中には数 $\mu\text{m}$  サイズのデンドリマーのゲル状集合体が形成される。すなわち希薄なデンドリマー溶液中にデンドリマーのゲル状集合体が存在している状態である。(Fig.5-1 D) それ故にゲル状集合体はデンドリマー分子と若干の THF から構成されており、ゲル中のデンドリマー分子はランダムに配向していると考えられる。この現象は相転移のようなものと思われる。(4) その後、ゲル状集合体のまわりの希薄溶液が蒸発するに伴い、基板には多くの微粒子状の集合構造が形成される。本実験条件では、Fig.5-2 (B)の状態に至る時間は約 20 分であり、基板上の溶媒が完全に蒸発するまで約 50 分を要した。

以上のような過程により、L3PPE130 および LAPPE8 においては、キャスト法を用いて集合構造を形成した場合、微粒子状の集合構造が形成される。本章での実験はこの集合構造形成過程で形成されたゲル状集合体 (Fig.5-1 D)について行った。

ここで、集光した近赤外光照射によりワイヤ型デンドリマー分子に働く光圧について考察する。ワイヤ型デンドリマー分子のように、捕捉用レーザー光の波長(1064 nm)に比べ十分小さいナノ粒子を補足する場合、レイリー近似が成り立つ。レイリーの散乱理論からの導きにより、電場強度の高いレーザー光の集光位置へとナノ粒子を引きつける勾配力は、ナノ粒子の屈折率が周りの媒質の屈折率と比べ高い場合において有効に働く<sup>1</sup>。

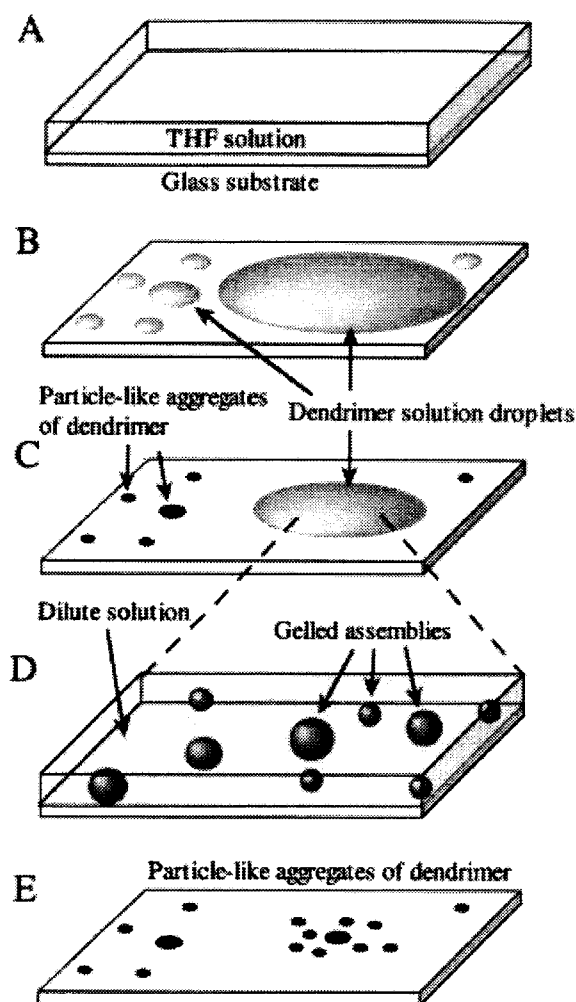


Figure 5-1. Schematic illustration of the drying processes of the cast THF solution of wire-type dendrimer L3PPE130 and L4PPE8.

本実験条件においては、捕捉されるナノ粒子は、ゲル状集合体中のワイヤ型デンドリマー分子であり、このワイヤ型デンドリマーを含む $\pi$ 共役系高分子は非常に大きい屈折率を持っている。そして周りの媒質は希薄な THF 溶液 (THF の屈折率は 20°C で 1.41 である) であるため、ゲル状集合体はより高屈折率であると考えられる。そのため、ゲル状集合体には、捕捉用のレーザーの集光位置へと引きつける勾配力、すなわち光圧が有効に働く。

そこで最初にこのゲル状集合体をレーザーマニピュレーションし、ゲル状集

合体同士が融合する過程を Fig.5-2 に示す。示した像は蛍光像である。また近赤外レーザー光強度は、外部で  $4\text{ W}$  であり、集光位置で  $400\text{ mW}$  ( $12\text{ MWcm}^{-2}$ ) である。Fig.5-2 において、白く(蛍光が観測されている)観察されている構造体が、ワイヤ型デンドリマーのゲル状集合体であり、ゲル状集合体の周辺は希薄な THF 溶液であるため、蛍光はほとんど観測されていない。またこれらの蛍光像において、近赤外レーザー光の集光位置は、像の中央部にある4本のバーの中心である。近赤外レーザー光をゲル状集合体に集光し、顕微鏡ステージを左に動かすと、集光位置のゲル状集合体は、形状を変化させながら、集光位置にとどまっている

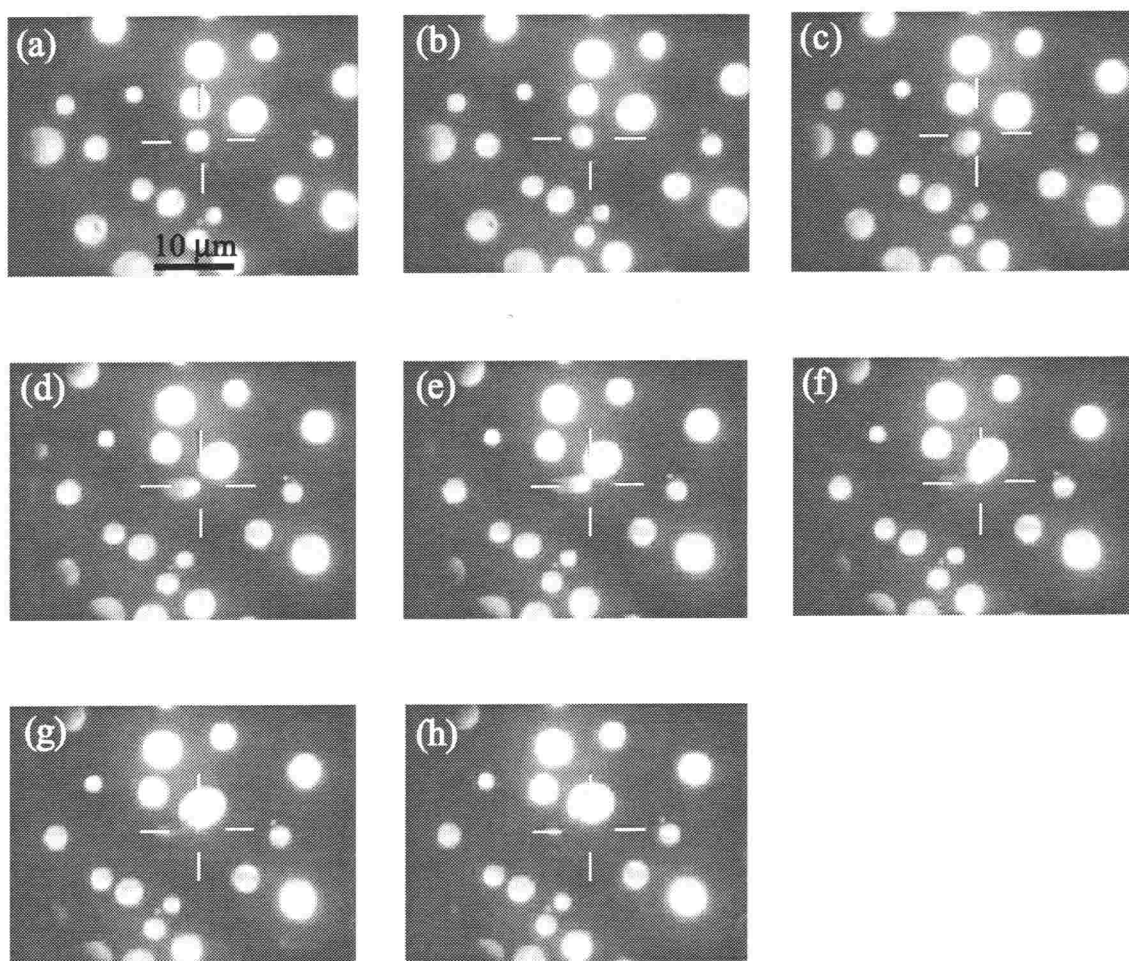


Figure 5-2. Fused process of gel-like wire-type dendrimer assemblies by laser manipulation. The beam spot of near-infrared laser is in the center of each image shown by the crosshairs. The laser power at the beam spot is  $12\text{ MWcm}^{-2}$ .

様子がわかる。**Fig.5-2(d), (e)**において、ゲル状集合体は引き伸ばされた形状になりながらも、集光位置から離れることはない様子がわかる。このゲル状集合体がこのように変形するのは、ゲルの一部が基板に接触しているためであり、溶液中に浮遊しているゲル状集合体においては、変形を伴わずにマニピュレーションすることが可能であった。さらにステージを左に動かすと、**Fig.5-2(f), (g), (h)**に見られるように、他のゲル状集合体と融合し、1つのゲル状集合体を形成した。このゲル状集合体の融合は、以前に報告されている、両親媒性 dendrimer から形成された dendrimer ベシクルの振る舞いとは異なる<sup>2,3</sup>。報告されているベシクルの場合、ベシクルをレーザートラッピングしながら、他のベシクルに衝突させると、ビリヤードのようにベシクルが弾かれる現象が観察されている。このワイヤ型 dendrimer から形成されたゲル状集合体は、dendrimer 分子が高濃度に集まったような構造をとっており、ゲル中の dendrimer 分子は溶液中のようにランダムに配向していると考えられる。

次に、上述のレーザーマニピュレーションによりゲル状集合体を集め、融合させることで形成した、さらに大きいゲル状集合体のレーザーマニピュレーション過程を **Fig.5-3** に示す。これらの像は、ゲル状集合体の形状と蛍光体の形状が一致しているか確かめるため、励起光を照射しながら透過像を観察したものである。そのため、**Fig.5-2** と比べるとゲル状集合体の周りが明るく見えるが、これは蛍光によるものではない。**Fig.5-3 (a)**の中央が、 $\mu\text{m}$  サイズのゲル状集合体を融合させることで形成したゲル状集合体である。このゲル状集合体に集光した近赤外レーザー光を照射しながらステージを左に動かすと、**Fig.5-3 (b)**のように集光位置に引っ張られるようにゲル状集合体に変形している様子がわかる。このゲル状集合体も、その1部分は基板に接しているため固定されているか、または大きすぎるため全体を動かすだけの力が、光圧では足りないことに起因し、その1部分だけがマニピュレートされゲル状集合体の変形が観測されていると考えられる。さらにステージを左に動かすと、ゲル状集合体はさらに伸び、**Fig.5-3 (d)**では今にも分裂しそうな様子がわかる。そして **Fig.5-3 (e)**では、ついに分裂すると同時に、集光位置周辺に存在したゲル状集合体もまた、集光位置に引きつけられ、1つのゲル状集合体が形成された。

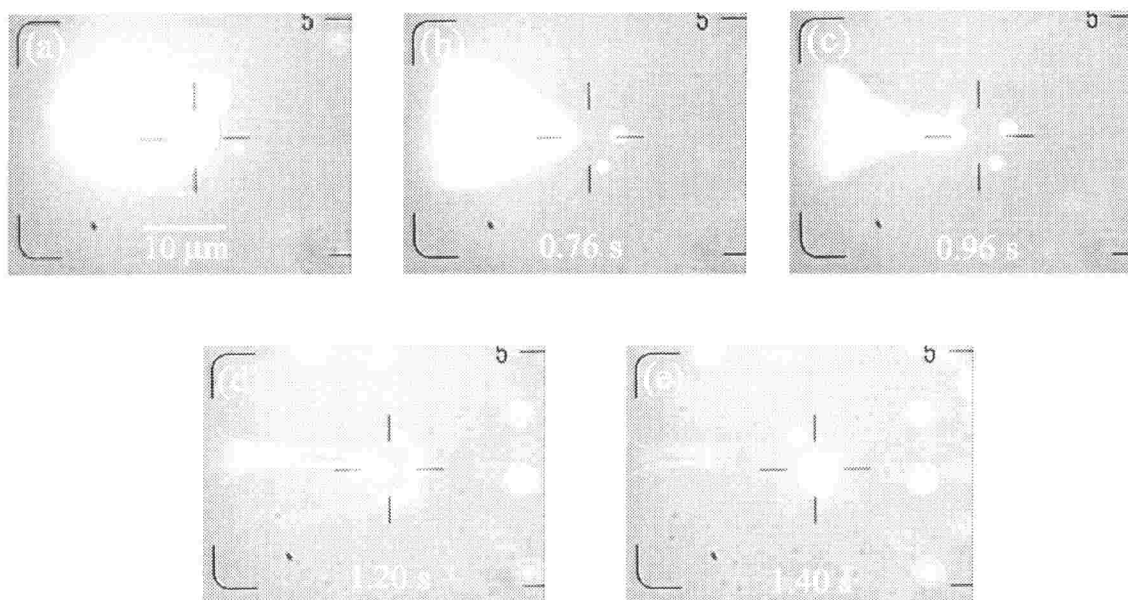


Figure 5-3. Fluorescence and transmission images of manipulated L3PPE130 gel-like assembly. The beam spot of near-infrared laser is in the center of each image shown by the crosshairs. The laser power at the beam spot is  $12 \text{ MWcm}^{-2}$ . The times from observation of image (a) are shown below in each image.

以上のことから、このキャスト溶液の溶媒蒸発過程で形成されるワイヤ型 dendrimer のゲル状集合体に、集光した近赤外レーザー光を照射すると、その光圧により、レーザーマニピュレーションが可能であることがわかった。

またこのゲル状集合体同士を融合させることも可能であり、レーザーマニピュレーション手法を用いることにより、ゲル状集合体の大きさおよび形状を変えることが可能であることを示した。



5-3-2 集光した近赤外レーザー照射によるゲル状集合体の膨張収縮現象

次に、上述のゲル状集合体に集光した近赤外レーザー照射のオン、オフを繰り返すことにより観測された膨張収縮現象について述べる。Fig.5-4 に観測されたゲル状集合体の膨張収縮現象の蛍光像を示す。

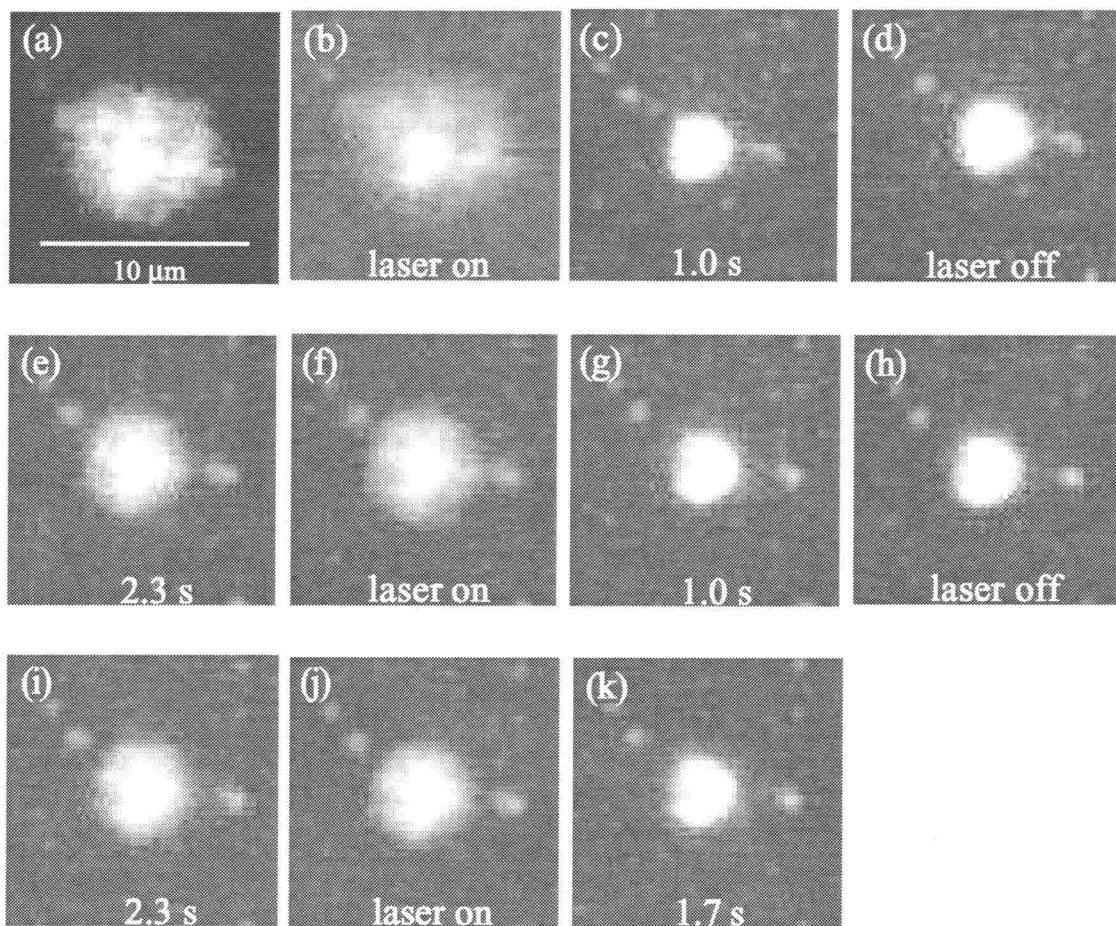


Figure 5-4. Fluorescence images of L3PPE130 gel-like assembly observed during repetitive irradiation of focused near-infrared laser. The “laser on” and “laser off” indicate the time when irradiation is started and stopped, respectively. The times from “laser on” or “laser off” are shown below in each image.

レーザー光強度は、上述のレーザーマニピュレーション時と同様に、集光位置において  $400 \text{ mW}$  ( $12 \text{ MWcm}^{-2}$ ) である。Fig.5-4 から、レーザー光照射前には、ゲル状集合体の直径は約  $8.3 \mu\text{m}$  であるが、レーザー光を照射すると (Fig.5-4 (b))、その 1 秒後には約  $3 \mu\text{m}$  までゲル状集合体が収縮している様子がわかる (Fig.5-4 (c))。この収縮現象は非常に速く、レーザー光を照射してから、ゲル状集合体の収縮が始まるまでの時間はビデオレート ( $1/30 \text{ s}$ ) 以内で起こっていることもわかった。またレーザー光照射の時間は、集光位置からのワイヤ型デンドリマーの蛍光により確認することができ、この蛍光はワイヤ型デンドリマーが  $1064 \text{ nm}$  の光を 3 光子吸収した結果である。その後レーザー光照射を止めると (Fig.5-4 (d)) ゲル状集合体は膨張し始め、2.3 秒後には約  $5.8 \mu\text{m}$  となった (Fig.5-4 (e))。さらにその後、レーザー光を照射するとゲル状集合体は収縮し、レーザー光照射後 1.0 秒後には約  $3 \mu\text{m}$  まで収縮した (Fig.5-4 (g))。以上、Fig.5-4 に示した、レーザー光を繰り返し照射することにより観測された膨張収縮現象時におけるゲル状集合体の直径の変化を Fig.5-5 に示す。

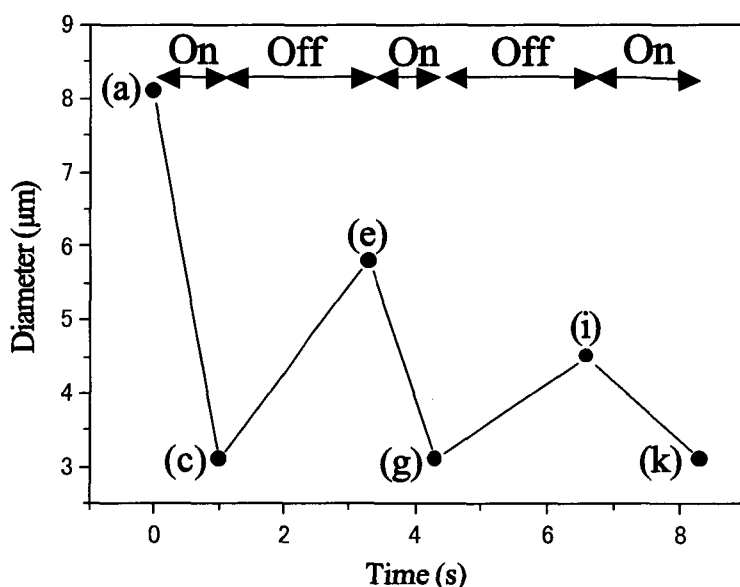


Figure 5-5. The diameter change of the L3PPE130 gel-like assembly corresponding to the repetitive irradiation. The alphabets at the each point in this Figure correspond to each gel-like assembly in Figure 5-4.

Fig.5-5 から、レーザー光照射を繰り返し行うにつれ、レーザー光照射 **off** から同時間経過後におけるゲル状集合体の膨張量(Fig.5-5 点(a), (e), (i))が少なくなっていることがわかる。これは、ゲル状集合体の膨張収縮現象を観測している過程が溶媒蒸発過程であるため、実験時の溶媒の蒸発に起因していると考えられる。つまり、点(a), (e), (i)を通る直線の傾きがこの系における溶媒の蒸発速度に対応している。一方で、レーザー光照射 **on** から同時間におけるゲル状集合体の収縮時の直径は常に一定であり、それぞれ点(a), (e), (i)から点(c), (g), (k)への変化が、集光した近赤外レーザー照射に起因するゲル状集合体の収縮に対応している。

### 5-3-3 膨張収縮現象の分光学的解析

上述のように、ガラス基板上にキャストしたワイヤ型デンドリマー(L3PPE130 および L4PPE8)の THF 溶液の溶媒蒸発過程において形成されるゲル状集合体に、集光した近赤外レーザー光を繰り返し照射すると、それに伴いゲル状集合体の膨張収縮現象が観察された。そこで、この膨張収縮過程におけるゲル状集合体中のワイヤ型デンドリマーの状態を調べるために、蛍光スペクトル測定を行った。励起用レーザーの集光位置は近赤外レーザーのそれと空間的に一致しており、蛍光スペクトルの空間分解能は励起用レーザーのスポットサイズで決定され、約  $1\ \mu\text{m}$  である。Fig.5-6 にゲル状集合体の膨張収縮に伴い観測された蛍光スペクトルを示す。Fig.5-6 において、各蛍光スペクトルは以下の状態から検出した蛍光スペクトルである。用いたワイヤ型デンドリマーは L3PPE130 である。またスペクトルはすべて 10 秒積算で検出した。

“THF solution”	ワイヤ型デンドリマー溶液をガラス基板上にキャストした直後
“gel-like assembly”	溶媒蒸発過程で形成されたゲル状集合体
“laser on”	近赤外レーザー光を照射し、ゲル状集合体の収縮が観察された直後
“laser off”	レーザー光の照射を止めた直後
“1 min after”	レーザー光の照射を止めてから 1 分後
“aggregate”	溶媒が完全に蒸発した後のゲル状集合体

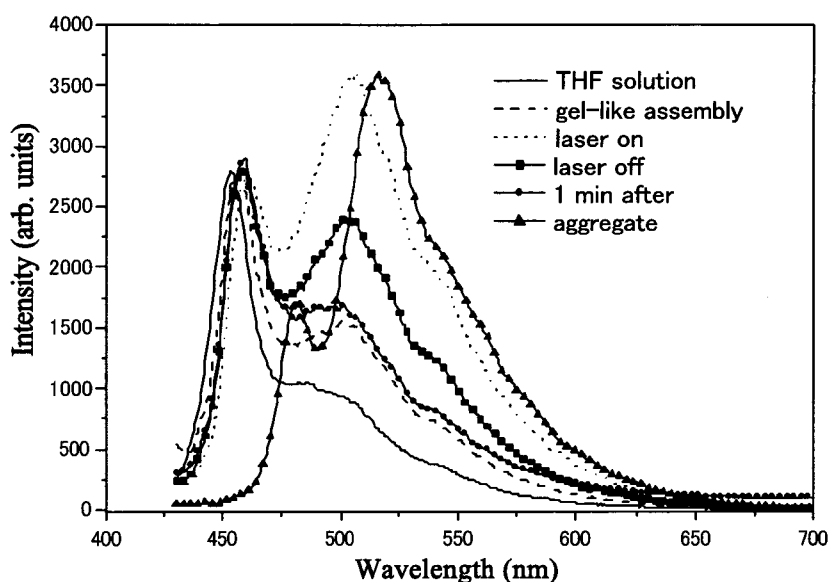


Figure 5-6. The fluorescence spectra from the L3PPE130 gel-like assembly. The spectrum “solution” was detected immediately after the THF solution of dendrimer was cast on the substrate. The spectrum “gel-like assembly” was detected at the gel-like assembly before trapping laser was irradiated. “Laser on” and “laser off” were detected immediately after trapping laser was introduced and cut off, respectively. “Aggregate” was detected after the gel-like assembly was dried completely.

図から、“solution”においては、450 nm にピークを持ち、500 nm 付近に肩のある蛍光スペクトルが観測された。これは THF 溶液中で観測される L3PPE130 の蛍光スペクトルと同様である。その後、溶媒が蒸発するにつれ形成されたゲル状集合体からの蛍光スペクトル“gel-like assembly”においては、ピーク波長が 6 nm 程度、長波長シフトするとともに、“solution”と比べ 500 nm 付近の寄与が大きいスペクトルが観測された。この蛍光スペクトルの変化は、濃度の違いに起因すると考えられる。詳しいメカニズムは後述する。このゲル状集合体に集光した近赤外レーザー光を照射し、ゲル状集合体の収縮が観察された後に観測された“laser on”においては、ピーク波長は“solution”と比べ 10 nm 長波長シフトするとともに、500 nm 付近の寄与が、“gel-like assembly”と比べはるかに大きい蛍光スペクトル

が観測された。これは、ゲル状集合体の収縮に伴い、レーザー光照射位置において、dendrimer 分子が高濃度に集まっていることを示している。そのため、近赤外レーザー光の照射を止めた直後の "laser off" では、ゲル状集合体の膨張が観察されるとともに、500 nm 付近の寄与は次第に小さくなり、レーザー光照射を止めた後、1分後に観測した "1 min after" においては、ほぼ "gel-like assembly" と同様の蛍光スペクトルに戻っていることがわかる。つまり、集光した近赤外レーザー光を照射することにより、過渡的に高濃度状態が形成されていることがわかる。その後、基板上の溶媒が蒸発し、完全に乾燥した後のゲル状集合体から検出した蛍光スペクトル "aggregate" においては、480 nm にシャープな、および 520 nm 付近にブロードな発光帯を持つ蛍光スペクトルが観測された。この蛍光スペクトルについては、第2章でも述べたように、L3PPE130 が固体状態において集合構造を形成した時に観測されるスペクトルであり、L3PPE130 の主鎖同士の間分子間 $\pi$ - $\pi$  相互作用に起因していると考えられる。一方で、ゲル状集合体の膨張収縮に伴い観測された蛍光スペクトル変化は、L3PPE130 の THF 溶液に L3PPE130 が不溶の水を徐々に加えることにより、意図的に集合構造を形成したときに観測される蛍光スペクトル変化(第3章 Fig.3-14)と酷似している。以下、第3章で示した水添加に伴うスペクトル変化を Fig.5-7 に示し、それと比較することにより膨張収縮時のワイヤ型 dendrimer のコンフォメーション変化について考察する。

Fig.5-7 の蛍光スペクトルから、水を 0.1 ml 添加すると、Fig.5-6 における "laser on" と同様に 500 nm 付近の寄与が大きい蛍光スペクトルが観察されていることがわかる。水添加量 1.5 ml では、この寄与はさらに大きくなった。そして、水添加量 3.5 ml においては、Fig.5-6 の "aggregate" と同様に 480 nm に新しい鋭いピークを持つ蛍光スペクトルが観測された。一方、水添加に伴う吸収スペクトルの変化を見てみると、水添加量 0.1 ml の吸収スペクトルにおいては、水添加前と比べ長波長シフトするとともに、入射光の散乱により、短波長になるにつれ、ベースラインが上がっていることがわかる。これは THF 溶液中に集合構造が形成されたことを示している。さらに水を添加するに伴い、吸収スペクトルは長波長シフトするとともに、散乱の寄与も大きくなっていることがわかる。そして、水添加量 3.5 ml においては、477 nm に aggregate band が観測されている。このスペクトル変化は以下のように解釈できる。水添加量が 0.1、1.5 ml と増えるにつれ、吸収スペクトルの長波長シフトが観測されている。この長波長シフトは、

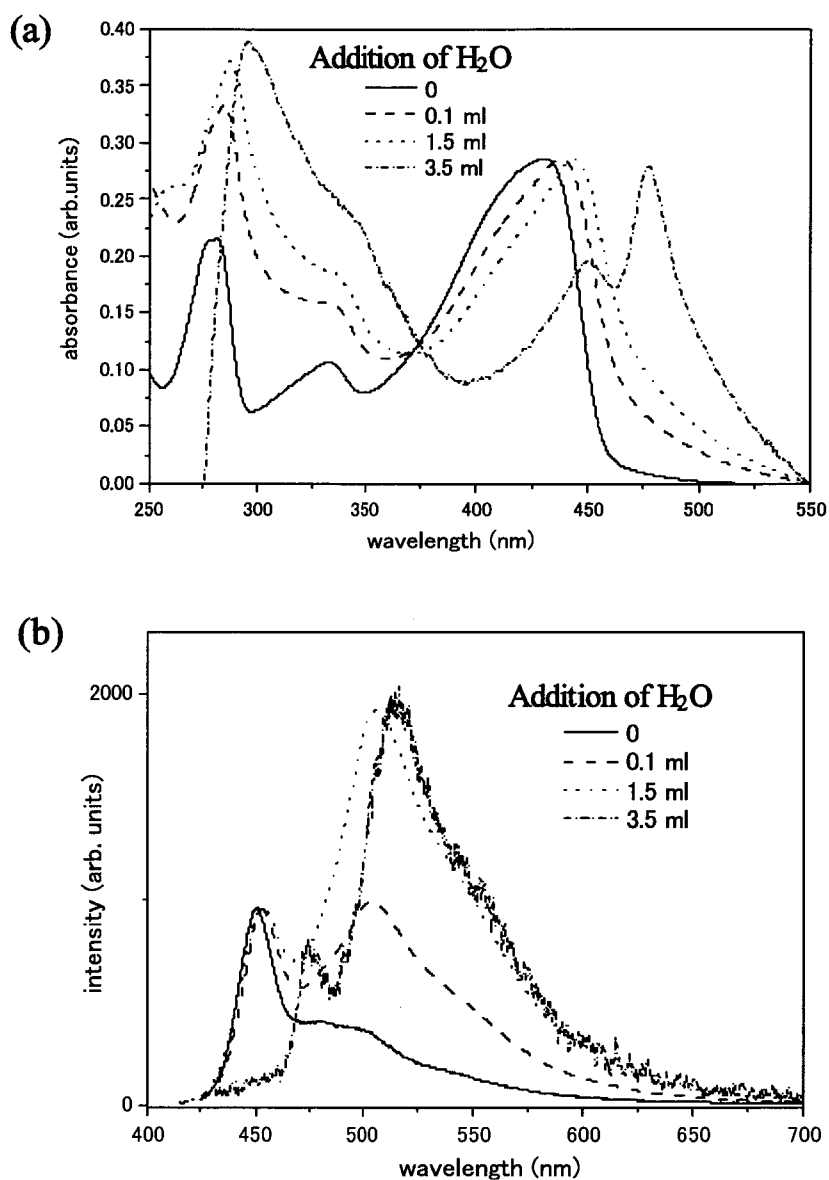


Figure 5-7. Spectral changes of L3PPE130 accompanying the addition of water. (a) Absorption spectra. (b) Fluorescence spectra.

ワイヤ型 dendrimer の共役長が増加されたこと示していると考えられる。つまり水添加量が **0.1**、**1.5 ml** の場合および、同様の蛍光スペクトルが観測されたゲル状集合体の収縮時においては、dendrimer 濃度が高いため主鎖のねじれが制限されるため、共役長の増加に至ると思われる。**L3PPE130** は側鎖として

バルキーな dendrimer 部分をもっているため、溶液中では自由に主鎖の回転運動ができるが、ある程度高濃度になると分子間距離が近くなるためにこの運動は制限され、共役長が増加する。一方で、Fig.5-7 における水添加量 3.5 ml および Fig.5-6 の "aggregate" において観測された蛍光スペクトルはワイヤ型 dendrimer 分子同士の分子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因すると考えられる。つまり、側鎖にバルキーな dendrimer 部分を持つ L3PPE130 であるが、固体状態などの分子が高密度に集合した場合においては、主鎖同士が相互作用できる分子間距離にまで接近しているものと思われる。このことは、L3PPE130 と比べ、さらにバルキーな dendrimer を側鎖に持つ L4PPE8 においてはこのようなスペクトル変化が観測されなかったことから示唆される。

以上の結果から、集光した近赤外レーザー光を繰り返し照射することにより観測されたゲル状集合体の膨張収縮現象において、収縮時には、レーザー光の集光位置に dendrimer 分子が高濃度に集まっているが、その分子間距離は固体状態と比べ長く、粗密な状態が形成されている。そして、集められた dendrimer 分子間には相互作用が働いていないため、レーザー光の照射を止めると、dendrimer 分子は集光位置から逃れ、ゲル状集合体中に拡散していくため、ゲル状集合体の膨張が観測された。それ故に、膨張に伴い観測された蛍光スペクトルはゲル状集合体のそれと同様であった。また Fig.5-5 において、収縮時のゲル状集合体の直径(点 c, g, k)が常に一定であったのは、集光位置に集められる dendrimer 分子の数が一定であるためであり、観測される蛍光スペクトルも同じである。

次に、集光した近赤外レーザー光をゲル状集合体へ照射することにより、集光位置が高濃度になるメカニズムについて考察する。本章 5-3-1 で示したように、ゲル状集合体は集光した近赤外レーザー光の照射によりマニピュレーションが可能であることから、ゲル状集合体中のワイヤ型 dendrimer 分子には、当然、光圧(勾配力)が働き、集光位置に引きつけられると考えられる。この光圧のほかに、集光した近赤外レーザー光を照射することにより誘起される現象に温度上昇がある。用いている近赤外レーザーの発振波長である 1064 nm には、主に O-H, または少ないながらも C-H, N-H などの伸縮振動のオーバートーンによる吸収があり、顕微鏡下で回折限界程度までレーザー光を集光する場合には集光位置において温度上昇が誘起される。その典型的な例は、H<sub>2</sub>O 中において観測された熱的相転移を示すポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)の集合構

造(ゲル)の形成である<sup>4</sup>。顕微鏡下で **PNIPAM** 水溶液に集光した近赤外レーザー光を照射すると、**H<sub>2</sub>O**の近赤外光吸収により集光位置で温度上昇が誘起され、**PNIPAM** のコイル構造からグロービュル構造への相転移が起こることにより、集合構造が形成されている。この集合構造形成は、**1064 nm** にほとんど吸収がない **D<sub>2</sub>O** 中における場合と比べ、集合構造が形成されるまでの時間も早く、大きい集合構造の形成が報告されている。本実験においても、溶媒として用いた **THF** は **1064 nm** に吸収があるため、集光した近赤外レーザー光照射により温度上昇があると考えられる。**Fig.5-8** に **1 cm** 石英セルを用いて測定した近赤外領域における **H<sub>2</sub>O** および **THF** の吸収スペクトルを示す。**1064 nm** における吸光度は **H<sub>2</sub>O** が **0.06** であるのに対し、**THF** では **0.02** である。もし、ゲル状集合体への集光した近赤外レーザー光照射に伴い温度上昇が誘起され、ゲル状集合体中に含まれる **THF** が蒸発すれば、ゲル状集合体は収縮すると考えられる。そこで **Eq.5-1<sup>5</sup>** により、**THF** のみが近赤外光を吸収した場合に誘起される温度上昇( $\Delta T$ )を簡単に見積もる。

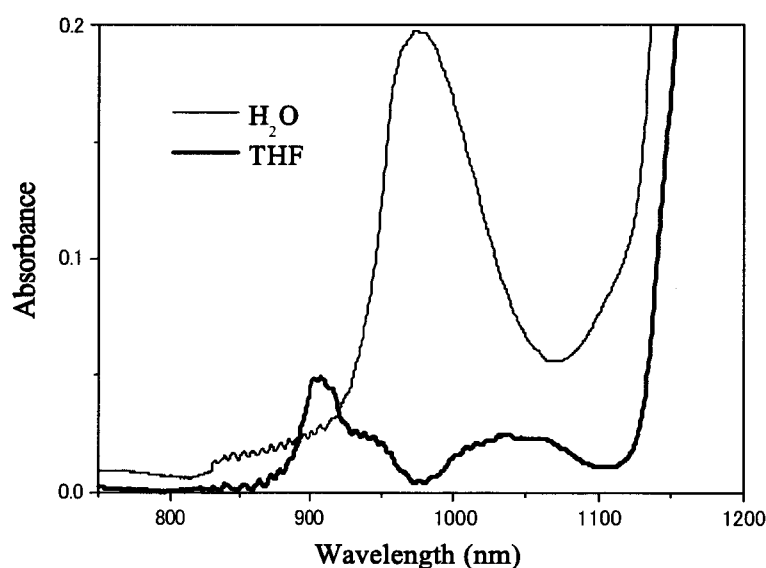


Figure 5-8. Absorption spectra of **H<sub>2</sub>O** and **THF** at the wavelength of the near-infrared beam. These spectra were measured by use of **1 cm** optical pass quartz cell.



$$\Delta T = \alpha \frac{3P}{4\pi k_w} \quad \text{Eq. 5-1}$$

Eq.5-1 において、 $\alpha$  は 1064 nm における吸収係数、 $P$  はレーザーパワー、 $K_w$  は熱伝導率である。THF について  $\alpha = 0.04 \text{ cm}^{-1}$ 、 $K_w = 0.14 \text{ W/m K}$ 、 $P = 400 \text{ mW}$  から見積もられる  $\Delta T$  はわずか 2.4 K である。この値は、ゲル状集合体中の THF の蒸発を誘起するには小さすぎると考えられる。

また、この温度上昇により、ワイヤ型 dendrimer が PNIPAM に見られるような熱的相転移を起こせば、体積変化が誘起されるためゲル状集合体の収縮現象が観測されると考えられる。そこで、20 ~ 60°C の温度範囲において、ワイヤ型 dendrimer の熱的相転移の有無を調べたが、そのような熱的相転移は観測されなかった。

以上から、集光した近赤外レーザー光を繰り返し照射することにより観察されたゲル状集合体の膨張収縮現象は、光圧に起因していると結論する。ゲル状集合体中のワイヤ型 dendrimer 分子は、レーザー光照射に基づく光圧により集光位置に引きつけられるため、集光位置において高濃度状態が形成されるとともに、ゲル状集合体の収縮が観測される。しかしながら、集光位置に集められた dendrimer 分子間には相互作用がないため、レーザー光照射を止めると同時に、dendrimer 分子は集光位置から逃れるため、ゲル状集合体の膨張が観測される。

#### 5-4 まとめ

本章では、ガラス基板上にキャストしたワイヤ型 dendrimer (L3PPE130 および L4PPE8) 溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を照射することにより誘起される新しい現象、つまりそのまま乾燥させるだけでなく、近赤外レーザー光照射に基づく光圧を外部摂動として働きかけることで、これまでにはない現象の探索を行った結果についてまとめた。

まず溶媒蒸発過程において形成されるワイヤ型 dendrimer のゲル状集合

体が集光した近赤外光照射により、マニピュレート可能であることを示した。また、このレーザーマニピュレーションを用いて複数のゲル状集合体を集めることにより、1つの大きなゲル状集合体を形成することおよびゲル状集合体を変形させることも可能であることを示した。

次に、ゲル状集合体に集光した近赤外レーザー光を繰り返し照射すると、それに伴い、蛍光スペクトルの変化を伴うゲル状集合体の膨張収縮現象が観察された。この膨張収縮現象は、集光した近赤外レーザー光照射に基づく光圧(勾配力)により、ワイヤ型デンドリマー分子が集光位置に集められるため、ゲル状集合体の体積変化が観測されたと結論した。

光圧によるゲルの体積変化は、 $D_2O$  中の **PNIPAM** ゲルについて報告されている<sup>6</sup>。しかしながら、この **PNIPAM** ゲルにおいては、水素結合による3次元ネットワーク構造をもっているためにゲルの体積変化が観察された。一方で、本実験で示したワイヤ型デンドリマーのゲル状集合体中には、そのような3次元ネットワークは存在していないと考えられるにもかかわらず、光圧による集光位置での濃度変化により、膨張収縮現象が観察された。この実験は、固体基板上において、光圧による特異な集合構造形成への第一歩である。

## 参考文献

- (1) Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11968.
- (2) Dol, G. C.; Tsuda, K.; Weener, J.-W.; Bartels, M. J.; Asavei, T.; Gensch, T.; Hofkens, J.; Latterini, L.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, B. W.; De Schryver, F. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1710.
- (3) Gensch, T.; Tsuda, K.; Dol, G. C.; Latterini, L.; Weener, J. W.; Schenning, A. P. H. J.; Hofkens, J.; Meijer, E. W.; De Schryver, F. C. *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 435.
- (4) (a) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Taniguchi, T.; Miyashita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2741. (b) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Iwai, K. *Langmuir* **1997**, *13*, 414. (c) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Faes, H.; De Schryver, F. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *283*, 165.

- (5) Wurlitzer, S.; Lautz, C.; Liley, M.; Duschl, C.; Fischer, T. M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 182.
- (6) Juodkazis, S.; Mukai, N.; Wakaki, R.; Yamaguchi, A.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Nature*, **2000**, 408, 178.

## 第6章

# ポリフルオレン誘導体キャスト溶液の溶媒蒸発過程における 光圧効果

---

### 6-1 序

本章では、ポリ(フルオレン)誘導体 3 種を用い、第 5 章で述べたワイヤー型 dendrimer キャスト溶液の溶媒蒸発過程における光圧効果と同様に、キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射を外部摂動とし、特異な分子集合構造の形成を試みた。

ポリ(フルオレン)もまた、第 3、4、5 章で用いたワイヤー型 dendrimer の主鎖であるポリ(フェニレンエチニレン)と同様に共役系高分子であり、青色発光素子として有機発光デバイスなどへの応用が期待されており、研究が盛んに行われている<sup>1</sup>。また、このポリ(フルオレン)の特徴として、ネマチック液晶的な性質を示すことが知られている<sup>2</sup>。そのため、これまでに報告されている液晶液滴のレーザーマニピュレーション等で示されたように<sup>3</sup>、集光した近赤外レーザー光の偏光に対する応答が期待できる。

そこでまず、本実験で用いたポリ(フルオレン)誘導体 3 種の溶液中および固体状態における光物理過程について、バルク測定および顕微分光による結果について述べる。次に、ポリ(フルオレン)誘導体溶液を基板上にキャストし、そのまま乾燥させることにより形成される会合体観察について述べ、そして最後にキャスト溶液の溶媒蒸発過程において観察された、集光した近赤外レーザー光照射による会合体形成について述べる。

### 6-2 実験

#### 6-2-1 試料

本実験で用いたポリ(フルオレン)誘導体 3 種の構造式、数平均分子量( $M_n$ )、分散度( $M_w/M_n$ )、重合度( $n$ )、および重合度から換算した 1 分子のおおよその長さ( $L$ )を Fig.6-1 に示す。

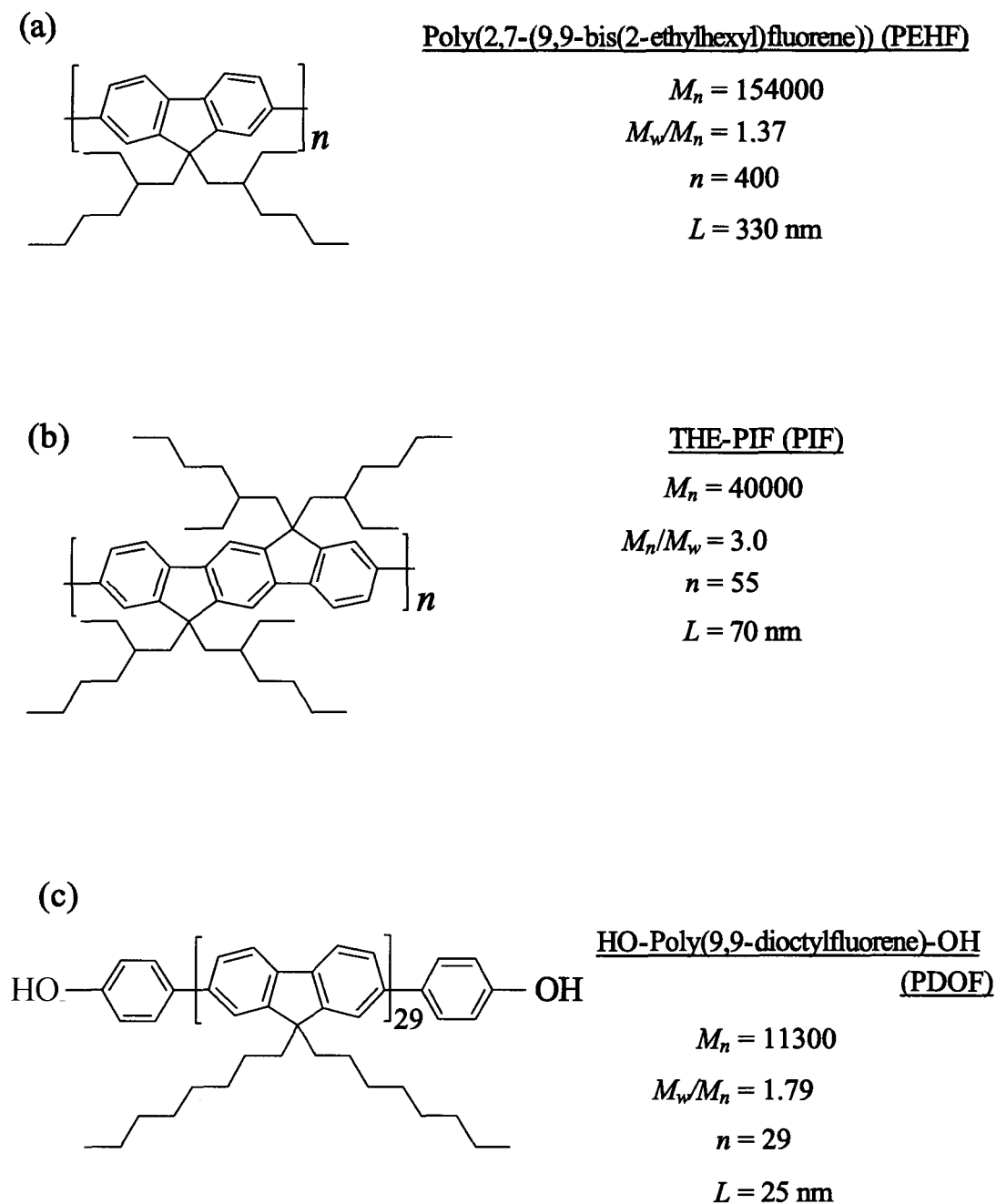


Figure 6-1. Chemical structures of poly(fluorene)derivatives. Number-average molecular weight ( $M_n$ ), polydispersity ( $M_w/M_n$ ), average degree of polymerization ( $n$ ), and estimated molecular length ( $L$ ) are also shown.

(a)の PEHF は 1 ユニットが側鎖として枝分かれ構造をした 2-メチルヘキサンを持つフルオレンから構成されており、重合度は 3 種類の中で最も大きい。(b)の PIF は、(a)と同様の 2-メチルヘキサンを側鎖として持つが、主鎖はポリ(フルオレン)ではなく、図のような構造を持つ。このことから、PIF は 1 ユニットにおける共役面が(a)と比べ広がった構造を持っている。(c)の PDOF は、(a)と同じフルオレンを主鎖として持つが、側鎖は(a)と異なり直鎖のオクタンである。また、この PDOF は重合度も明確に決定されており、主鎖の末端は OH を持つ構造である。

### 6-2-2 キャスト法による会合体形成

溶媒は THF (Nacalai Tesque、スペクトル用) を精製することなくそのまま用いた。それぞれのポリ(フルオレン)溶液は、1 cm セルを用いて吸収スペクトルを測定し、主鎖部の吸収帯の極大波長における吸光度が 0.30 となるように調整した。この濃度は PEHF において約 27 mg/L に対応する。基板は石英基板 (22 mm x 30 mm、厚さ 350  $\mu\text{m}$ ) およびガラス基板(24 mm x 32 mm)を用いた。

会合体の形成は以下のように行った。基板を直径 12 cm、高さ 2 cm のシャーレ中に 2 枚置き、ポリ(フルオレン)の THF 溶液をそれぞれ約 200  $\mu\text{l}$  滴下した後、シャーレの蓋を被せ、遮光のためアルミホイルで覆い放置した。この時注意すべき点は素早く行わないと先にキャストした基板状の THF が蒸発してしまうことである。またシャーレ中に何枚の石英板を置くかによっても、THF 飽和蒸気環境になるまでの時間が変化するため、溶媒の蒸発時間が変わると考えられる。そのため本実験では常に上述の条件で形成した。形成はクリーンルームで行い、室温は 21~22 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度は 40~50%に保った。

また会合体の発光特性を測定する際、特に顕微鏡下での測定においては、励起光を対物レンズにより回折限界程度まで集光するため、集光位置での光子密度は非常に高く、会合体の退色が観測された。この退色は、励起状態での酸素との相互作用に起因していると考えられる<sup>4</sup>。そこで酸素との接触を防ぐために、形成した会合体を真空乾燥した後に、上からポリ(ビニルアルコール)水溶液(濃度 1 w%)をキャストし、乾燥させた。このようにポリ(フルオレン)会合体をポリ(ビニルアルコール)で覆うことにより、蛍光スペクトルには影響を与えず、実験中の退色をある程度防ぐことが出来た。

### 6-2-3 ガラス基板表面の親水疎水パターン作製

第2章で述べたように、親水性であるガラス基板をシラン化することにより、疎水性に変質することが出来る。またフォトリソグラフィや電子線リソグラフィと組み合わせることにより $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ サイズの親水疎水パターンを作製することが可能である。用いる試料の性質、すなわち親水性および疎水性により、選択的に集合構造が形成される場所が異なるため、この親水疎水パターンを用いることで、集合構造形成の制御が可能であると考えられる。そこで、本実験で行ったフォトリソグラフィおよび電子線リソグラフィを用いたパターン作製法について述べる。

#### (a) フォトリソグラフィを用いた作製法

フォトリソグラフィを用いた場合マスクが必要であり、その都合上、本実験では  $200 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$  の大きさのパターン作製を行った。マスクのパターンサイズに依存してさらに微細なパターン作製も可能であるが、フォトリソグラフィは露光を利用しているため、電子線およびイオンビームなどと比べると微細な加工は行いにくい。Fig.6-2 に作製過程を示す。

まずガラス基板をピランハ溶液(98%硫酸と30%過酸化水素水を体積比7:3で混合したもの)に1時間浸し洗浄した後、フォトリソグラフィ用レジストをスピコートし、約  $120^\circ\text{C}$  で5分間アニールすることで乾燥させた(Fig.6-2 (2))。その後、マスクで覆い、光圧水銀ランプで照射することにより露光させた。(Fig.6-2 (3))これにより、露光された部分はレジストが変性するため(Fig.6-2 (4))、エッチング溶液に浸すとレジストが溶解し、ガラス基板が露出する(Fig.6-2 (5))。その後、基板を0.5%フッ酸水溶液に約1分間浸し、露出したガラス面を若干溶かした後シラン化により疎水化した(Fig.6-2 (6))。最後にレジストをアセトンで洗い流し、親水疎水パターンが完成する。ここでは、トリクロロ(1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクトチル)シラン(FOS:  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ , Aldrich)を用いた。またこの方法を用いた場合、フォトリソグラフィにより、露光した部分が疎水性となるパターンが作製可能である。

#### (b) 電子線リソグラフィを用いた作製法

電子線リソグラフィは、電子線照射時の各種パラメーターを最適化する

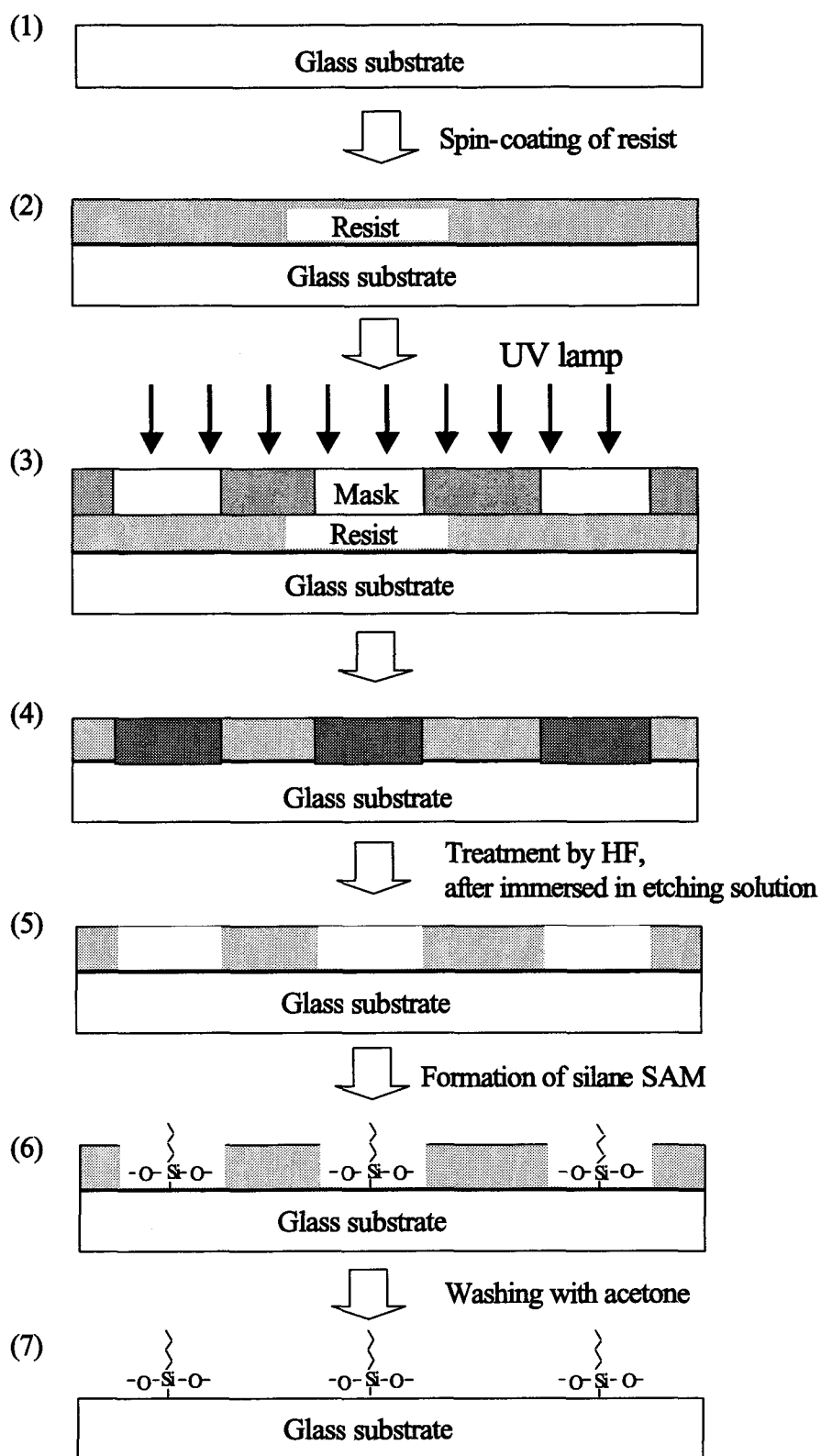


Figure 6-2. Preparation process of hydrophilic-hydrophobic pattern by photolithography technique.



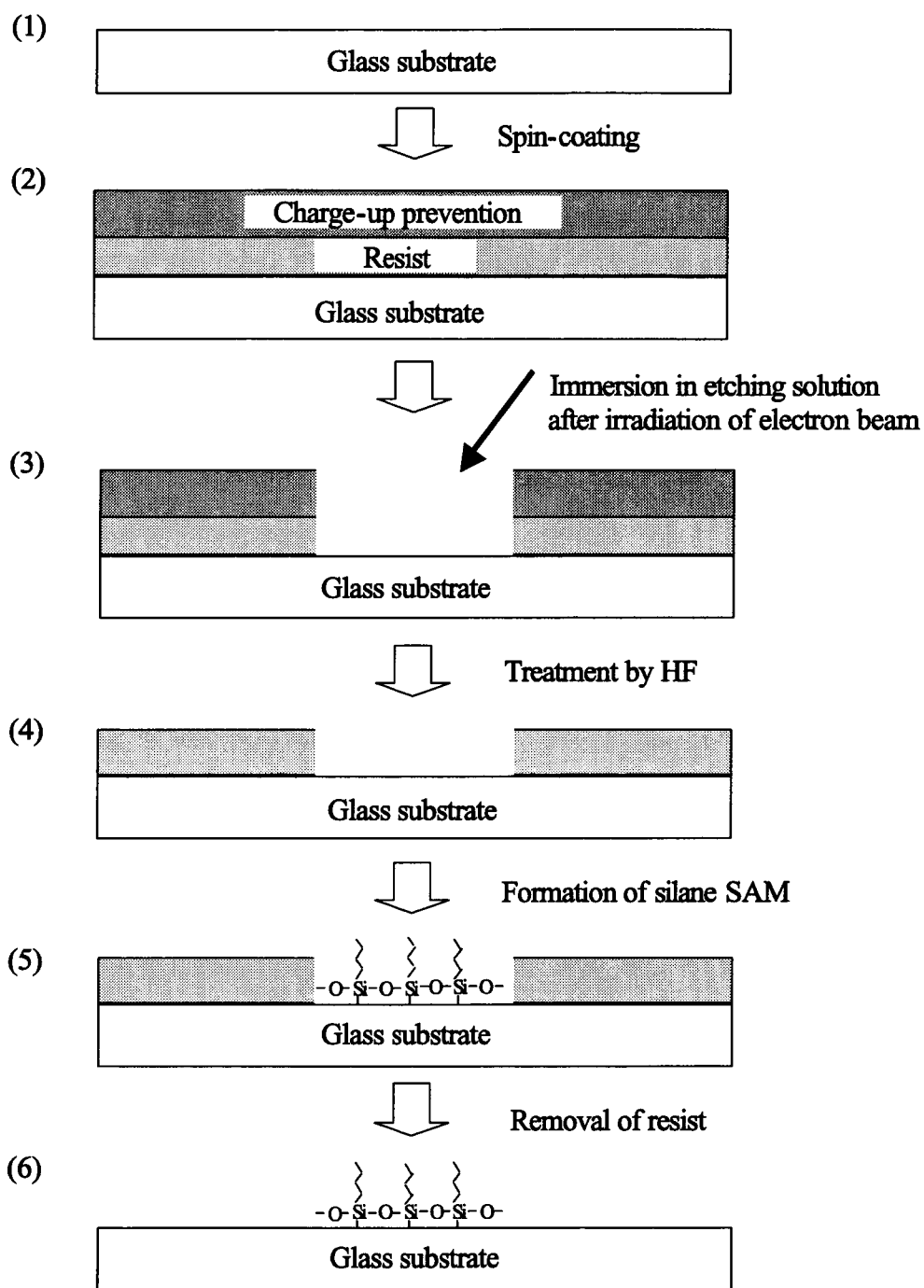


Figure 6-3. Preparation process of hydrophilic-hydrophobic pattern by electron beam lithography technique.

ことにより、数十 nm の微細な加工が可能である。本実験では 500 nm および 100 nm の加工をし、親水疎水パターンを作製した。Fig.6-3 に作製過程を示す。

まずフォトリソグラフィーの場合と同様に、ガラス基板をピランハ溶液で洗浄したした後、電子線用レジスト(日本ゼオン、ZEP520-22)をスピコートし、180 °Cで 3 分間アニールし、続いてチャージアップ防止剤をスピコートし、80 °Cで 15 分間アニールした(Fig.6-3 (2))。ガラス基板は導電性ではなく、電子線照射により帯電してしまうため、このチャージアップ防止剤が必要となる。その後、電子線を照射し、エッチング液に浸すことにより、ガラス基板が露出する(Fig.6-3 (3))。この基板を 0.5 %フッ酸水溶液に浸し、露出したガラス面を洗浄した。またチャージアップ防止剤は水溶性であるために、この過程で除去することが出来る(Fig.6-3 (4))。そして、基板をシラン化した後(Fig.6-3 (5))、*N*-メチル 2-ピロリジノンでレジストを除去し、パターンが完成する。この方法を用いることで、電子線を照射した部分を疎水化することが出来る。また照射する範囲を逆にすることで、微細な親水パターンまたは疎水パターンの作製が可能である。Fig.6-4 に電子線を照射しエッチングした後に、基板に残っているレジスト、つまり Fig.6-3 (3)の状態の AFM 像を示す。このレジストは幅が 100 nm であり、その後、上述の処理を行うことにより 100 nm の親水パターンが作製できる。

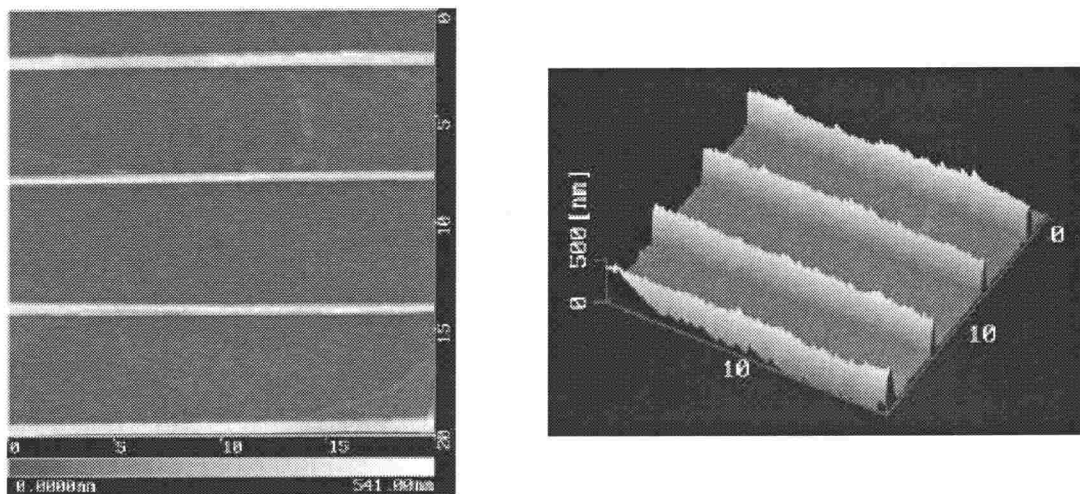


Figure 6-4. AFM images of remained resist on glass substrate after electron beam lithography process. (Size of image: 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ )

## 6-3 実験結果と考察

### 6-3-1 溶液中及び固体状態におけるポリフルオレン誘導体の吸収、発光特性

共役系高分子は、主鎖のコンフォメーションの違いがスペクトル変化となって観測されるため、形成した会合体中における分子のコンフォメーションを発光スペクトル測定により高感度にモニターすることができる。そのためにも、光物理過程を詳細に解明することは必要不可欠である。それはポリ(フルオレン)についても同様であり、これまで発光ダイオードなどへの応用目的から、光物理過程については溶液中および固体状態において詳細に研究が行われている<sup>1</sup>。特に直鎖の側鎖を持つポリ(フルオレン)における研究例は多く、その長さの違いに依存し、固体状態において発光特性の変化なども報告されている<sup>2(b)</sup>。上述したポリ(フルオレン)誘導体 3 種は、それぞれ、主鎖および側鎖が異なる構造を持っているため、分子構造に依存した光物理過程を系統的に調べる事が可能である。そこで、これまでに報告されている結果と比較することにより、ポリ(フルオレン)誘導体 3 種の光物理過程について考察する。

Fig.6-5 にポリ(フルオレン)誘導体 3 種の THF 溶液中および固体状態における吸収、発光スペクトルを示す。まず THF 溶液中における吸収スペクトルについて見てみると、PEHF および PDOF では、ともに 387 nm にピークを持つブロードなスペクトルが観測されているのに対し、PIF においては 410 nm にピークを持ち、PEHF および PDOF と比べるとシャープなスペクトルが観測されていることがわかる。このブロードな吸収スペクトルは、共役系高分子の特徴であり、吸収にかかわる $\pi$ 電子が主鎖に沿って非局在化していることを示している。一方、THF 溶液中の蛍光スペクトルにおいても、PEHF および PDOF では、ともに明確な振動構造が 415 nm および 440 nm に観測されているのに対し、PIF においては、428 nm および 458 nm に振動構造を持つ、長波長シフトした蛍光スペクトルが観測された。Fig.6-5 から、すべてのポリ(フルオレン)において、吸収スペクトルと蛍光スペクトル間に鏡像関係が成り立っていないことがわかる。これは基礎的な解釈から、基底状態と励起状態間では、構造変化が起こっていることを示している。また、これらのポリ(フルオレン)から測定した励起スペクトルにおいて、モニター波長依存はなく、吸収スペクトルと同様であった。

そこで、各ポリ(フルオレン)の分子構造とスペクトルについて考察する。PEHF

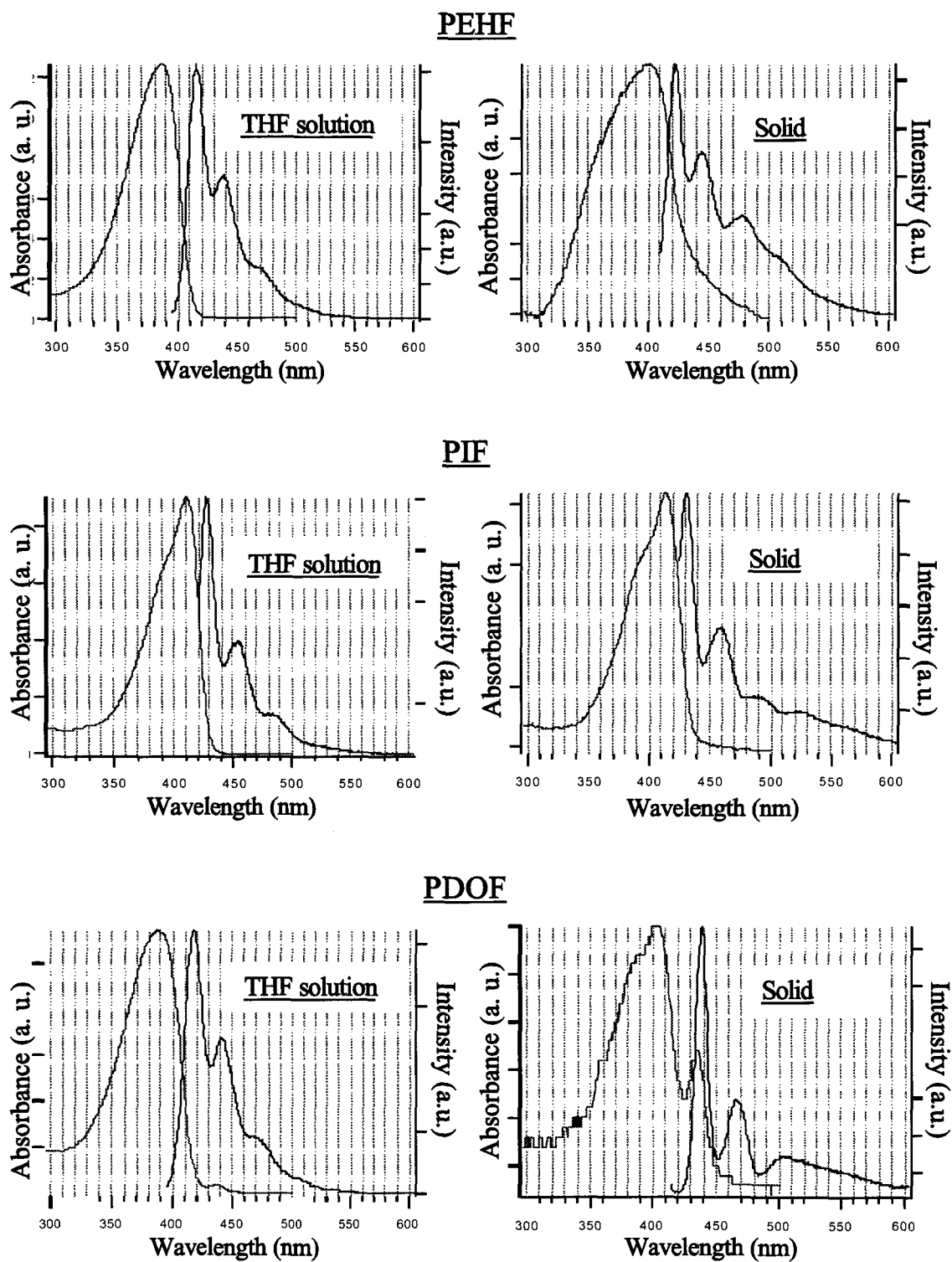


Figure 6-5. Absorption and fluorescence spectra of poly(flourene) derivatives in THF and their cast solid state. These fluorescence spectra were measured by the excitation at the absorption maximum wavelengths.

と **PDOF** では、側鎖、1分子の平均長および末端基が異なっている。しかしながら、観測された吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルは、形状、ピーク波長ともに全く同様であったことから、良溶媒ある **THF** 中で、分子が1分子として存在している場合、側鎖の構造の違い、つまり枝分かれ構造であるか直鎖であるかは、電子状態に影響を与えないと考えることが出来る。また、1分子の平均長については、**PEHF** の重合度 **400** に対し、**PDOF** は **29** であるが、吸収スペクトルのピーク波長に違いが見られなかったことから、共役は数十程度に広がっていると考えられる。この重合度と吸収ピーク波長の関係については、以前、ポリフェニレンエチニレンのオリゴマーを用いた研究が行われている。その結果によると、重合度を大きくするにつれ、吸収ピーク波長の長波長シフトが観測されるが、重合度が **27** 程度から長波長シフトが見られなくなると報告している<sup>5</sup>。この結果と、ポリ(フルオレン)の場合を直接比較することは出来ないが、ポリ(フルオレン)においても、重合度 **29** は **THF** 溶液中において、十分共役していると考えられる。一方で、**PIF** においては吸収および蛍光スペクトルともに他の **2** 種と比べ、長波長シフトしたスペクトルが観測された。これは、1ユニットの構成が他の **2** 種においては側鎖を持ったフルオレンであるが、**PIF** においては、**Fig.6-1** に示したようにフルオレンと比べ、より平面的な構造であるため、共役面は、より広範囲に広がっている。この1ユニットにおける共役面の広がり、高分子として **THF** 溶液中に存在している場合の平均的な共役長の増加に起因することにより、吸収および蛍光スペクトルの長波長シフトが観測されたと考えられる。

次に固体状態における吸収、蛍光スペクトル (**Fig.6-5**)について考察する。枝分かれ構造の側鎖を持つ **PEHF** および **PIF** においては、**THF** 溶液中と比べ、吸収、蛍光スペクトルともに長波長シフトしていることがわかる。これは固体状態になり、共役長が増加したことに起因していると考えられる。一方で、直鎖の側鎖を持つ **PDOH** の場合のみ、吸収スペクトルにおいて、**435 nm** に新しいピークが観測された。このピークは、ワイヤー型 dendrimer の場合についても述べたように、“**aggregate band**”と呼ばれ、分子が基底状態において集合構造を形成したことに起因する<sup>1d, 1j, 6</sup>。つまり、分子が高密度に集合した状態が形成されることにより、1分子として平面化が誘起され共役長が増加するか、またはそれにより分子間での電子的相互作用により観測されると考えられる。**PDOF** の蛍光スペクトルは、他の **2** 種と比べ、より長波長シフトしていることがわかる。これは、

PDOF が集合状態を形成したことで、平面的な構造をとり、共役長が増加したことに起因していると考えられる。また、500 nm 付近にブロードな発光帯が観測されたが、これはエキシマー蛍光の可能性もあると考えられる<sup>1f, 1j, 6</sup>。つまり、集合状態を形成したことでエキシマーを形成できる分子間距離に PDOF 分子が存在していることを示している。

以上の結果から、良溶媒である THF 中においては、主鎖の構造の違いにより、吸収および蛍光スペクトルのピーク波長に若干の違いが観測されたのに対し、キャスト法を用いて作製した固体状態試料においては、側鎖の違いにより明確なスペクトルの変化が観測された。これは、固体状態中における分子の状態に起因している。Aggregate band が観測されなかった PEHF および PIF においても、キャスト法により作製した試料を蛍光顕微鏡により観察すると、分子が集まった構造体の形成は確認できる。しかしながら、これらの集合構造と、aggregate band が観測された PDOF の集合構造では分子の会合状態が異なり、PDOF 分子は平面的で密な構造をとっていると思われる。すなわち、PDOF は側鎖が直鎖であり、Fig.6-6 に示すように、側鎖同士が絡み合うことが可能なため、主鎖同士が平行に配列することで、平面的で密な会合状態を形成すると考えられる。一方、PEHF および PIF は枝分かれ構造の側鎖を持つため、このような構造を形成することが出来ないと思われる。

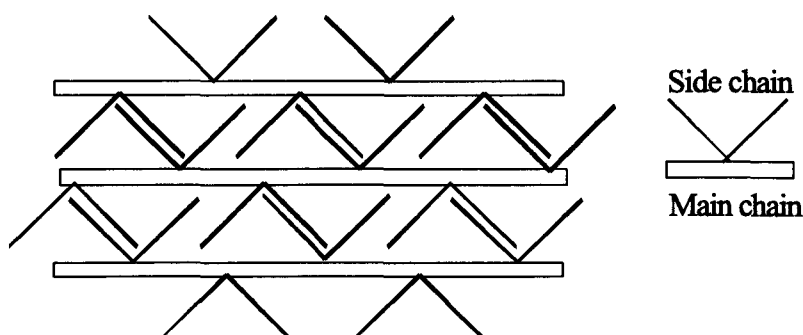


Figure 6-6. A schematic illustration of associated PDPF molecules in the assemblies.

また、PDOF の集合構造についても、すべてが上述した会合状態を形成しているわけではない。このことは、共焦点顕微鏡を用いた顕微分光により、キャス

ト法により作製された石英基板上の集合構造からの蛍光スペクトルを局所的に観測することで明確に示される。**Fig.6-7** に PDOF 集合構造の蛍光像および顕微分光により観測した蛍光スペクトルを示す。顕微分光においては、励起波長は **300 nm** であり、蛍光は約 **1  $\mu\text{m}$**  の空間分解能で検出した。PDOF の蛍光像において、白丸で示した蛍光強度が弱い領域と、黒丸で示した蛍光が高強度に観測さ

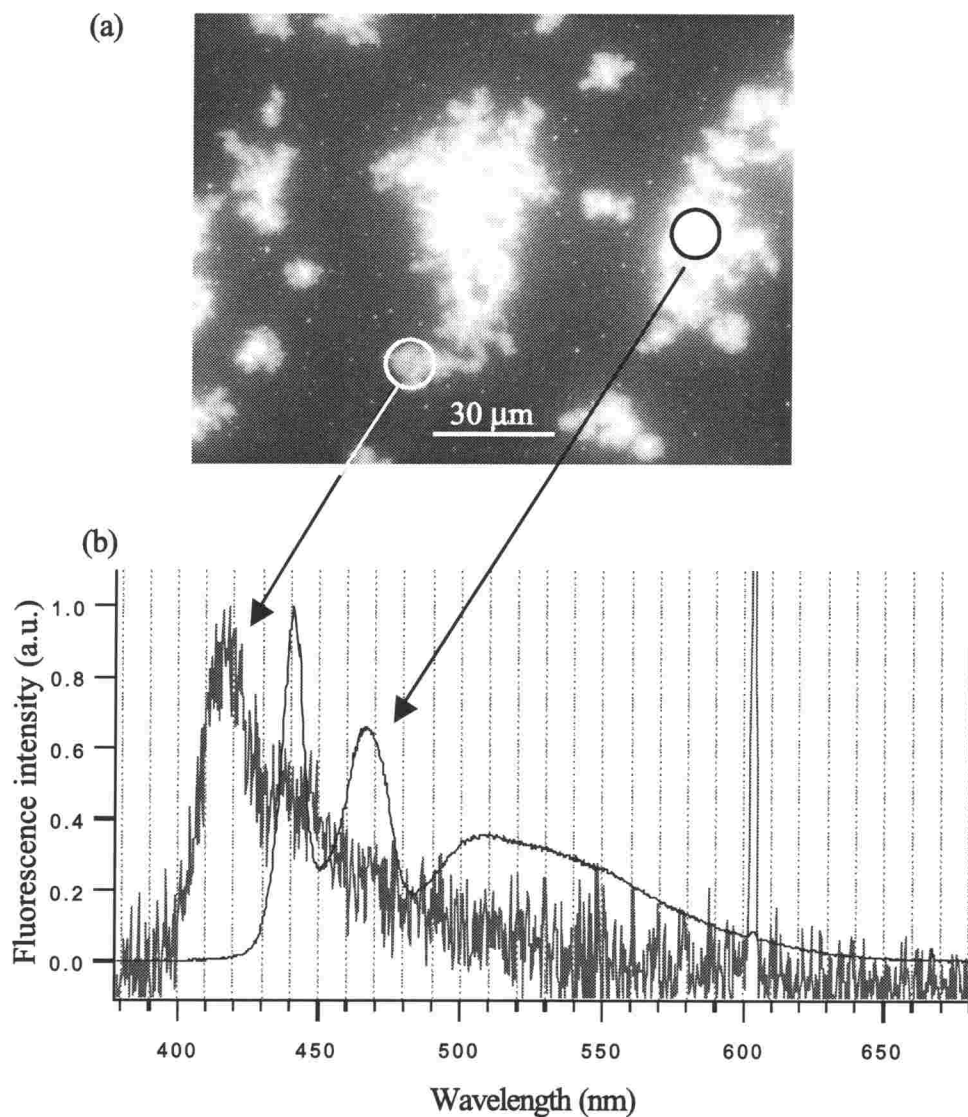


Figure 6-7. (a) Fluorescence image of PDOF assemblies. (b) Fluorescence spectra detected from the assemblies by the use of fluorescence microspectroscopy system.

れる領域が存在する。蛍光が高強度に観測される領域から検出した蛍光スペクトルは、バルクで観測されたスペクトルと同様であり、上述した会合状態を形成していると考えられる。一方で、蛍光強度が弱い領域から検出したスペクトルは、THF 溶液中で観測された蛍光スペクトルと同様であったことから、そのような会合状態は形成されておらず、分子はある程度孤立に存在していると考えられる。バルクの測定では、高強度の蛍光のみが観測されていたが、顕微分光を用い、局所的に観測することにより、このような場所の違い、すなわち会合状態の違いが蛍光スペクトルに反映されていることを確認することが可能であった。

また、興味深いことに、これらポリ(フルオレン)誘導体の会合体に顕微鏡下において、集光した近赤外レーザー光(CW YAG レーザー、波長 1064 nm)を照射すると、ワイヤー型 dendrimer の場合と同様に、ポリ(フルオレン)は励起され、蛍光が観測されることがわかった。観測された PEHF 会合体の蛍光スペクトルを Fig.6-8 に示す。

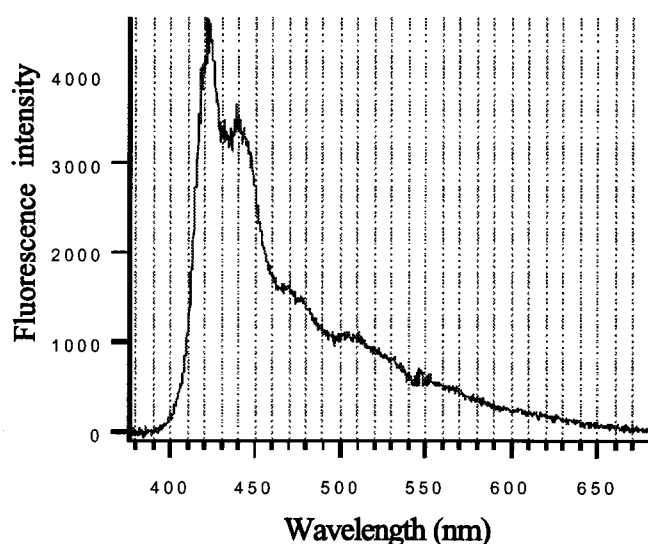


Figure 6-8. Fluorescence spectrum detected from PEHF assembly by excitation with the focused 1064 nm laser beam under microscope.

しかしながら、ポリ(フルオレン)が励起され、蛍光が観測されるには、1064 nm の光子 3 個分のエネルギー、すなわち 355 nm 以上のエネルギーが必要であるこ



とから、この蛍光はポリ(フルオレン)が同時に3個以上の光子を吸収したことによると考えられる。そこで1064 nm レーザー光強度に対する蛍光強度の変化を観測した。多光子( $n$ 光子)吸収による蛍光強度は Eq.6-1 で与えられる。

$$F(\nu) \propto N_0 \phi_e \omega_{0e}^{(n)}(\nu) I^n(\nu) \quad \text{Eq.6-1}$$

ここで、 $N_0$  は分子濃度、 $\phi_e$  は発光量子収率、 $\omega_{0e}^{(n)}(\nu)$  は  $n$  光子遷移確率、 $I(\nu)$  は入射レーザー光強度である。つまり、 $n$  光子吸収の場合、観測される蛍光強度はレーザー光強度の  $n$  乗に比例する。Fig.6-9 にレーザー光強度に対する蛍光強度の変化(a)およびその log-log プロット(b)を示す。1064 nm レーザー光強度は顕微鏡の外部で、400, 800, 1200, 1600, 2000 mW である。

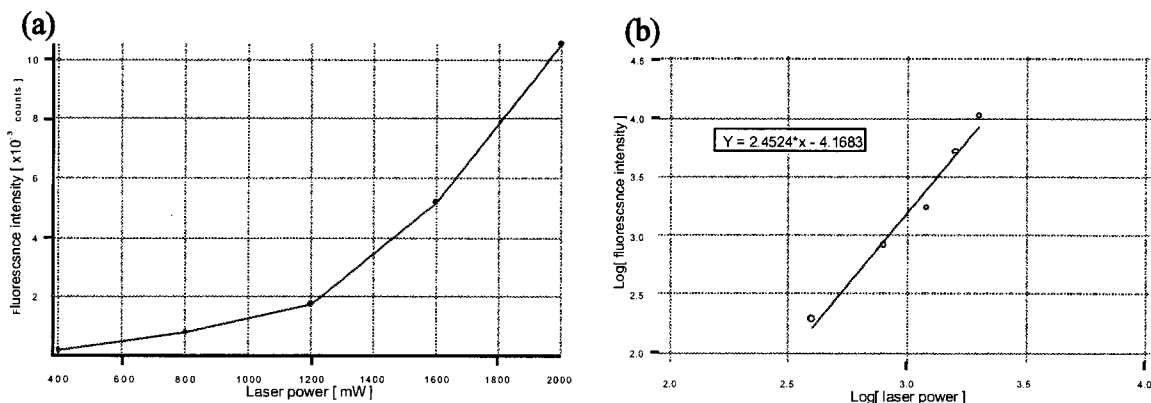


Figure 6-9. (a) Fluorescence intensity as a function of the 1064 nm laser one. (b) Its log-log plot, whose slope was determined to be 2.4.

Fig.6-9(b)の log-log プロットにおいて、フィッティングにより得られた直線の傾きは2.4であった。また数回測定を行った結果においても、傾きは2以上3以下であった。このことから、ポリ(フルオレン)分子は、1064 nm の光子を同時に3光子吸収したことにより励起状態が生成し蛍光を発している、つまり直接3光子励起された結果であると考えられる。また、プロットから、観測された蛍光強度は、正確にレーザー光強度の3乗には比例していなかった。これは、Eq.6-1

中における $\phi_e$ が測定中に変化したことに起因する。その原因として、測定中にPEHF分子が退色してしまったこと、または、集光したレーザー光を照射しているため、集合構造中において励起状態が高密度に生成したことにより1重項-1重項消滅が誘起され、励起状態が消滅したことが考えられる。

一般的に、多光子吸収は高輝度なパルスレーザー光照射時に顕著な現象であるが、このポリ(フルオレン)分子においては、顕微鏡下において、集光したCWレーザー光照射により多光子吸収による蛍光が観測された。また、この集光したCW1064 nmレーザー光は光圧を発生させるために用いるレーザーであり、レイリー近似より、1064 nmにおける吸収が大きいと、散乱断面積が大きくなるために、勾配力よりも散乱力が効率よく分子に働いてしまい、集光位置に分子を集めることが困難になる。しかしながら、3光子吸収の遷移確率は非常に小さいため、あまり影響はないと考えられる。

### 6-3-2 キャスト法により形成した会合体の蛍光顕微鏡観察

ここでは、キャスト法により形成したポリ(フルオレン)誘導体3種の会合体についての蛍光顕微鏡観察およびAFM観察について述べる。集光した近赤外レーザー光照射により特異的な会合体形成を試みる前に、キャスト法により自然に乾燥させることで形成される会合体について詳細に議論しておくことは必要不可欠である。また、基板の親水疎水パターンおよびテフロンラビングにより会合体のパターン化も行った。

Fig.6-10に、2種類の濃度で形成したPEHFの会合体の蛍光像を示す。濃度27 mg/Lにおいては、興味深い糸状会合体が形成された。しかしながら、濃度を10倍の270 mg/Lにすると、このような糸状会合体は形成されず塊状の会合体が形成された。また、溶媒であるTHFは水を含む傾向があるが、高湿度な環境下で溶液を調整した場合や、会合体の形成を行った場合には、糸状会合体は形成されず高濃度の時と同様に塊状の会合体が形成された。このような糸状会合体は、同濃度のPIFおよびPDOFを用いても形成可能であった。Fig.6-11にそれらを用いて形成した糸状会合体の蛍光像を示す。すなわち3種のポリ(フルオレン)すべてにおいて、分子構造には関係なく、キャスト法にこのような糸状会合体が形成された。

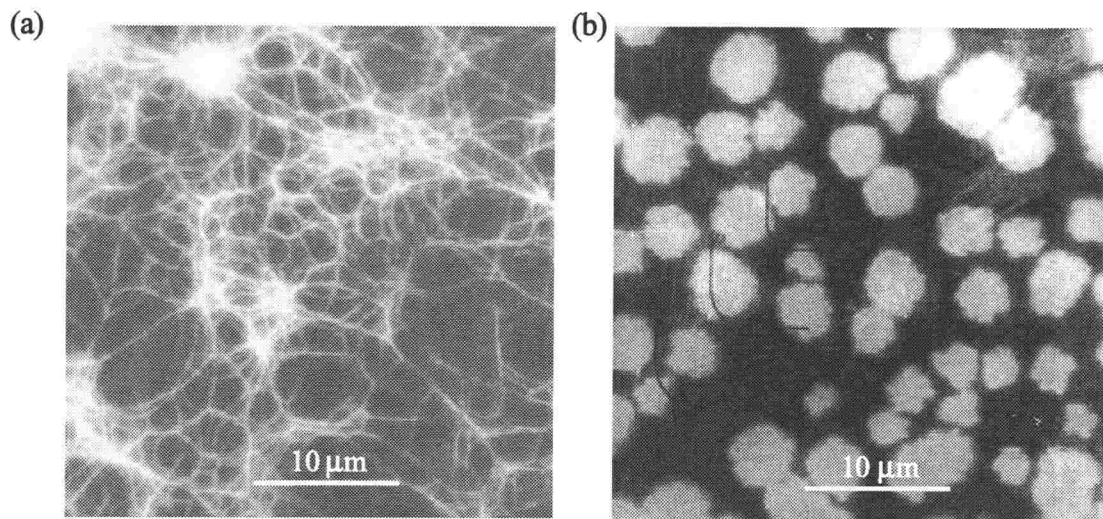


Figure. 6-10. Fluorescence images of PEHF assemblies formed by casting its solution. Concentration ; (a) 27 mg/L and (b) 270 mg/L.

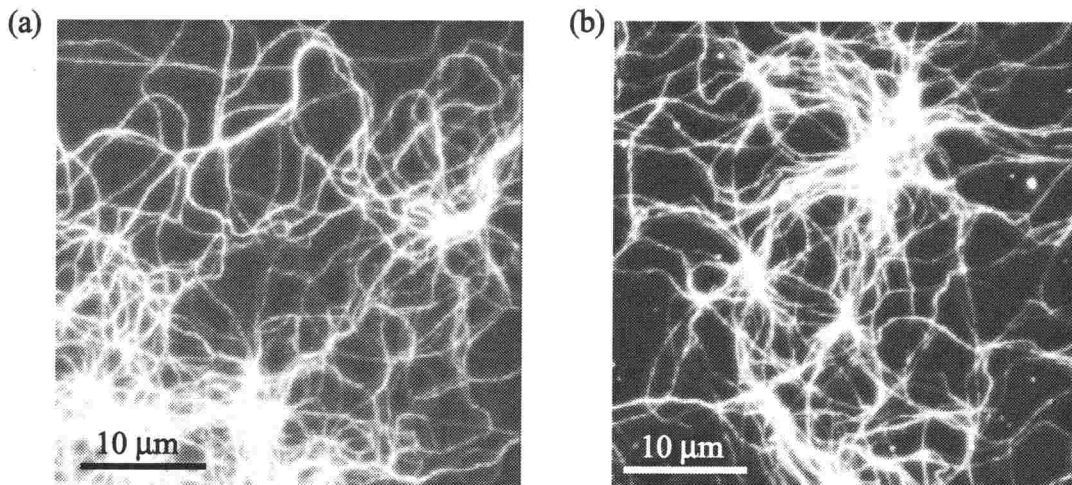


Figure.6-11. Fluorescence images of ribbon-like assemblies of PIF (a) and PDOF (b).

そこで、この糸状会合体中における分子の配向状態を議論するために、偏光励起による蛍光像観察を行った。ポリ(フルオレン)などの共役系高分子は、その

主鎖方向に $\pi$ 電子が非局在化しているため、主鎖方向の遷移双極子モーメントを持ち、励起光や蛍光の偏光依存性(異方性)を強く示す。つまり、直線偏光の光で励起した場合、主鎖の方向と励起光の偏光方向が一致したときに分子は効率よく励起され、蛍光強度は高強度に観測される。また、蛍光も分子間エネルギー移動等がない限り主鎖方向の偏光を持っている。そこで、本実験においては Fig.6-12 に示す 2 つの方法により、糸状会合体中の分子の配向状態を調べた。(a) においては高圧水銀ランプを励起光源として用いており、対物レンズの下に置いた偏光子により直線偏光にした後に、会合体に照射した。また偏光面は、偏光子を回転させることにより任意の偏光方向に調整した。この(a)の光学系においては、装置の都合上、会合体からの蛍光もまた同じ偏光子を通して検出してしまう。この光学系では、吸収または蛍光の異方性を独立して観測することはでき

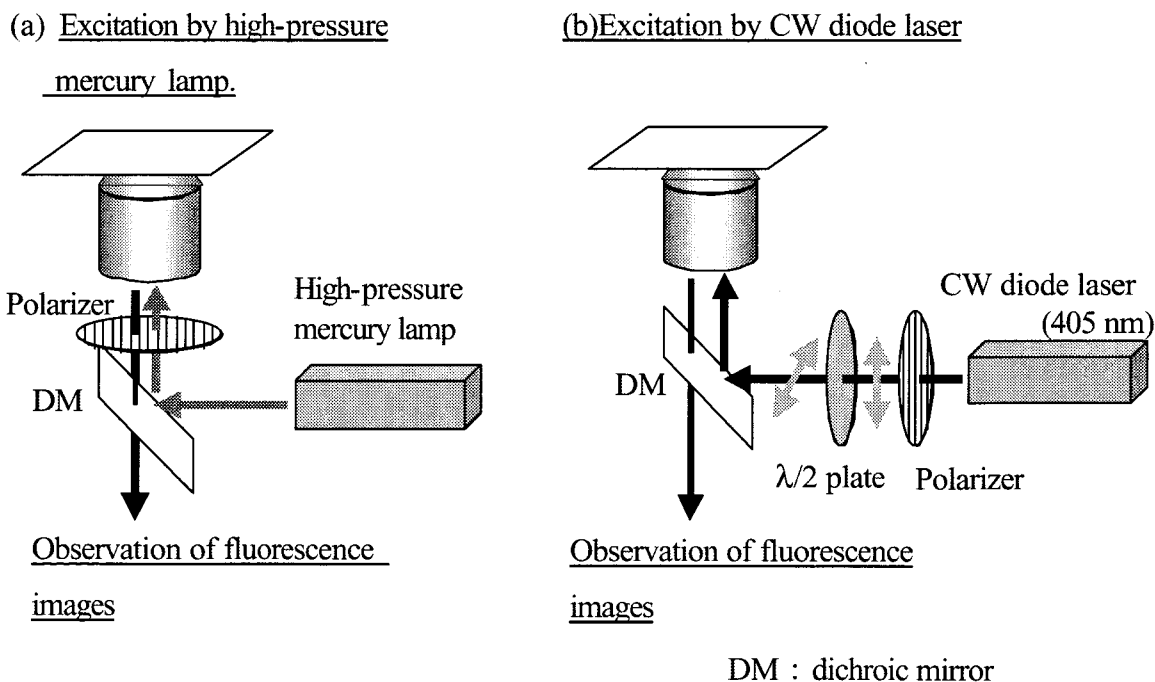


Figure 6-12. Experimental setup of polarized light excitation.

ないが、励起光の偏光方向と会合体からの蛍光の偏光方向が一致している場合には問題はない。(b) においては、吸収の異方性のみを観測するために、検出

側に偏光子は置いていない。励起光源には CW 半導体レーザー(405 nm)を用い、レーザー光を偏光子に通すことで完全な直線偏光とした後に、 $\lambda/2$  板により、そのままの偏光方向を保つか、または  $90^\circ$  回転させ、会合体に照射した。また(a)、(b)どちらの光学系においても、ダイクロイックミラーを用いている。ダイクロイックミラーは誘電多層膜であり、p 偏光と s 偏光の場合では反射率および透過率が多少異なることが予想される。そこで、まず偏光方向に対する反射率の違いを確認するために、(b)の光学系において、ランダムな偏光の蛍光が観測される固体試料(実験では蛍光色素)を用い、レーザー光の偏光面を回転させながら蛍光強度の変化を観測した。その結果、反射率の違いによる蛍光強度変化はほとんど観測されなかった。一方で、透過率の違いは、糸状会合体の観察において多少観測されたが、本実験においては蛍光強度比の比較ではなく、蛍光が観測される場所の違いを観測しているために、議論にあまり影響はない。また(a)、(b)どちらの光学系を用いた場合でも同様の結果が得られた。

Fig.6-13 に、(a)の光学系により観察された PEHF 糸状会合体の蛍光像を示す。図に示した蛍光像は基板上の全く同じ場所を観察したものであるが、(a)、(b)においては、偏光子の方向と糸状会合体の長軸の方向が一致した糸状会合体からの蛍光のみ観察されていることがわかる。この結果は、糸状会合体中において、PEHF 分子は糸の長軸に沿って配向していることを示している。また、他のポリ(フルオレン)、PIF、PDOF の糸状会合体中においても、分子は同様の配向方向を形成していることがわかった。偏光励起により観察した、それら糸状会合体の蛍光像を Fig.6-14 に示す。

これまでに、このような糸状会合体の形成は、ポリ(フェニレンエチニレン)誘導体<sup>7</sup>やそのブロック共重合体<sup>8</sup>およびポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン)<sup>9</sup>において観察されている。ポリ(フェニレンエチニレン)の糸状会合体については、AFM や透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた形状の観察により、糸状会合体中の分子の配向が議論されている。その結果、糸の幅は、用いた高分子の1分子の長さに相当するか、またはその整数倍であったことから、糸状会合体の分子は、糸の長軸方向と直交方向にラメラ構造を形成し、配向していると結論している<sup>7-9</sup>。またポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン)の糸状会合体についても、NSOM を用いた偏光実験から、糸状会合体中の分子は、同様な配向状態であると結論している<sup>2</sup>。しかしながら、本実験で形成された糸状会合体中の分子の配向状態は、これらの報告とは逆に、糸の長軸と平行に配向していた。

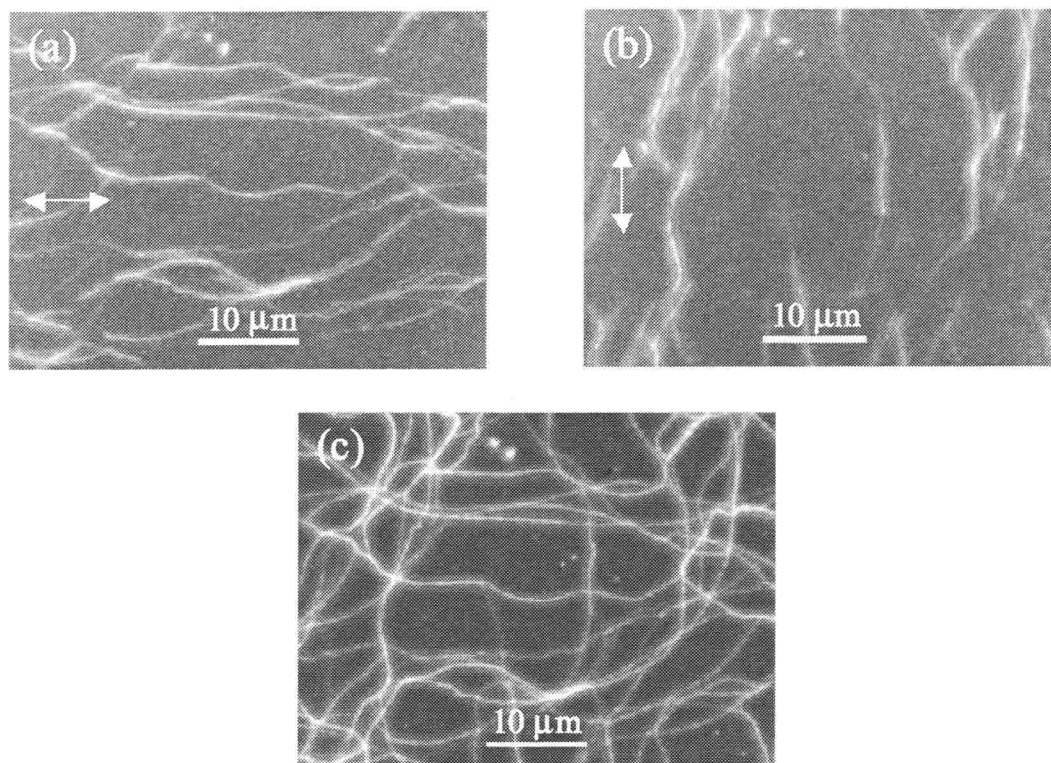


Figure 6-13. Fluorescence images of PEHF ribbon-like assemblies by polarized light excitation. White arrows show the direction of polarizer in images (a) and (b). Image (c) was observed with no polarizer at the same position.

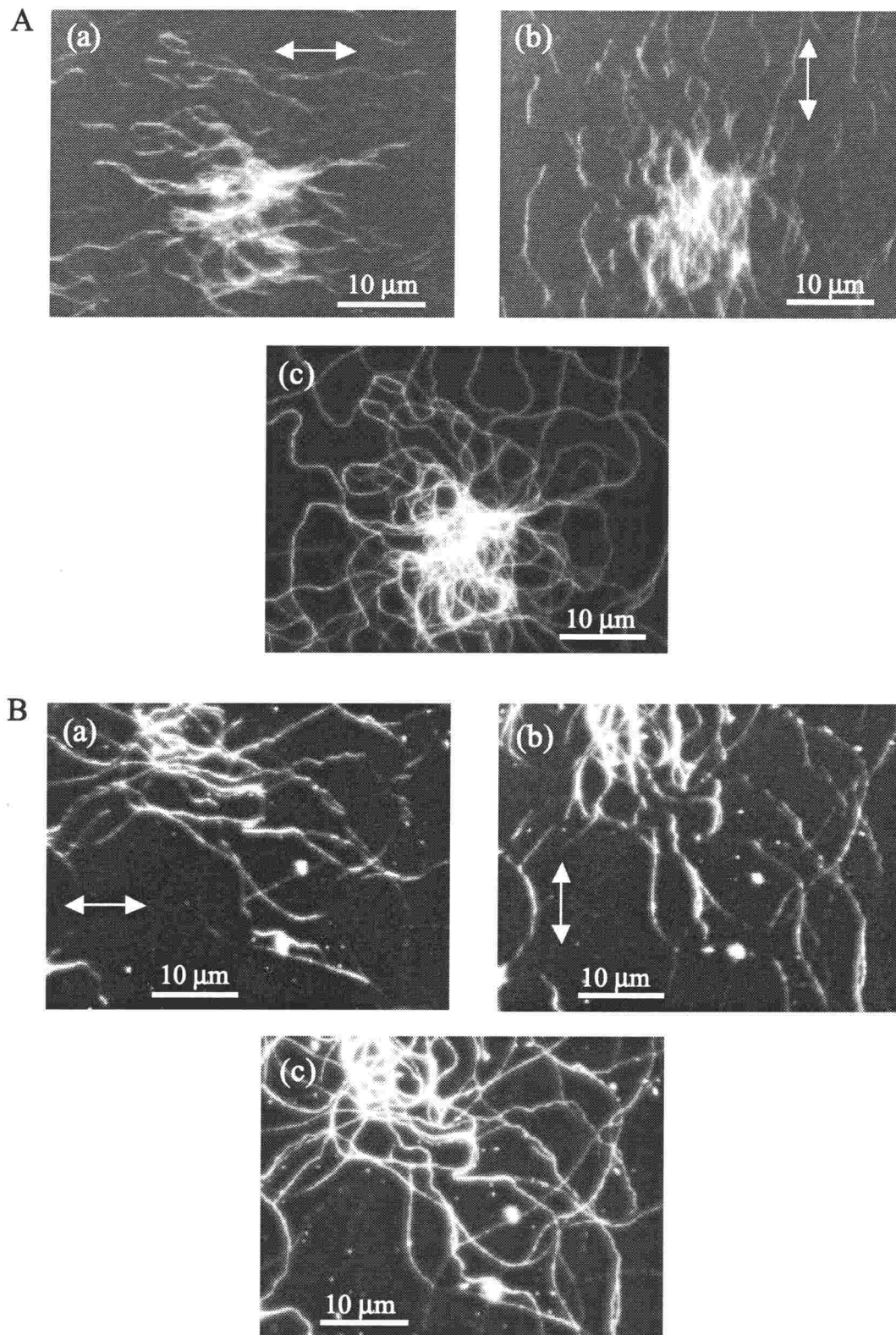


Figure 6-14. Fluorescence images of ribbon-like assemblies of PIF (A) and PDOF (B). White arrows show the direction of polarizer in images (a) and (b). Image (c) was observed with no polarizer at the same position.

次に、AFMにより糸状会合体の観察を行った。観察された PEHF 糸状会合体の AFM 像を Fig.6-15 に示す。また AFM 観察から求めた PEHF 糸状会合体の幅および高さの分布を Fig.6-16 に示す。Fig.6-16 から、PEHF 糸状会合体の幅は、約 150 nm を中心に、約 60 nm から約 300 nm と幅広い分布を持っていることがわかる。一方、高さにおいては、10 nm 以下の会合体が多く形成されていた。この PEHF 1 分子は 330 nm 程度の長さであり、AFM で観測された糸状会合体の幅よりも長いことから、糸状会合体中において、分子は糸の長軸方向と平行に配向していることを示している。

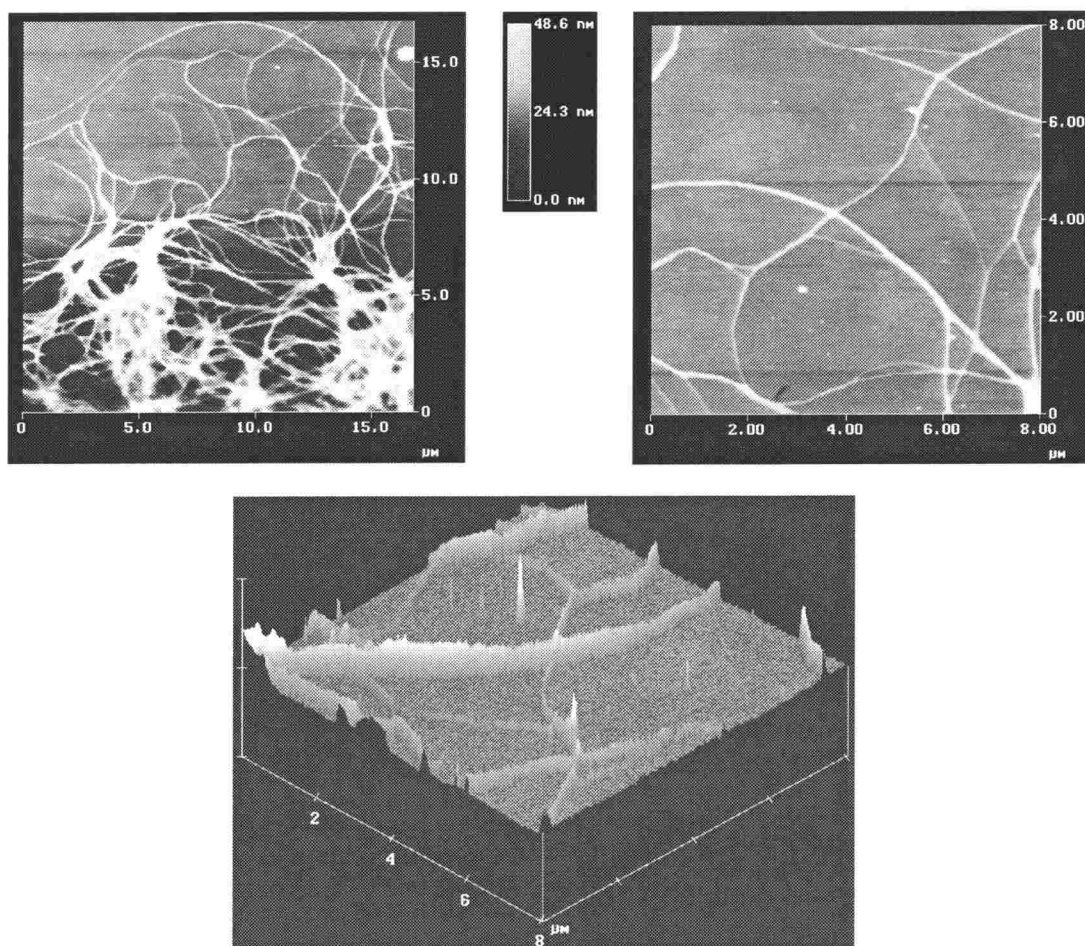


Figure 6-15. AFM images of PEHF ribbon-like assemblies.



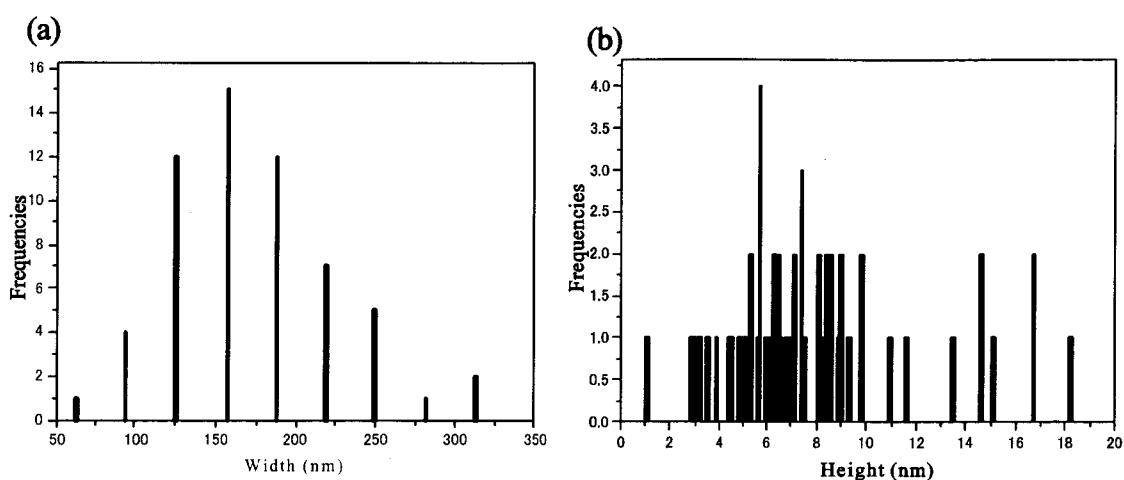


Figure 6-16. Distribution of width and height of PEHF ribbon-like assemblies.

以上、本実験で示したポリ(フルオレン)誘導体3種の糸状会合体中における分子の配向方向は、これまでに報告されているポリ(フェニレンエチニレン)誘導体やポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン)の糸状会合体中とは逆であった。この違いの理由の1つとして考えられるのが、1分子の長さの違いである。本実験で用いたポリ(フルオレン)誘導体の長さは、330、70、30 nm程度であるのに対し、これまで報告されているものは、10~20 nm程度と短い構造を持っている。これら共役系高分子の糸状会合体中において、分子は互いの $\pi$ 共役平面同士を向かい合わせることで、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより自己組織化的に安定な構造を形成していると考えられる。Fig.6-17に糸状会合体中における分子配向状態のイメージ図を示す。1分子の長さが短い場合、Fig.6-17(a)のように、分子同士が完全にスタックすることができるため、結果として糸状会合体の長軸に対し直行方向に分子が配向した構造が形成される。一方、1分子が長い場合は、分子同士が完全にスタックすることはできず、(b)のような交互にスタックした構造を形成する。これにより、結果として糸の長軸方向の分子が配向した会合体が形成されることが考えられる。また、Fig.6-17においては、構造を2次元で描写したが、実際の糸状会合体中においては、これらの構造が3次元で形成されている。ポリ(フェニレンエチニレン)誘導体やポリ(9,9-ジヘキシルフルオレン)の糸状会合体中においては、(a)の構造が2層重なった構造を形成していると報告している<sup>7-9</sup>。一方、本実験で

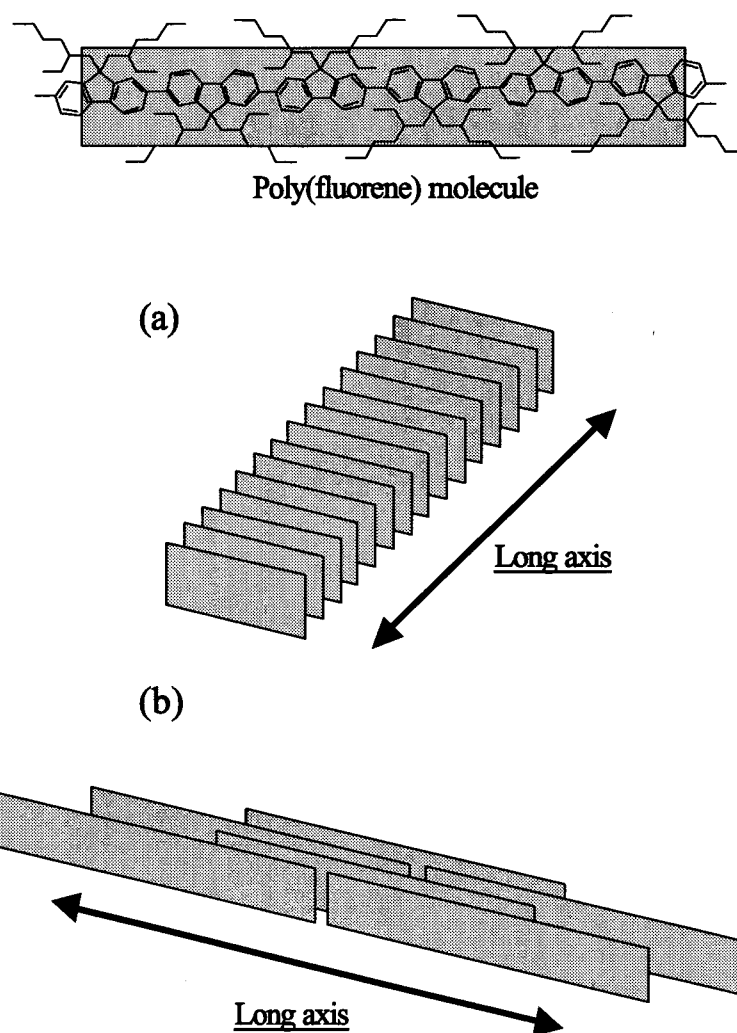


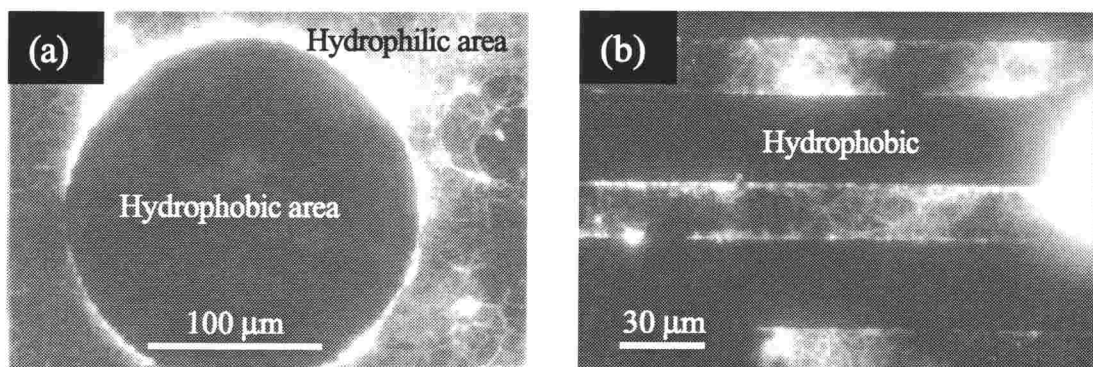
Figure 6-17. Orientation of poly(fluorene) molecules in the ribbon-like assemblies. (a) Ribbon-like assembly in which molecules orient orthogonal to its long axis. (b) Molecules orient parallel to its long axis.

形成された糸状会合体中においても、(b)の構造が3次元に重なった会合体、つまりネマチック液晶のような構造を形成していると考えられる。

この糸状会合体をガラス基板の親水疎水パターンおよびテフロンラビングによりパターン化することを試みた。まず基板の親水疎水パターンを用いた場合について示す。シラン化にはトリクロロ(1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクチル)シ

ランを用いた。上述のように、フォトリソグラフィーおよび電子線リソグラフィーを用いて作製した親水疎水パターン基板の上に、PEHFのTHF溶液をキャストし、乾燥させることで形成された糸状会合体の蛍光像をFig.6-18に示す。Aはフォトリソグラフィーを用いて作製した親水疎水パターンであるが、糸状会合体は親水性の部分にのみ形成されていることがわかる。PEHFは疎水性の分子であるが、溶媒として用いたTHFは親水性であるために、PEHF溶液は親水部分のみに広がることによって、溶媒蒸発後には親水部分のみにPEHFの糸状会合

**A. Pattern formation by photolithography**



**B. Pattern formation by electron beam lithography**

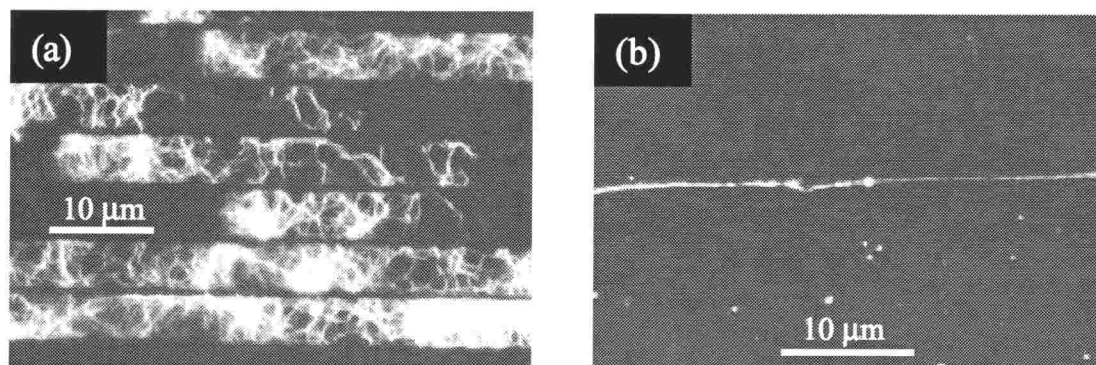


Figure 6-18. Fluorescence images of patterned ribbon-like assemblies of PEHF formed by the use of hydrophilic-hydrophobic patterned glass substrates. A(a) 200 μm sized hydrophobic dot pattern. A(b) 20 μm sized hydrophilic line pattern. B(a) 500 nm sized hydrophobic line pattern. B(b) 100 nm sized hydrophilic line pattern.

体が形成される。**B**は電子線リソグラフィーを用いて作製したパターンであるが、**Fig.6-18 B(a)**においても、**500 nm**の疎水性部分には会合体が形成されていない事がわかる。**(b)**は**100 nm**の親水性ラインパターンであるが、そのパターンに沿って、1本の糸状会合体がまっすぐに形成されている様子が観察された。

次にテフロンラビングによるパターン化について示す。テフロンラビングは、ガラス基板をホットプレート上で約**300 °C**に加熱し、テフロン板を一方方向に擦りつけることにより作製した<sup>10</sup>。この基板の上に**PEHF**の**THF**溶液をキャストすることで会合体のパターン化を試みた。乾燥後に観察した基板の偏光励起による蛍光像を**Fig.6-19**に示す。図から、テフロンを擦りつけた方向と同方向に偏光した光により励起した場合**(a)**は、蛍光が観測されているのに対し、直交方向の光で励起した場合には、蛍光が全く観測されなかった。この結果は、分子がラビング方向に配向していることを示している。

そこで**AFM**により、基板上的テフロンに対する分子会合体の配向状態を観察した。得られた**AFM**像を**Fig.6-20**に示す。**AFM**像において、ラビング方向に直線状に伸びた構造物が観測された。高さは断面図**(c)**から、すべてが約**20 nm ~ 30nm**の高さであった。これらはラビングにより、ガラス基板上に形成された

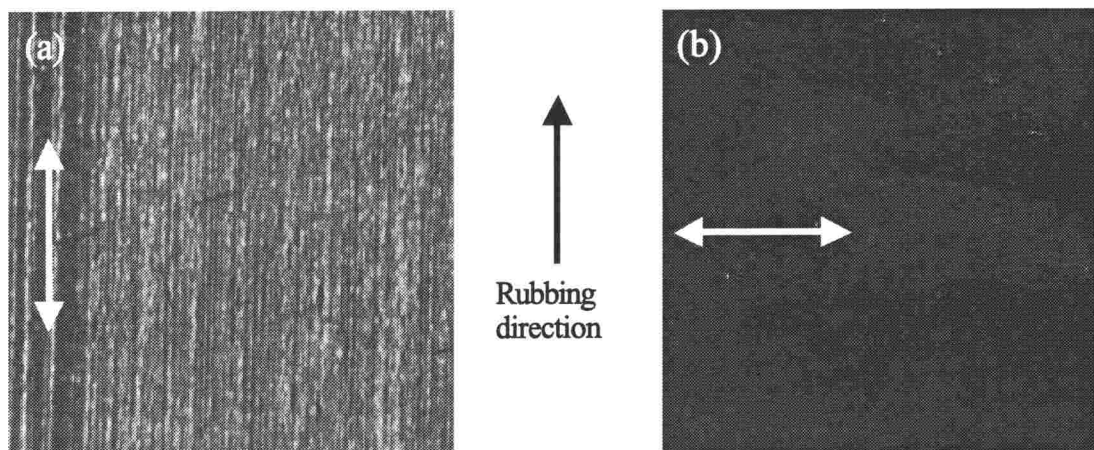


Figure 6-19. Fluorescence images of PEHF assemblies by polarized light excitation on Teflon rubbing glass substrates. White arrows show the direction of polarization in these images.

テフロン構造である。また**(b)**において、テフロン線状構造間に、**PEHF** 会合体はほとんど存在してないことから、**PEHF** 分子はテフロン構造に吸着しており、テフロン線状構造に沿って配向していると考えられる。

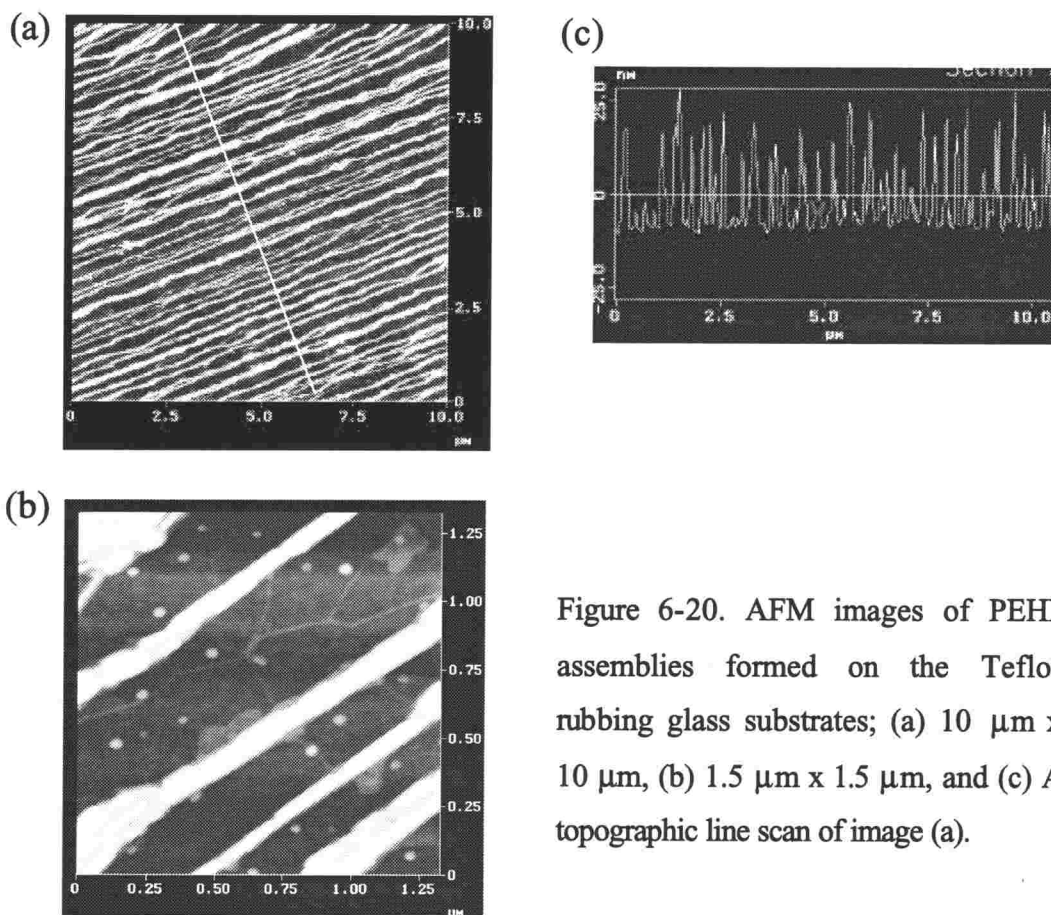


Figure 6-20. AFM images of PEHF assemblies formed on the Teflon rubbing glass substrates; (a) 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$ , (b) 1.5  $\mu\text{m}$  x 1.5  $\mu\text{m}$ , and (c) A topographic line scan of image (a).

以上のように、ポリ(フルオレン)誘導体 3 種の THF 溶液をガラス基板上にキャストするで、糸状会合体が形成されることを示した。この糸状会合体中において、分子は、これまで報告されている例とは逆に、糸の直軸方向に配向していることを見出した。また、基板の親水疎水パターンおよびテフロンラビングを用いることで、糸状会合体が形成される場所および糸状会合体の配向方向を制御することが可能であることを示した。

### 6-3-3 光圧による糸状会合体の形成

本章において、これまでにポリフルオレン誘導体3種の光物理過程について述べ、続いてキャスト法、つまり自然乾燥による自己組織化的な糸状会合体の形成および会合体中の分子の配向状態について述べてきた。ここでは、本来の目的である、キャスト溶液の溶媒蒸発過程における集光した近赤外レーザー光照射に基づく光圧による特異な会合体形成について述べる。

試料は **PEHF** を用い、キャスト法の場合と同じ濃度 **27 mg/L** に調整した。溶媒は **THF** を用いた。この **THF** 溶液をガラス基板上にキャストし、第2章 **Fig.2-6** に示した実験装置を用い、会合体形成を試みた。ガラス基板上にキャストした **THF** 溶液は、溶媒の蒸発とともに次第に高濃度となる。そして、ある濃度に達すると、溶液中の **PEHF** 分子は会合体を形成し、析出を始める。集光した近赤外レーザー光照射による会合体形成は、会合体を形成し始める過程から行った。溶液を基板上にキャストしてから、この過程までの時間は約 **30** 分であった。

この過程において、集光した近赤外レーザー光により形成される糸状会合体の蛍光像を **Fig.6-21** に示す。近赤外光のレーザーパワーは、集光位置で約 **20 mW** である。また励起光は **405 nm** 発振の **CW** レーザーである。これらの蛍光像は、レーザー光の集光位置から会合体が形成されている過程である。各蛍光像において、白丸は近赤外レーザー光の集光位置を示しており、時間は蛍光像(a)からの経過時間である。キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、キャスト溶液中に集光した近赤外レーザー光を照射し続けると、集光位置において形成された会合体が徐々に長くなり、**PEHF** の糸状会合体が形成されていく様子がわかる。この糸状会合体の形成は溶液中の対流に起因していると考えられる。実験条件は溶媒蒸発過程であるので、キャスト溶液中にはベナール対流やマランゴニ対流と呼ばれる対流があり、集光位置で形成された会合体は、その対流により流されるが、集光位置からは連続的に会合体の形成が誘起されているため、結果として糸状会合体が形成される。この対流の流速は **Fig.6-21** に示した場合で、約 **50  $\mu\text{m/s}$**  であった。つまりこの流速で糸状会合体が形成されている。これまでの実験において、約 **60** 秒間にわたる形成過程の継続が観測された。このことから、約 **3 mm** 程度の糸状会合体が形成可能である。また液膜の厚さは、**He-Ne** レーザーの界面における後方散乱から、約 **10~15  $\mu\text{m}$**  程度と観測された。液膜の厚さに

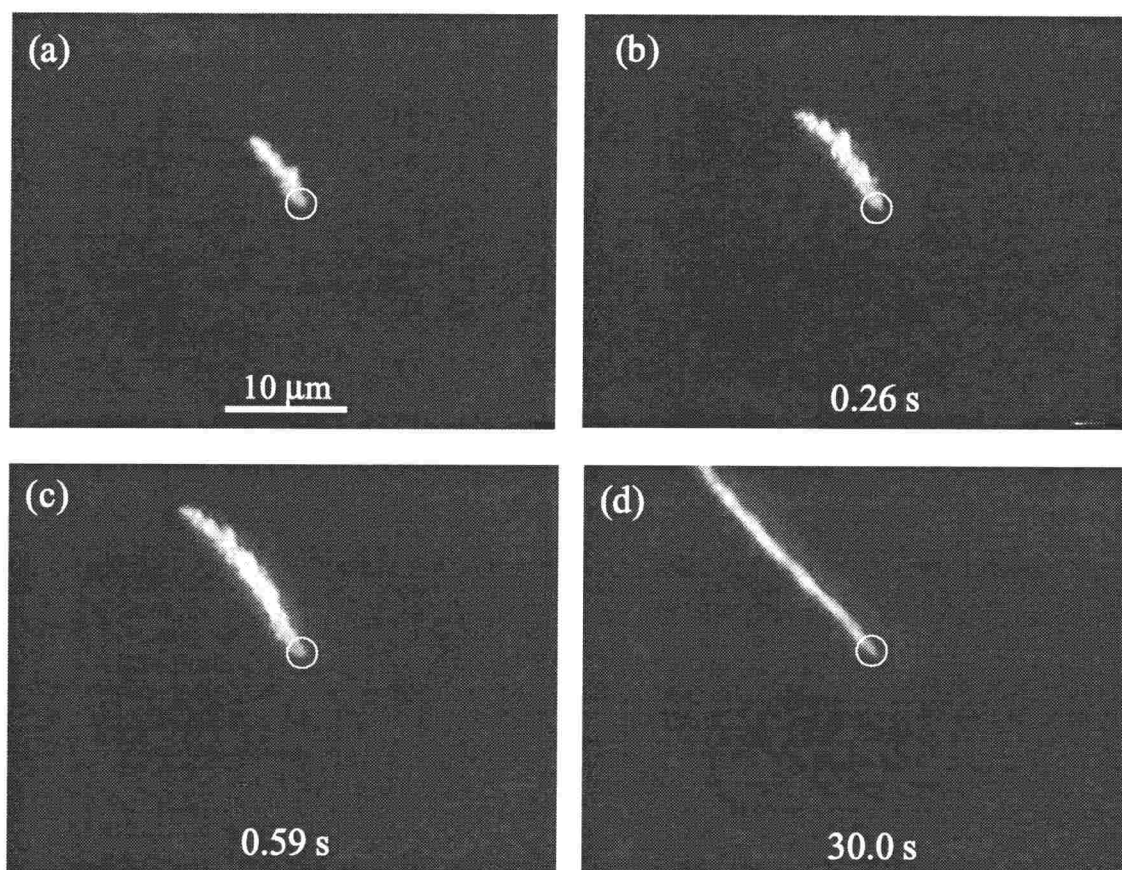


Figure 6-21. Fluorescence images of the assembly formation processes by a focused near-infrared laser beam. CW laser at 405 nm was used as an excitation light source. The times from observation of image (a) are shown below in each image, and white circles show the focused spot position of near-infrared laser beam.

対する集光位置の依存性はなく、どこに集光した場合でも糸状会合体は形成可能であった。

そこで、この糸状会合体中における分子の配向状態を調べるために、溶媒が完全に蒸発し、糸状会合体が基板上に固定された後に、Fig.6-12の光学系により偏光励起依存性を観察した。観測された蛍光像を Fig.6-22 に示す。これらの蛍光像は Fig.6-12(a)の光学系を用いて観察した像であるが、(b)の光学系を用いた場合も結果は同様であった。Fig.6-22 において、糸状会合体に沿って存在する塊が観測されているが、これらは形成した糸状会合体を基板に固定化するために、溶媒を蒸発させる過程で形成した PEHF 会合体である。図から、糸状会合体の

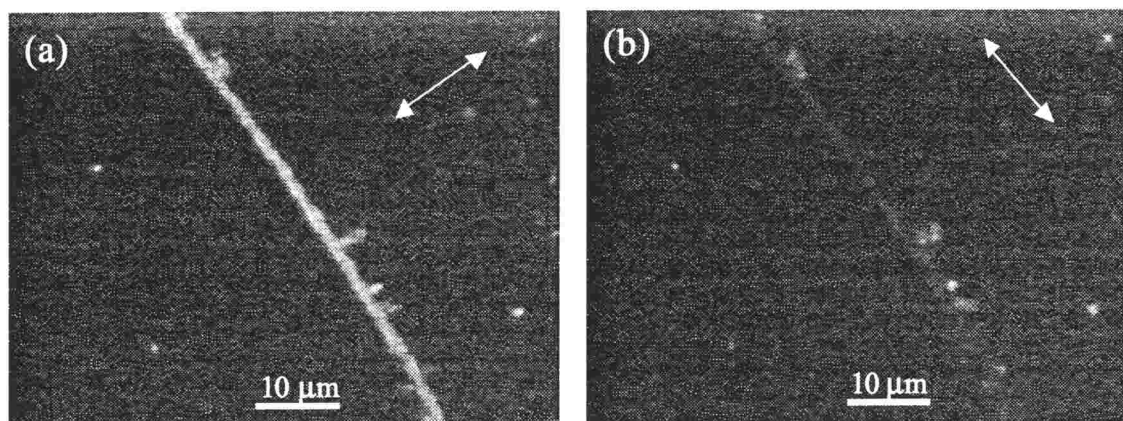


Figure 6-22. Fluorescence anisotropy images of ribbon-like assembly formed by the focused near-infrared laser beam. These images were observed after the cast solution was dried completely, and the ribbon-like assembly was fixed on the glass substrate. White arrows in each image show direction of linearly polarized excitation light and polarizer.

長軸方向に対し、直行方向の偏光の励起光を用いた場合に蛍光が高強度に観測されていることがわかる。この結果は、集光した近赤外レーザー光照射により形成された糸状会合体中において、分子は糸の長軸に対し、直行方向に配向していることを示しており、キャスト法を用いて形成された糸状会合体の場合とは全く逆であった。しかしながら、この分子の配向方向は、近赤外レーザー光の偏光方向とは無関係であった。

また、この糸状会合体の幅および長さは、次のパラメーターにより制御可能である。(1)近赤外レーザー光強度、(2)溶液の濃度、(3)対流の流速。(1)のレーザー光強度については、溶液の濃度および対流の流速が一定であるとすれば、より高強度のレーザーパワーを用いた時のほうが幅の広い糸状会合体を形成することができる。本実験においては、レーザー高強度を外部で 100、200、300 mW つまり集光位置ではそれぞれ 10、20、30 mW の場合において糸状会合体の形成を行った。また高強度のレーザー光を用いることで、溶液が比較的低濃度な場合においても会合体の形成が可能である。例えば、100 mW では会合体が形成されない濃度においても、レーザー光強度を 200 mW にすることで形成可能であり、幅 1  $\mu\text{m}$  以下の糸状会合体が形成された。(2)の濃度については、当然ながら高濃度の時間領域において、幅が広い糸状会合体が形成可能である。基板上に



キャストした溶液濃度の時間変化について述べると、溶媒が蒸発するにつれ濃度は高くなっていくが、ある濃度に達し、会合体の析出が始まると溶液中の濃度は時間とともに減少する。同じ強度の近赤外レーザー光を用いた場合、低濃度時に形成した糸状会合体は、高濃度時に形成した会合体と比べ、粗密な構造になっていると思われる。また高濃度時においては、糸状会合体の形成は 60 秒にわたり観測されたが、低濃度時においては、そのような長い糸状会合体は形成されず、とぎれとぎれの構造になってしまう。(3)の対流の流速について、流速は基板上の場所に依存して異なっている。流速が速い領域においては、遅い

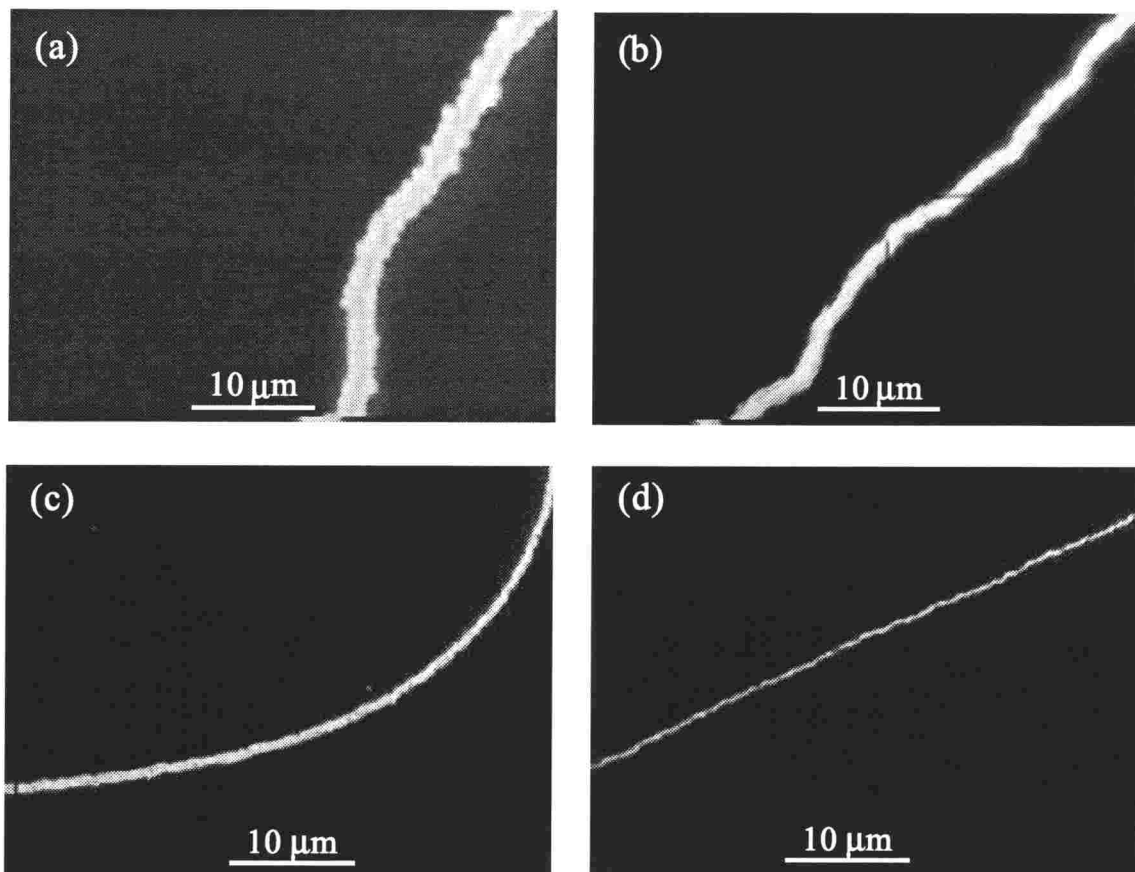


Figure 6-23. Fluorescence images of the ribbon-like assemblies of various width, suspending in the cast solution, which are formed by the constant laser power at different concentration and with almost the same convection rate. (a) At the highest concentration, and (d) at the lowest concentration.

領域の場合と比べ、幅の細い糸状会合体が形成可能である。しかしながら、あまり速すぎると形成は不可能であると考えられる。以上のパラメーターより、糸状会合体の幅および長さを制御することができる。

そこで Fig.6-23 に異なる濃度で形成した糸状会合体の蛍光像を示す。これらはレーザー光強度を一定とし(外部で 200 mW)、対流の流速がほぼ同じ領域で形成した会合体である。またこれらの糸状会合体は、THF 溶液中に浮遊している時の蛍光像である。Fig.6-23 において、(a)から(d)の順に溶液は低濃度になっており、濃度を変えることで、このように異なる幅を持つ糸状会合体の形成が可能であった。基板上に固定した後の AFM による観察から、これまで幅が約 350 nm ~ 2.5  $\mu\text{m}$ 、高さが約 50 nm ~ 90 nm の糸状会合体の形成が可能であった。異なる幅を持つ糸状会合体の AFM 像を Fig.6-24 に示す。

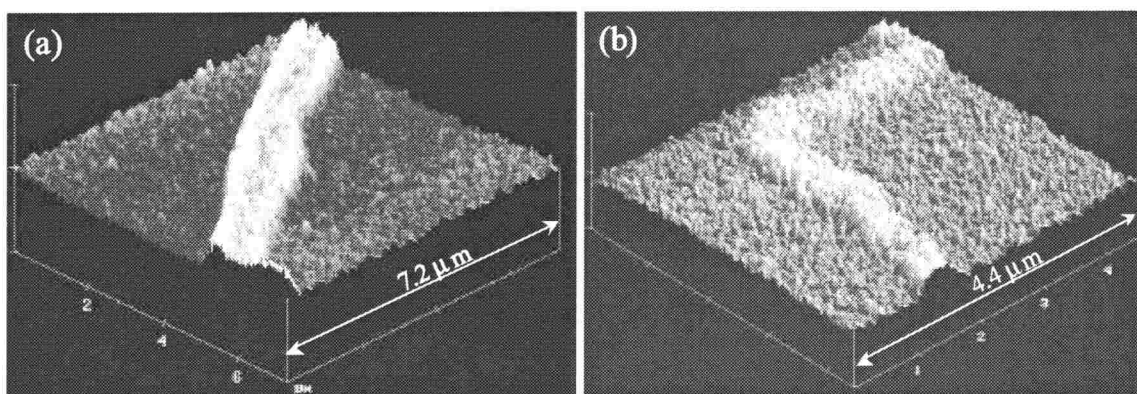


Figure 6-24. Tapping-mode AFM images of two ribbon-like assemblies of different width, which were formed by the same laser power at different concentration. The width is about (a) 1.6  $\mu\text{m}$  and (b) 450 nm. In these images, fine unevennesses in the substrate and the structure result from instrumental noise.

像(a)の糸状会合体においては、糸の中心部分が、エッジ部分に比べて低くなっていることがわかる。一方で、細い糸状会合体においては、中心部分は低くないことがわかる。(a)のような中央部分がへこんだ構造は比較的幅が広い糸状会合体において観察された。またこの構造に起因した興味深い現象が観察されたので以下に述べる。

集光した近赤外レーザー光により形成した糸状会合体は、レーザー光照射を止めると対流により流されていくため、会合体の蛍光像を見ながら、ステージを動かし、基板上に固定化されるまでの過程を観察している。その固定されるまでの過程において、蛍光像をモニターするために高強度の水銀ランプで励起すると糸状会合体が分裂する現象が観察された。また、その分裂も、糸状会合体の形状に依存し、異なった様子が観察された。**Fig.6-25** に異なる3種類の分裂パターンを示す。ここに示した図の時間スケールはどれも約数十秒以内の過程である。**Fig.6-25A** に示したのは、高濃度領域において形成された比較的幅の広い糸状会合体である。このような幅の広い会合体では時間とともに二つに分裂する現象が観察された。つまり、**Fig.6-24(a)**に示したように、比較的幅が広く、中央部分が低くなった構造を持つ糸状会合体においては、高強度の高圧水銀ランプを照射することにより、その中央の低い部分を境界線として分裂が起こっていると考えられる。しかしながら、**AFM**の観察のために固体基板上に固定した糸状会合体においては、糸の分裂は起こっていないが、これは水銀ランプの強度を分裂が誘起される強度の約**0.8%**まで下げ、固定化される過程をモニターしたためである。また、分裂後の糸状会合体中における分子の配向状態は、分裂前と同様に、糸の長軸に対し直交方向に配向していた。一方で、**Fig.6-25B**に示した幅の細い糸状会合体、つまり**Fig.6-24(b)**のように中央部分が低くない糸状会合体においては、二つに分裂する現象は見られず、細かくちぎれる分裂が観察された。さらに、低濃度時に形成された粗密な構造をとっている糸状会合体においては、**Fig.6-25C**に示すように、**Fig.6-25A、B**とは異なる分裂が観察された。

#### 6-3-4 近赤外レーザー光の偏光方向に配向した会合体の形成

キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を溶液中に照射すると、糸状会合体が形成されることについて述べてきた。この糸状会合体の形成には溶液中に存在する対流により、集光位置で形成された会合体が流されることに起因している。ここでは、対流が弱い場合に形成される会合体について述べる。

**Fig.6-26**に、形成された会合体の蛍光像を示す。対流が弱い場所で形成した場合、糸状会合体は形成されず、図のような形状の会合体が形成された。

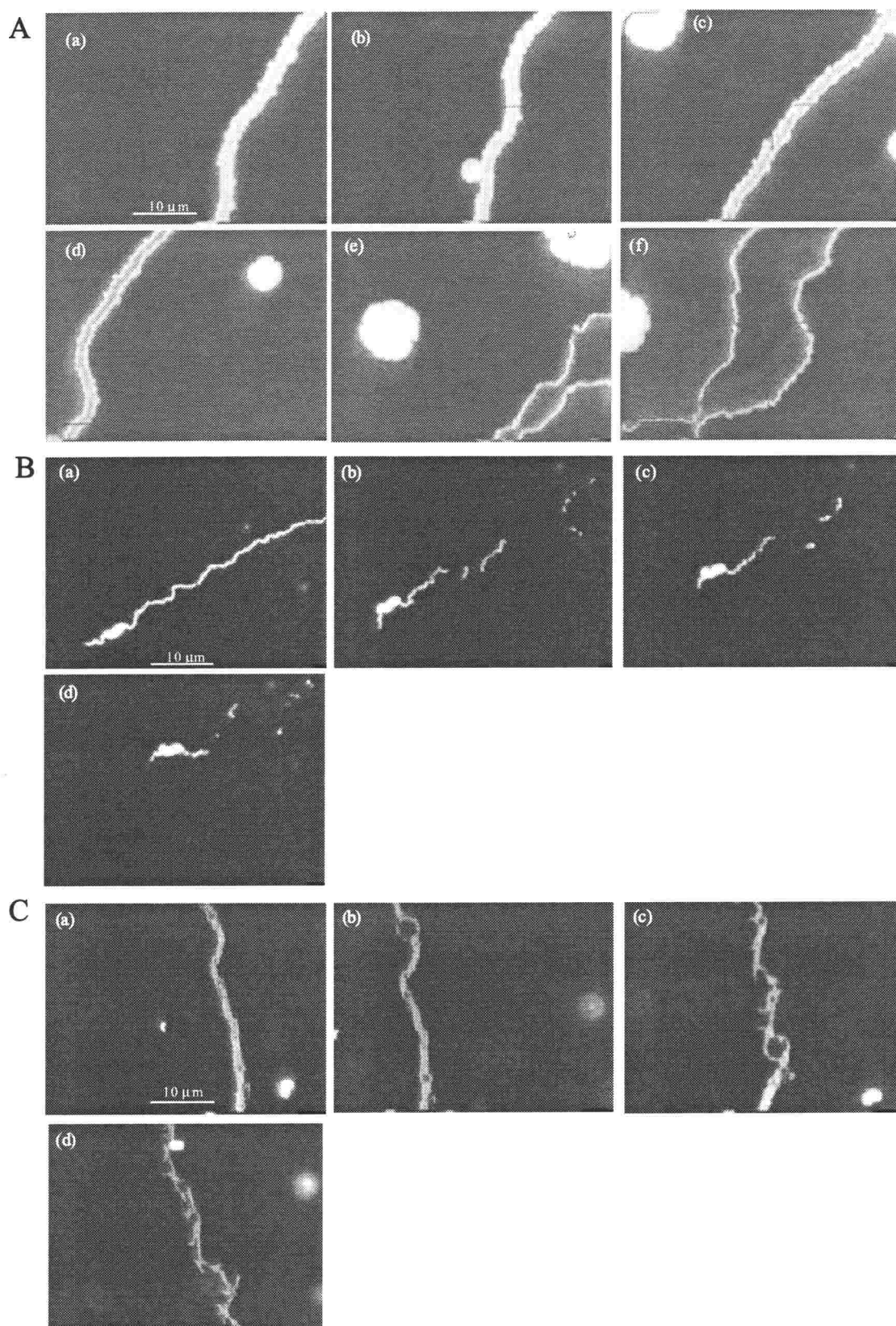


Figure 6-25. Three kinds of division processes of ribbon-like assemblies by the irradiation of high-pressure mercury lamp.

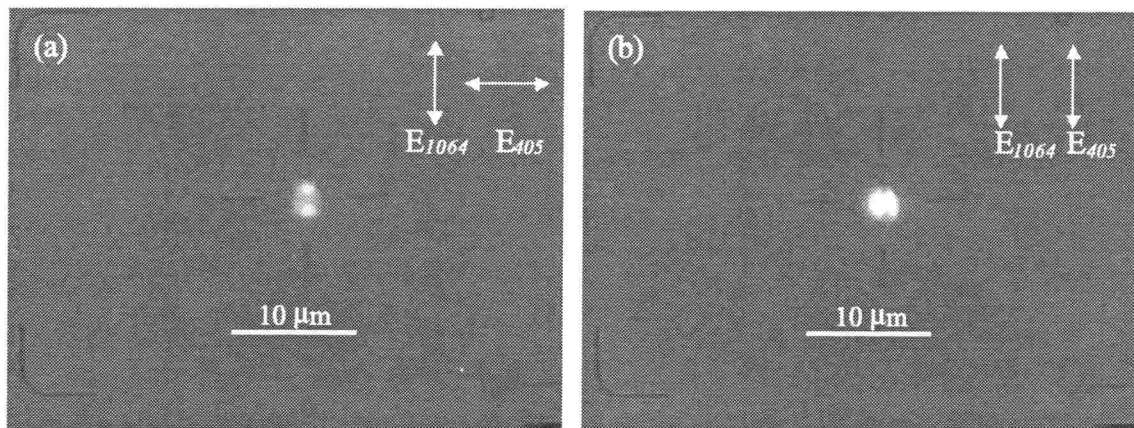


Figure 6-26. Fluorescence images of assembly formed at low convection area. White arrows show the direction of polarization,  $E_{1064}$  and  $E_{405}$  correspond to polarization direction of near-infrared laser beam for formation of assembly and CW diode laser for excitation, respectively.

近赤外レーザー光強度は、糸状会合体形成の場合と同様に、外部で **200 mW** である。この会合体においては、近赤外レーザー光の強度が最も強い中心部の分子の配向方向は、近赤外レーザー光の偏光方向と一致している。**Fig.6-26** に示した蛍光像は、**Fig.6-12 (b)**の光学系を用いて観測した偏光励起によるものであり、**(a)**、**(b)**は同一会合体の蛍光像である。図から励起光と近赤外レーザー光の偏光方向が一致している**(b)**においては、近赤外レーザー光集光位置中央部の蛍光は高強度であるのに対し、励起光を  $90^\circ$  回転して観測した**(a)**においては、中心部分の蛍光強度は低く、上下方向が高強度である。つまり、蛍光を発する位置が逆になっていることがわかる。**Fig.6-26** においては、励起光を回転させ、蛍光強度を観測したが、会合体を形成した後に近赤外レーザー光の偏光方向を回転すると、それに伴い会合体の回転が観測された。また、ここに示した会合体では、上下位置が近赤外レーザー光の偏光方向と一致していないが、上下のみではなく左右も一致しない会合体の形成も観察された。これら会合体中での分子の配向は、ポリ(フルオレン)分子がレーザー光の電場に応答して配向していると思われるが、顕微鏡下で偏光実験においては以下の点を考慮しなければならない。

対物レンズのような **NA(開口数)**の大きなレンズを用いて直線偏光のレーザー光を集光した場合、集光位置における電場強度はきれいな円形にはならず、

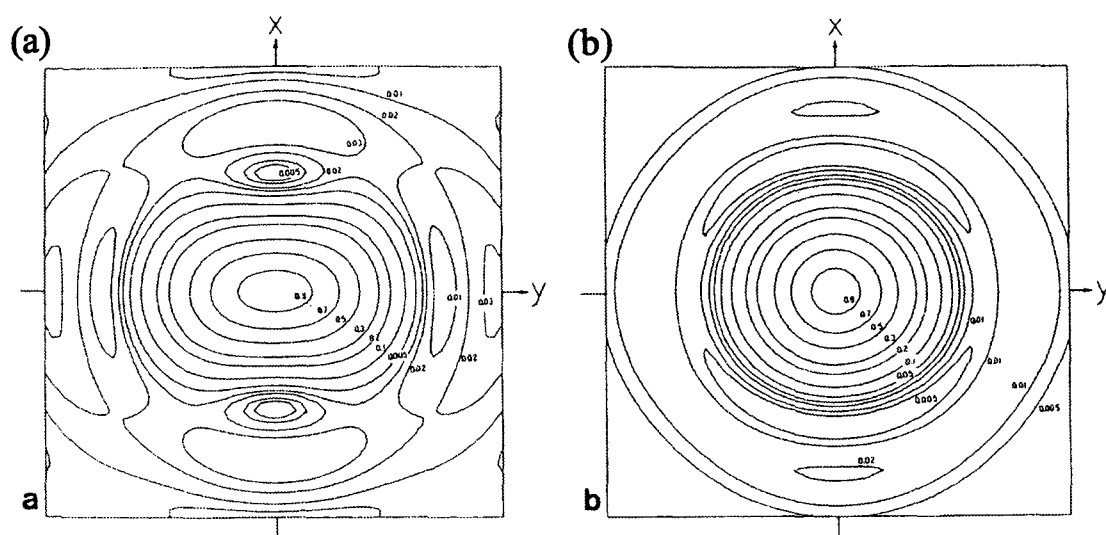


Figure 6-27. Distribution of electric field strength at the focal point. In this case, light is polarized along y axis. (a)  $NA = 0.999$  and (b)  $NA = 0.37$ . The scales are  $\pm \lambda/NA$  at both vertical axis and abscissa.

「新しい光学顕微鏡 第一巻 レーザー顕微鏡の理論と実際」藤田哲也、河田 聡、学際企画

レーザー光の偏光方向に伸びた楕円形になることが報告されている<sup>11</sup>。報告されている集光位置での電場強度分布図を Fig.6-27 に示す。この図は y 軸方向に偏光したレーザー光を集光した場合を仮定して集光位置での強度分布をプロットしたものである。図から NA が 0.37 の (b) と比べ、NA が 0.999 と大きい (a) においては、レーザー光の電場強度分布が偏光方向に伸びた形状をしていることがわかる。この偏光方向への歪みは大きい NA のレンズを用いるほど顕著に現れると考えられ、NA が 1.35 の対物レンズを用いた本実験においては、さらに偏光方向に伸びた強度分布が形成されていると予想される。そのため、集光位置に形成された会合体中の分子の配向を議論する場合、配向に起因する相互作用として、偏光の電場または電場強度分布による勾配力の両方を考慮しなくてはならない。すなわち、次の 2 つが考えられる。ポリ(フルオレン)分子は主鎖方向に分極しているため、(1)レーザー光の電場に応答して配向する。(2)電場強度の分布から発生する勾配力(光圧)により配向する。上述のように電場強度は偏光方向に分布を持っているため、その方向へと勾配力が働き、分子は配向することが予想される。しかしながら、これらは偏光したレーザー光を集光することにより

誘起されるため、実験的に区別して考察するのは非常に困難である。例えば円偏光のレーザー光を照射しても、電場による影響(1)は取り除かれるが、集光位置での電場強度分布は Fig.6-27(b)のように円形になるため、Fig.6-27(a)の場合とは異なってしまう。

以上のことから、分子に働く力を明確に区別することはできないが、偏光した近赤外レーザー光を照射することにより、Fig.6-26 に示した会合体のように、集光位置の中央部分においては、必ず近赤外レーザー光の偏光方向と分子の配向方向は一致している会合体が形成可能であることを示した。

### 6-3-5 分子会合体形成メカニズムの解明

上述のように、キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を溶液中に照射すると、対流の流速に依存して、PEHF の糸状会合体および円形の会合体が形成されることについて述べてきた。ここでは、それら PEHF 会合体の形成メカニズムについて議論する。

集光した近赤外光照射に起因する会合体形成には、主に次の 2 つの理由が考えられる。(1)集光レーザー光照射による光圧。(2)近赤外照射による光熱効果。まず(1)の光圧についてだが、キャスト溶液中に存在する PEHF 分子は、近赤外レーザー光の波長(1064 nm)と比べ十分に小さいために、レーザー光を照射した時に働く光圧について考える場合、レイリー近似を用いることができる。レイリーの散乱理論から、分子を集光位置へと引きつける光圧は、分子の屈折率が媒質の屈折率に比べて高い場合に働く。本実験で用いたポリフルオレンなどの共役系高分子は高い屈折率を持っており、溶媒である THF の屈折率(20°Cで 1.41)と比べ高いと考えられる。そのため、PEHF 分子は、光圧により集光位置へと引きつけられ、会合体が形成されると考えられる。

(2)の光熱効果については、第 5 章で述べたように溶媒が近赤外レーザー光を吸収し、局所的な温度上昇が誘起されることで会合体が形成される可能性がある。その熱による会合体形成の可能性の 1 つは、熱的相転移である。もし、PEHF が H<sub>2</sub>O 中のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)の場合<sup>12</sup>と同様に、近赤外レーザー照射に伴う局所的な温度上昇により、コイル構造からグロービ

セル構造への相転移が誘起されれば、集光位置において会合体が形成されることになる。そこで、用いた **PEHF** の熱的相転移の有無を確かめるために実験を行った。実験は **1 cm** セルにキャスト溶液と同じ濃度の溶液を入れ、セラミックヒーターにより溶液の温度を上昇させながら同期スペクトル観測した。温度範囲は **20 ~ 60 °C** で行った。この温度範囲において熱的相転移が誘起され、会合体が形成されれば、その会合体によって入射光が散乱されるため、同期スペクトルに変化が観測されると考えられる。ワイヤー型デンドリマーにおいては、**THF** 溶液中に水を添加することにより集合構造が形成され、吸収スペクトルに散乱の効果が観測された。(Fig.5-7) しかしながら、この温度範囲において、同期スペクトルに変化は観測されなかったことから、**PEHF** はこの温度範囲においては、熱的相転移を示さないと考えられる。

温度上昇による会合体形成のもう1つの可能性は、溶媒である **THF** の蒸発である。近赤外レーザー照射に伴い、集光位置において **THF** が蒸発すれば **PEHF** は析出するために会合体が形成されると考えられる。しかしながら、近赤外レーザー光が **THF** により吸収されたとし、Eq.5-1 により見積もられる値は、用いたレーザー光パワー（外部で **200 mW**、集光位置に置いては **20 mW**）では、わずかに **0.14 K** であった。この温度上昇では、溶媒蒸発過程ではあるが、**THF** の蒸発を誘起するのは困難であると考えられる。以上のことから、会合体の形成は光圧(勾配力)により **PEHF** 分子が集光位置に集められた結果であると結論する。

この結論は Fig.6-26 に示した、対流が弱い場合における会合体の形成が示唆している。形成された会合体は近赤外レーザーを照射し続ける限り集光位置に留まっていたことから光圧が働いていることを示しており、また分子の配向方向が近赤外レーザー光の偏光方向と一致していることから、分子がレーザー光の電場または勾配力を感じていることが明らかである。光圧により会合体を形成し、その後その会合体を集光位置に留めておくことが可能か不可能か、つまり、対流と光圧の比較により、糸状会合体(Fig.6-21)、または Fig.6-26 ような会合体の形成が決定される。しかしながら、糸状会合体中における分子の配向方向は、近赤外レーザー光の偏光方向とは関係なく、常に糸の長軸に対し直交方向に配向していた。この結果は、レーザー光の集光位置から離れた直後の会合体の形状に基づき、熱力学的に安定化したことに起因すると考えられる。すなわち、光圧により集光位置に集められるということは、分子はレーザー光の電場を感じていることを意味し、その偏光方向に依存した配向状態を形成することで、レ



レーザー照射条件という定常状態においては安定に存在するが、集光位置から離れ、糸状会合体が形成された場合には安定でないため、熱力学的に安定な構造に再配向すると考えられる。それ故に、レーザー光を照射し続けた定常状態においては、**Fig.6-26**のように、偏光方向と分子の配向方向は一致している。

また、光圧により形成した糸状会合体中における分子の配向方向は、キャスト法により形成された自己組織化的な糸状会合体中の配向方向と逆であった。この結果は、形成される糸状会合体の幅と密接に関係していると思われる。光圧により形成された糸状会合体の幅は、キャスト法による場合と比べ、広く **350 ~ 2.5  $\mu\text{m}$**  であった。上述したように、キャスト法に糸状会合体の形成は分子が自己組織的に会合し、糸の長軸方向に沿って、ネマチック液晶的な構造を形成していると考えられる。一方で、光圧により強制的に **1.5  $\mu\text{m}$**  程度の集光範囲に集められた分子は、集光位置においてすでに 1 分子の長さよりも幅の広い会合体を形成しているため、集光位置から出た後に再配向する際、糸の長軸に対し直交方向に配向することにより安定化していると考えられる。すなわち、光圧により、1 分子の長さよりも幅の狭い会合体が形成された場合には、キャスト法の場合と同様に配向すると思われる。

光圧により形成された比較的幅が広い糸状会合体において観察された光圧水銀ランプ照射による分裂(**Fig.6-25**)は、この分子の配向状態と密接に関係していると考えられることもできる。**Fig.6-28** に模式図を示す。すなわち、糸状会合体が形成された時は、分子は糸の長軸に対し直交方向に配向し、**(a)**のようにネマチックな構造を形成していると考えられる。この会合体を高圧水銀ランプ照射により励起すると、その無輻射過程のため熱が発生することにより、会合体中の分子が再配向し、**(b)**のような構造を形成しすることで境界線から糸状会合体の分裂が誘起されることができると考えられる。**Fig.6-28** においては、2 次元で示してあるが実際は 3 次元構造をとっており、また**(b)**においても幅は 2 分子以上になっている可能性もある。この分裂メカニズムでは、糸状会合体形成直後は中央部分が低い構造を形成しておらず、**AFM** 観測の結果(**Fig.6-24**)と矛盾するが、**AFM** 観測のために基板上に固定された会合体においても、固定されるまでの過程を弱いながらも光圧水銀ランプ照射により、蛍光像を観察していたことから、分裂には至らないが、中央部分が低くなった構造を形成したと考える。

糸状会合体の分裂について、その他の可能性として無輻射過程の熱による溶解度の上昇が考えられる。分裂する糸状会合体は形成された段階で、すでに中央

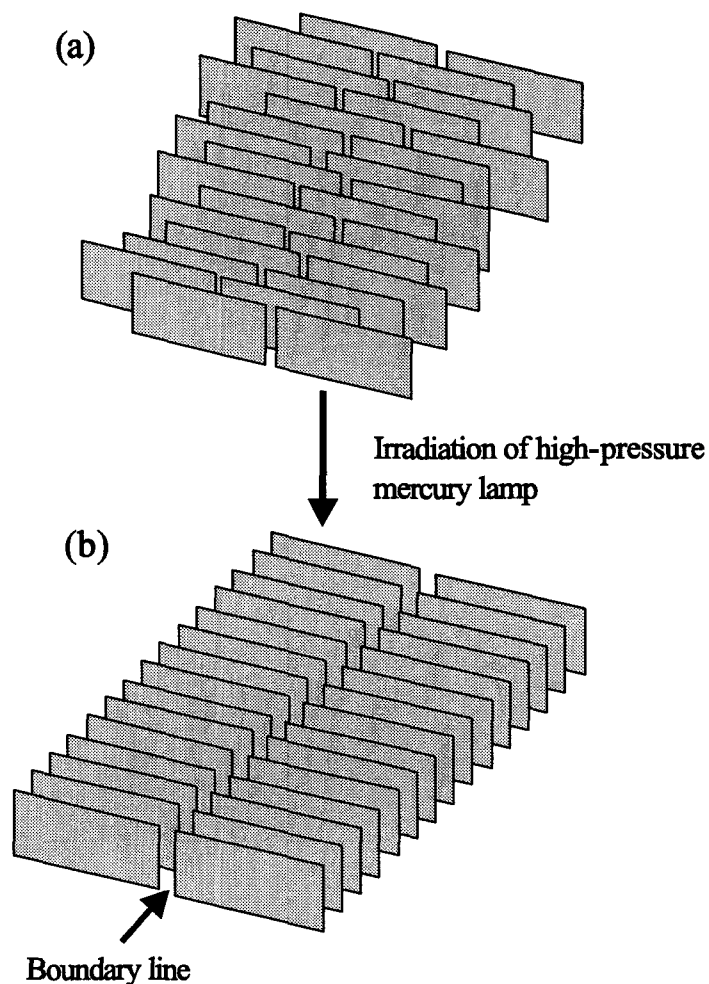


Figure 6-28. Schematic division process of ribbon-like assembly by the irradiation of high-pressure mercury lamp.

部分が低くなっており、溶解度の上昇につれ中央部分が溶解するために分裂が誘起されると考える。そこで、光圧により形成された糸状会合体の中央部分がエッジ部分に比べ低くなっている原因について考察する。その原因としては、主に次の二つが考えられる。

(1)幅の広い糸状会合体は高濃度時に形成される。本来、光圧により物質が集められる場合、集光位置において最も電場強度が高い中心部分に集まる。しかしながら、高濃度条件下においては、集光レーザー光のエッジ部分、つまり光圧ポテンシャルのエッジ部分においても会合体の形成に十分な強度のレーザー

光が存在するために、中心部分に到達する前に析出が誘起される。その後、析出した会合体は対流により流されることで、中央部分が低くなった糸状会合体が形成される。一方で、低濃度時においては、中心部分でのみ析出可能であるため、そのような形状は形成しないと考えられる。

(2)電場強度が最も高い中心部分は、光圧により形成した会合体を集光位置に捕捉することができるが、集光位置のエッジ部分では、光圧は弱いために会合体を捕捉しておくことはできず、対流により流されてしまう。そのために、流されることにより形成された糸状会合体は、中央部分が低くなった構造を形成する。しかしながら現段階ではこれらを明確に区別することはできておらず、その前段階として、糸状会合体形成直後の会合体の状態、すなわち形成直後に中央部分が低くなった構造をとっているのか、またはその後の高圧水銀ランプ照射により誘起されるのかを詳細に確かめる必要がある。

以上、ここでは集光した近赤外レーザー光照射による会合体の形成メカニズムについて考察した。その結果、会合体は集光レーザー光照射に基づく光圧により形成されると結論した。また糸状会合体の分裂についても、可能なメカニズムについて考察した。

#### 6-4 まとめ

本章では、ポリフルオレン誘導体を用い、キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射を外部摂動とし、特異な分子会合体の形成を試みた。

最初にポリフルオレン誘導体3種の吸収、発光特性を **THF** 溶液中および固体状態において考察した。その結果、**THF** 溶液中においては、主鎖の構造を反映し、吸収および蛍光スペクトルのピーク波長に変化が観測された。一方、固体状態においては、主鎖の構造ではなく、側鎖の構造に依存したスペクトル変化が観測された。これは固体状態における分子の会合状態が側鎖の違いにより異なるためであると結論した。また、顕微分光を用いることで、同一物質であっても、局所的な会合状態の違いにより、蛍光スペクトルに変化が観測されることを示した。

次に、キャスト法による会合体形成を行った。その結果、ポリフルオレン誘

導体3種において、自己組織化的に糸状会合体が形成されることを見出した。また、偏光励起実験から、これら糸状会合体中において、分子は糸の長軸方向と平行に配向していることを明らかにした。この配向状態は、これまでに報告されている共役系高分子を用いて形成された糸状会合体の場合とは異なっており、1分子の長さに依存した配向状態の違いについて考察した。

そして最後に、キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射を外部摂動とし、特異な分子会合体の形成を行った。その結果、集光レーザー光照射に基づく光圧により、溶液中の対流の強弱に依存して、糸状会合体および円形の会合体が形成可能であることを初めて示した。形成された糸状会合体中において、分子の配向方向は、キャスト法を用いて形成された自己組織化的な糸状会合体とは逆に、糸の長軸に対し直交方向に配向していることを明らかにした。また、この糸状会合体の形状は、レーザーパワー、溶液の濃度、および対流の流速をコントロールすることで制御可能であることを示した。一方、円形の会合体中においては、分子の配向方向はレーザー光の偏光方向と一致しており、レーザー光の偏光方向に依存した会合体の形成が可能であることを初めて示した。

以上、本章では共役系高分子溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射に基づく光圧を用いることで、本来分子が形成する構造、すなわち自己組織化構造とは異なる分子会合体の形成および制御が可能であることを初めて実験的に示した。

光圧により形成した糸状会合体においても、分子の会合は自己組織化である。つまり、光圧を働きかけることで新たな安定状態すなわち自然に乾燥させるだけでは形成されない自己組織化構造へと分子を導くことが可能である。

## 参考文献

- (1) (a) Pei, Q.; Yang, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 7416. (b) Bradley, D. D. C.; Grell, M.; Long, X.; et al. *SPIE* 1997, 3145, 254. (c) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; et al. *Adv. Mater.* 1997, 9, 798. (d) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Long, X.; Chamberlain, M.; Woo, E. P.; Soliman, M. *Acta. Polym.* 1998, 49, 439. (e) Grell, M.; Bradley, D. D. C.; Ungar, G.; et al. *Macromolecules* 1999, 32, 5810. (f) Bliznyuk, V. N.; Carter, S. A.; Scott, J. C.; et al.

- Macromolecules* **1999**, 32, 361. (g) Lee, J.; Klaerner, G.; Miller, R. D.; *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1083. (h) Marsitzky, D.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 8685. (i) Ranger, M.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1999**, 32, 3306. (j) Teetsov, J.; Vanden Bout, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9378.
- (2) (a) Teetsov, J.; Vanden Bout, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3605. (b) Teetsov, J.; Fox, M. A. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2117.
- (3) (a) Juodkazis, S.; Shikata, M.; Takahashi, T.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3627. (b) Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, 71, 2085.
- (4) Yu, J.; Hu, D.; Barbara, P. F. *Science* **2000**, 285, 1327.
- (5) Wautelet, P.; Moroni, M.; Oswald, L.; Le Moigne, J.; Pham, A.; Bigot, J.-Y.; Luzzati, S. *Macromolecules* **1996**, 29, 446.
- (6) Bradley, D. D.C.; Grell, M.; Long, X.; Mellor, H.; Grice, A. *Soc. Phot. Int. Eng.* **1997**, 3145, 254.
- (7) (a) Samori, P.; Sikharulidze, I.; Francke, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Nanotechnology*, **1999**, 10, 77. (b) Samori, P.; Francke, V.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Thin Solid Film*, **1998**, 336, 13. (c) Samori, P.; Francke, V.; Mangle, T.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Opt. Mater.* **1998**, 9, 390.
- (8) Leclère, P.; Calderone, A.; Marsitzky, D.; Francke, V.; Geerts, Y.; Müllen, K.; Brédas, J. L.; Lazzaroni, R. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1042.
- (9) Teetsov, J. A.; Vanden Bout, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3605.
- (10) Suzuki, H.; Mashiko, S. *Thin Solid Films* **1998**, 331, 176.
- (11) Burtin, R. *Opt. Acta.* **1956**, 3, 104. 参考書として、「新しい光学顕微鏡 第一巻 レーザー顕微鏡の理論と実際」藤田 哲也、河田 聡、学際企画
- (12) (a) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Taniguchi, T.; Miyashita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2741. (b) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Iwai, K. *Langmuir* **1997**, 13, 414. (c) Hofkens, J.; Hotta, J.; Sasaki, K.; Masuhara, H.; Faes, H.; De Schryver, F. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 283, 165.

## 第7章

## 総括

---

ボトムアップ方式により、任意のナノ構造を形成するには、超分子化学のように分子設計によって何らかの組み立てプログラミングを持たせるか、分子自身に自己組織化能力を与えなければならない。そのため、外部からの摂動により、分子の性質に依存することなく、しかもナノメートルの局所領域において集合構造の形成を制御することが「ボトムアップ」によるナノ構造形成技術の確立への重要な鍵であると考えられる。

その外部摂動として、光圧は非破壊、非接触であり、局所的に摂動を働きかけることができるため有効であると考えられる。これまで光圧によって、溶液中において高分子集合構造形成の系統的研究が行われてきた。しかしながら溶液中においては、光圧により集光位置へと強制的に集められた分子は、分子間の強い相互作用がない限り、溶液中に分散している状態のほうが安定であるため、光圧の消失とともに溶液中に分散してしまい、形成した光圧特有の集合構造を基板上に残し、解析することは非常に困難であった。これでは、「ボトムアップ」によるナノ構造形成手法として機能をなさない。そこで、溶媒の蒸発過程に注目した。つまり、溶媒蒸発過程で見られる過飽和条件下において、光圧により集光構造を形成することにより、形成した集合構造は光圧消失時にも失われることなく、基板上に固定化することが可能である。また、溶媒蒸発過程で行うことにより、様々な濃度を時間の関数として選択することができること、また蒸発過程という動的な現象と光圧を組み合わせることができるという利点がある。

本研究では固体基板上に滴下したキャスト溶液の溶媒蒸発過程において、光圧を外部摂動として分子系に働きかけることにより誘起される新しい現象の探索、および新しい分子集合構造形成を行い、さらにそれらを分子レベルで解釈することを目的とした。また乾燥させるだけで形成される集合構造についても、集合構造からの蛍光スペクトルを顕微蛍光分光法により局所的に検出することで、集合構造の形状変化と構造中における個々の分子の会合状態を相関付けて理解することを目的とした。

以下、各章を総括する。

第1章では、ナノテクノロジーおよびナノサイエンスにおいて大別される「トップダウン」と「ボトムアップ」方式の現状を述べ、「ボトムアップ」方式によるナノ構造体形成において重要だと考えられている自己組織化構造について述べた。また、外部摂動として有用であると考えられる光圧およびそれにより溶液中で形成された高分子集合構造について紹介した後、本研究の目的および意義について述べた。

第2章では、本研究で用いた共役系高分子の基礎知識として導電性など電子状態の特性とコンフォメーションの関係について述べた後、ワイヤー型 dendrimer およびポリ(フルオレン)誘導体について説明した。次に、分子の自己組織化は、分子、溶媒および基板表面の性質との相互作用が非常に重要であることから、基板表面の性質および改質法について述べ、最後に本研究で用いた実験装置および観測手法について述べた。

第3章では、本研究で用いた主鎖の重合度と dendrimer の世代数が異なる7種類のワイヤー型 dendrimer の溶液中および固体状態での吸収および発光特性について考察した。ワイヤー型 dendrimer などの共役系高分子は、主鎖部のコンフォメーションの違いがスペクトル変化となって観測されるため、形成した集合構造中における分子のコンフォメーションを発光スペクトル測定により高感度にモニターすることができる。しかしながら本研究で用いたワイヤー型 dendrimer は新規物質であり、その吸収および発光特性は明らかにならず、詳細に調べることが必要不可欠であった。そのため、7種類のワイヤー型 dendrimer の溶液中および固体状態での吸収および発光特性について、これまで報告されている共役系高分子の結果と比較することにより考察した。その結果、L2PPE19、L2PPE25、L3PPE19、L3PPE56、および L3PPE130 の固体状態において観測される **aggregate band** は、ワイヤー型 dendrimer 分子同士が高密度に集合することによる主鎖間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用に起因していると結論した。そのため、集合構造の形成時においても、分子の集合状態が高密度でない場合には **aggregate band** は観測されず、主鎖の共役長増加に起因する吸収、蛍光スペクトルが観測されることを見出した。この結果は、光圧効果の実験において、集光

位置における分子の集合状態を議論するために非常に重要な結果であり、集光位置からの蛍光スペクトルをモニターすることにより、光圧を働かせたときの分子の集合状態を同定できることを示した。また、顕微分光を用いた集合構造の微小領域からの蛍光検出においては、同一集合構造中においても、約  $1\ \mu\text{m}$  の微小領域では場所の違いにより、分子は異なる集合状態を形成していることを蛍光スペクトルから示した。

第4章では、ワイヤー型 dendrimer のテトラヒドロフラン溶液を固体基板上にキャストし、そのまま乾燥させることで形成される集合構造について述べた。溶媒蒸発過程において、レーザー光照射により新しい現象を探索するためには、ワイヤー型 dendrimer の会合体形成に至る過程を詳細に調べる必要があった。ワイヤー型 dendrimer の重合度および世代数の違いにより、同条件下で調整したにもかかわらず異なる形状の集合構造が形成されることを見出した。すなわち世代数が2世代で1分子の長さが約  $28\ \text{nm}$  程度の **L2PPE19** および **L2PPE25** においてのみ特異的なドーナツ構造の形成が観察されたが、これらよりも分子サイズが小さい **L2PPE3** においては糸状構造が、またこれより分子サイズが大きい **L3PPE19**、**L3PPE56**、**L3PPE130**、および **L4PPE8** においては微粒子構造の形成が観察された。しかしながら、これら集合構造の形状の違いに伴う、蛍光スペクトルの変化は観測されなかった。また偏光励起実験から、ドーナツ構造中において分子はランダムに配向しており、微粒子構造中の分子の配向と同様であると結論した。一方、これらの集合構造の形成メカニズムは、顕微鏡下で集合構造形成過程をその場観察することにより調べた。その結果、ドーナツ構造形成メカニズムはガスバブルモデルと同様のメカニズムで形成していることがわかった。しかしながら、ドーナツ構造または微粒子構造の形成を決定しているパラメーターは、基板表面の性質、溶媒の蒸発速度および溶液の濃度ではなく、ワイヤー型 dendrimer のサイズの間数となるパラメーター、すなわち溶解度、集合のしやすさ、および溶液中の拡散係数が起因していると結論した。

第5章では、基板上にキャストしたワイヤー型 dendrimer 溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光を照射することにより観察された dendrimer 集合構造に関する新規現象について述べた。まず溶媒の蒸発過程で生成する  $\mu\text{m}$  サイズの dendrimer のゲル状集合体を集光した近赤外レーザー



光照射により、マニピュレートが可能であることを示した。また、このレーザーマニピュレーションを用い、複数のゲル状集合体を集めることにより、1つの大きなゲル状集合体を形成すること、およびゲル状集合体を変形させることも可能であることを示した。次にこのゲル状集合体にレーザー光照射のオン、オフをくり返し行くと、それに対応してゲル状集合体は収縮、膨張する新規現象が観察された。レーザー光を照射してから収縮に至るまでの時間は **33 ms** 以下の速さで応答していることがわかった。またゲル状集合体の膨張収縮に伴い、レーザー光集光位置から検出した蛍光スペクトルに変化が観測された。これは集光レーザー光照射に基づく光圧により、集光位置において過渡的に分子のコンフォメーションが変化したことを示しており、ワイヤー型 dendrimer 分子が集光位置に集められることで高濃度となることで、蛍光スペクトル変化を誘起していると結論した。

第6章では、最初にポリフルオレン誘導体 **3** 種の吸収、発光特性を **THF** 溶液中および固体状態において考察した。その結果、**THF** 溶液中においては、主鎖の構造を反映し、吸収および蛍光スペクトルのピーク波長に変化が観測された。一方、固体状態においては、主鎖の構造ではなく、側鎖の構造に依存したスペクトル変化が観測された。これは固体状態における分子の会合状態が側鎖の違いにより異なるためであると結論した。また、顕微分光を用いることで、同一物質であっても、局所的な会合状態の違いにより、蛍光スペクトルに変化が観測されることを示した。次に、キャスト法による会合体形成を試みた。その結果、ポリフルオレン誘導体 **3** 種ともに、自己組織化的に糸状会合体が形成されることを見出した。また、偏光励起実験から、これら糸状会合体中において、分子は糸の長軸方向と平行に配向していることを明らかにした。この配向状態は、これまでに報告されている共役系高分子を用いて形成された糸状会合体の場合とは異なっており、配向状態の違いを用いた高分子の重合度すなわち **1** 分子としての長さに注目し考察した。そして最後に、キャスト溶液の溶媒蒸発過程において、集光した近赤外レーザー光照射を外部摂動とし、特異な分子会合体の形成を試みた。その結果、集光レーザー光照射に基づく光圧により、溶液中の対流の強弱に依存して、糸状会合体および円形の会合体が形成可能であることを初めて示した。形成された糸状会合体中において、分子の配向方向は、キャスト法を用いて形成された自己組織的な糸状会合体とは逆に、糸の長軸に対し直交方向に配

向していることを明らかにした。また、この糸状会合体の形状は、レーザーパワー、溶液の濃度、および対流の流速をコントロールすることで制御可能であることを示した。一方、円形の会合体中においては、分子の配向方向はレーザー光の偏光方向と一致しており、レーザー光の偏光方向に依存した会合体の形成が可能であることを初めて示した。これらの結果から、光圧を用いることで、分子が本来形成する自己組織化構造とは異なる集合構造形成が可能であることを初めて実験的に示した。

本研究は、固体基板上に滴下した高分子溶液の溶媒蒸発過程において光圧を用いることで、非破壊、非接触、そして局所的に外部摂動を与え、本来分子が持つ自己組織化能力を制御または利用して新たなナノ構造物の形成を図る第一歩である。溶媒蒸発過程の過飽和条件において、光圧により分子を集め、析出させることにより、これまで困難であった形成した分子集合構造の基板への固定化を容易に行うことができるようになった。本研究では、光圧下における分子のコンフォメーションをモニターするために $\pi$ 共役系高分子を用いたが、これら $\pi$ 共役系高分子は導電性高分子として注目されており、近年、発光ダイオード、レーザー、太陽電池などエレクトロニクス分野で幅広く用いられている。電子デバイス作製においては、分子の集合構造または配向を制御することが、高効率への重要な要素と考えられることから、本手法の貢献度は大きいと期待される。また本手法は光圧を有効に働かせることができる物質であれば、 $\pi$ 共役系高分子のみならず幅広く適用することが可能である。

近年、様々な物質を用い、自己組織化構造形成の研究は行われているが、形成可能な構造は基板全体にわたり全く同じ構造のみである。親水疎水パターンなど基板のパターン化および散逸構造形成プロセスと組み合わせることにより、基板上においてパターン化した構造物の形成は行われているが、構造物中の分子の集合状態は同じである。一方、本研究では、光圧により自己組織化構造と異なる集合構造の形成が可能であることを示した。また光圧は局所領域に働きかけることが可能である。そのため、自己組織化構造による会合体の形成と光圧による形成を組み合わせることで、基板上の任意の一部分だけに異なる構造を持つ集合構造の形成も可能である。

また、本手法を用いることで、自己組織化を用いた場合では電気的な相互作用などを利用することでのみ形成可能な、金属と有機物のハイブリット集合構

造も形成可能であると考えられる。なぜなら、本手法は光圧により強制的に集め、析出させるからである。

次に形成可能な集合構造の形状について述べる。第6章では、対流と組み合わせることにより、糸状と円形の会合体を形成した。しかしながら、もし対流が存在しない場合においても、レーザー光を走査することで糸状会合体は形成可能である。また、形成した糸状会合体は、レーザートラッピングにより任意の形に、基板上の任意の位置に固定化することが可能である。

以上のように本手法を用いることで、ボトムアップによる構造体形成の幅が広がると期待される。しかしながら、集合構造形成の本質を理解する場合、基板上に滴下した溶液の溶媒蒸発過程という動的な条件での実験であるため、現象は非常に複雑であり、今後様々な分子系に適用させ、系統的な研究を行っていく必要がある。特に集光レーザー光照射による集光位置での温度上昇は避けられない問題であり、これまでの光圧による分子集合構造形成また本論文においても議論されてきた。そこで、この集光レーザービームの光熱変換により生じる温度上昇もまた外部摂動として有効に用いることを提案する。1  $\mu\text{m}$  の局所領域において非接触に熱を発生させることは集光レーザー光以外にない。そこで、溶媒蒸発過程において高強度の集光レーザー光を照射し、溶媒を蒸発させることでそのサイズゆえに光圧では集めることが不可能な有機分子を集光位置に析出させることで、位置選択的な結晶析出も可能であると考えられる。

## 業績リスト

### 原著論文リスト

1. “Fluorescent Doughnut-like Assembling of Wire-type Dendrimers Depending on Their Generation Numbers and Degrees of Polymerization”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

*The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, Vol. 105, pp. 2885-2889.

2. “Repetitive Contraction and Swelling Behavior of Gelled Wire-Type Dendrimer Assemblies in Solution Layer by Photon Pressure of a Focused Near-Infrared Laser Beam”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

*The Journal of Physical Chemistry B*, in press.

3. “Optical Deposition of Conjugated Polymer in Solution Layer by a Focused Near-Infrared Laser Beam”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Ullrich Scherf, Klaus Müllen, submitted.

4. “Laser-Controlled Oriented Assembling of Polyfluorene Derivative in Solution Layer.”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Ullrich Scherf, Klaus Müllen, in preparation.

5. “Fluorescence Microspectroscopy of  $\pi$ -Conjugated Wire-Type Dendrimers”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida, in preparation.

国際学会発表リスト

1. “Fluorescence Microspectroscopy of Wire-type Supramolecules”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

Information Exchange Seminar on Photoconversion and Photosynthesis: Past, Present and Future Prospects, 15-17 November 1999, Okazaki, Japan.

2. “Fluorescence Microspectroscopic Study on Self-Assembly Structure of Wire-type Dendrimers”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

The 8th JST International Symposium Molecular Processes in Small Time and Space Domains, 3-4 March 2000, Nara, Japan.

3. “Fluorescence Microspectroscopy of Wire-type Supramolecules”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

X VIII IUPAC Symposium on Photochemistry, 22-27 July 2000, Dresden, Germany.

4. “Fluorescence Microspectroscopy of Wire-type Supramolecules”

Sadahiro Masuo, Hiroyuki Yoshikawa, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara, Takafumi Sato, Dong-Lin Jiang, Takuzo Aida.

The First Students’ International Symposium on Advanced Engineering, “Nanophotonics for the 21st Century”, 7-10 December 2000, Osaka, Japan.

## 謝辞

本研究は、増原 宏教授の御指導のもと、大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻において行われたものである。本研究を遂行するにあたり、多くの方々に御協力頂きました。ここに心より厚く御礼申し上げます。

増原研究室に来て以来3年間にわたり、常に温かく見守り丁寧な御指導、御鞭撻を賜りました増原 宏教授に謹んで感謝申し上げます。

本学位論文作成にあたりご検討いただき、有益な御教示を賜りました本学産業科学研究所教授 岩崎 裕先生、本学大学院工学研究科教授 高井義造先生、同教授 八木厚志先生、同助教授 谷田 純先生に厚く御礼申し上げます。

日々の研究にあたり、御意見、御指導頂きました本学大学院工学研究科助教授 朝日 剛先生、同助手 吉川裕之先生に深く御礼申し上げます。また、日々有意義な議論をして頂いた本学大学院工学研究科博士研究員 鈴木健二博士に深く感謝いたします。

ワイヤー型デンドリマーを御提供して頂きました、東京大学大学院工学研究科 佐藤崇都氏、同助教授 江 東林先生、同教授 相田卓三先生に厚く御礼申し上げます。

ポリ(フルオレン)誘導体を御提供して頂きました、ドイツマックスプランク高分子研究所の **Heinz -G. Nothofer** 博士、**Andrew C. Grimsdale** 博士、**Ullrich Scherf** 博士、**Klaus Müllen** 教授に厚く御礼申し上げます。

フォトリソグラフィ装置を使用させて頂きました本学産業科学研究所教授 岩崎 裕先生、また電子線リソグラフィ装置を使用させて頂きました徳島大学工学研究科教授 三澤弘明先生、近藤敏明氏に厚く御礼申し上げます。

共同研究者として共に実験を行い多くの御協力を頂きました本学産業科学研究所 松本芳樹氏に厚く御礼申し上げます。

日々の研究にあたり、御意見を頂きました本学大学院工学研究科教務補佐員 細川陽一郎博士、同博士研究員 **Victor Volkov** 博士、良き先輩として様々な助言を頂いた玉城喜章氏、三藤尚志氏に深く感謝いたします。

日々の研究生活において、お互い異なる視点から有意義な議論をし、御助言を頂いた同級生の伊都将司氏、伊藤民武氏に深く感謝いたします。

増原研究室で過ごした多くの楽しい時間を共有し、共に学んできた研究室の

皆様および他研究室の皆様にご心より感謝いたします。

日々の研究生活において、大変ご迷惑をおかけした研究室秘書 笹部昌子氏、阿井千賀子氏にご心より感謝申し上げます。

そして最後に、進学のご機会を賜って頂くと共に、終始温かく見守っていただきましたご家族に深く感謝いたします。

2001年12月

増尾 真弘