

解説

色素単分子膜の量子現象: 二次元励起子の典型として

宮野 健次郎

東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1995年6月1日受理)

Dye Monolayer as a Prototypical Two-Dimensional Excitonic System

Kenjiro MIYANO

Department of Applied Physics, University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. はじめに

有機色素は、比較的大きいサイズの π 共役結合部をもち、平板、棒状といった異方的な形をしているものが多い。溶液中でこれらの共役部は互いに引き合い、分子の異方性を反映した自己凝集を起こしやすい。この結果、多くの色素では、その溶液の濃度を高めてゆくと低濃度の場合と全く異なる吸収スペクトルが現れてくる。このような自己凝集体ができたとき、「会合体」ができたといい、化学では会合体を構成する分子の数(会合数)や、様々な会合数の中の平衡定数が問題にされてきた。会合体の中でも最も著しいものは、1937年に米国の Jelley¹⁾とドイツの Scheibe²⁾が独立に発見したもので、J会合体(Jelleyにちなむ)あるいは Scheibe 会合体と呼ばれる(どちらの名称を使うかはどちらの国に肩入れするかによるが、現在は前者の方が一般的)。この場合、会合体は低濃度溶液の吸収から大きく長波長シフトし非常に先鋭化した吸収スペクトルを与え、また発光スペクトルもわずかのストークスシフトしか示さないなど、普通の分子分散した系の吸収スペクトルを見慣れている目には、異様な現象と映る。

一方、物理の分野では色素分子の究極の凝集体、すなわち結晶については、その金属光沢の起源についての現象論³⁾や固有モードに関する量子論(励起子)⁴⁾によって本質が理解されてきた。また、これらの考え方に基づいた実験結果の解釈が成功を収めてきた⁵⁾。

しかし、化学と物理の両分野における進展はほとんど互いに無関係に起こってきたように見える。色素の凝集体を使って物理と化学の間を自由に行き来したようにみ

える Kuhn でさえ、その LB 膜の会合体のスペクトルの解釈は、静的双極子和 (static dipole sum) で話が尽きているかと思っていたようである。(分子間の双極子相互作用を計算するのに、かなり手の込んだ量子化学的解析⁶⁾をしたにもかかわらず、分子の集合体に対しては、全体としての固有モードという考えを取り入れなかったというのは、今にして思うと奇妙である。)

物理と化学の基本的な考え方の違いは、前者が無限大の系から出発するのに対し、後者は分子から出発することである。上に述べた例でいえば、Kuhn は双極子相互作用が及ぶ範囲が2分子から始まって会合数が増えるどのようにスペクトルが変化するかを問題にした。すなわち、吸収ピークは孤立分子の状態から会合数が増えるほど大きくずれるわけであるが、そのシフト量と会合数の関係を詳しく論じたのである。

ところで、結晶から出発する立場では、現実の系が無限大ではないということが当然問題になる。ではどれくらい小さい系でも OK という判定基準は何か。「無限大の系で定義された固有モードという概念が、十分な近似をもって定義できる程度の大きさ」というのもっともらしいと思われる。(色々な物性が、バルク系からはずれて独自の様相を示すようになるのはどの程度の小ささからか、という問題は、久保による金属微粒子の議論が有名である⁷⁾。サイズが問題となるような系の大きさは、多くの実際問題についてはずいぶん小さい。)色素の凝集体についてこのことを考えてみよう。「光」がからむと、このようなサイズの下限は光の波長と関係あるのではないかという気がまずするが、凝集物質と可視光という組合せを相手にする限り、それは間違いである。

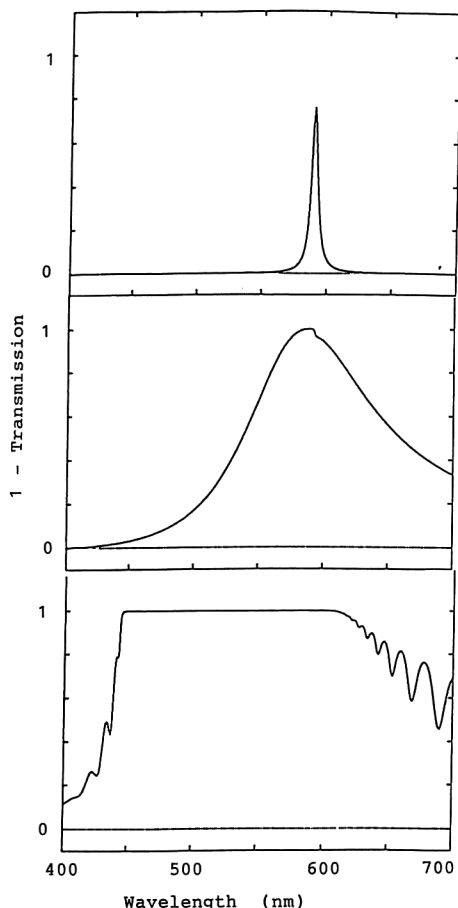


図1 様々な厚さをもった色素結晶の見かけの吸収スペクトル (すなわち1-透過スペクトル) 上から、厚さが、17, 300, 10000 Åの場合。ただし、分子1層の厚さを17 Åとし、分子の遷移双極子は一次元的ですべて膜面内に同じ方向を向いているとして、この方向の偏光について計算した。

この問題に対する長さのスケールは2つ考えることができる。その1つは、バルクの誘電率を再現する最小の大きさであり、分子間距離の10倍程度がひとつの目安であることが、双極子和から容易に理解できる。ただし、これは双極子和の性格から、その双極子の向きや次元性に強く依存する。これは3節で述べる励起子(エキシトン)が定義できるような大きさといっても同じである。第2の長さスケールは、光と相互作用したときのrelevantな固有モードの大きさであり、光との相互作用の強さに依存する。これは何も量子力学をもちださなくても理解できる事柄である。例として図1をみよう。ここでは、振動子強度が1.3程度の分子からなる層状構造があったとして、その(見かけ上の)吸収スペクトル

が層数にどのように依存するかを描いたものである⁹⁾。単に膜の厚さを変えるだけで、このように一見全く異なるスペクトルが結果することを注意したい。(このような事柄についてPhilpottが詳しく論じている⁹⁾。Philpottの議論を、ここで述べたような単純な計算に還元してよい理由については文献を参照¹⁰⁾。)

以上の考察は、会合体というものを考える際に、ピークの移動というような大ざっぱな事柄だけでなく、細部にわたる注意深い検討が必要であることを示している。このような背景を踏まえて、筆者は、色素単分子膜、LB膜の光学的研究を行ってきた。そして、従来はごく大ざっぱにしか捉えられていなかったこのような分野に、実は物理の対象として非常に興味深い現象が色々隠されていることを見出した。そのパラエティーの広さは、その細部まで研究が行われてきた(また現在でも行われている)量子井戸構造におけるワニア励起子の問題にも匹敵すると筆者は考えており、この特集にみられるような新しい量子現象の探求、すなわち光と物質が強く結び付いた系のモデルとして、うってつけの研究対象ではないかと思っている。これについては最後に述べることとして、まず以下では、このように考えられる理由となるいくつかの実験事実を紹介したい。

2. 凝集することによるスペクトル変化

色素の希薄溶液と単分子膜状態における吸収スペクトルを図2に示す。以下の例でみるように、単分子膜(二次元)と溶液中に生成する普通のJ会合体(微結晶)とは、ほとんどスペクトル的に区別できない。一般にこのことはあまり不思議と思われていないのだが、上に述べたようにスペクトルは次元性に強く依存するという主張が正しければ、全くおかしいことといわなければならない。この点については後で議論する。(以後、一般的な呼称に従って、その会合形態や次元性にかかわらず、図2の実線のようなスペクトルを与えるものをJ会合体と呼ぶことにする。)

図2にみられるような変化は、吸収スペクトルに関する限り、励起子をもちださなくても完全に古典電磁気学のみから説明することは可能であるが¹¹⁾、物質系のコヒーレンスがあらわになるような現象にはこのような考え方は十分ではない。ごく簡単な量子力学であるので、少し説明を試みたい。(手っとり早く物理を理解するには、Schreiber and Toyozawaの論文¹²⁾が便利である。)

このような系を記述する最も単純なハミルトニアンは、

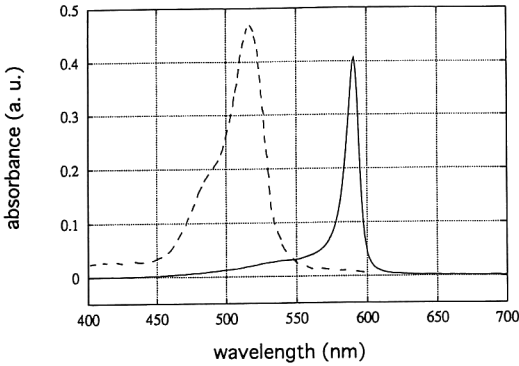


図2 有機シアニン色素 (1, 3, 1', 3'-tetraethyl-5, 6, 5', 6'-tetrachloro-2, 2'-imidocarbocyanine iodide) の希薄水溶液(破線)と単分子膜(実線)の吸収スペクトル

$$H = \epsilon \sum_{(i,j)} a_{ij}^{\dagger} a_{ij} + V \sum_{(i,j) \neq (k,l)} a_{ij}^{\dagger} a_{kl} \quad (1)$$

と書かれる。ここで、分子は二次元正方格子をなしているとし、その位置を (i, j) で表すことにする。 ϵ は孤立分子の励起エネルギーであり、 $a_{ij}^{\dagger}(a_{ij})$ は (i, j) 分子を励起(脱励起)させる演算子である。 V は分子 (i, j) と (k, l) 間の双極子相互作用の強さで、最近接格子点の対のみについて和をとるとした。

このハミルトニアン固有状態は

$$|k_x, k_y\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{(i,j)} \exp(k_x i + k_y j) |i, j\rangle \quad (2)$$

である。ここで、 N は分子数、 $-\pi < k_x, k_y < \pi$ 、格子定数は1とした。 $|i, j\rangle$ は分子 (i, j) のみが励起されている状態である。実際式(2)に式(1)を作用させると、その固有値として「コサインバンド」

$$E(k_x, k_y) = \epsilon + 2V(\cos k_x + \cos k_y) \quad (3)$$

がでてくる。

基底状態が光を吸収するとき、その前後で系の全運動量は保存されなければならないが、光の波長は非常に長いので、固有状態式(2)のうち光励起されるのは $k=0$ のもののみであり、吸収スペクトルは鋭い単一の線スペクトルになるはずである。しかし、実際のスペクトルがそのようなにならないことは古くから知られており、その説明は長い間固体物理の中心的な問題のひとつとされてきた。以下にその事情を簡単に説明しよう。

まず、 $V < 0$ の場合が J 会合体に相当する。ここでみられる吸収スペクトルの大きな長波長シフト ($\epsilon \rightarrow \epsilon - 4|V|$) は、 $k=0$ に対応するレベルが $V=0$ すなわち単分子分散のときより低エネルギーへと移ることによる。ところで、系に熱揺らぎや不均一性などがあると、純粋

に式(2)のような形は固有状態ではありえず、状態間の混合が起こる。その様子は $k \neq 0$ 状態への散乱による励起寿命の短縮およびそのような状態を中間状態とする二次のエネルギー摂動として現れる。前者はスペクトルにローレンツ型の幅を与え、後者は吸収ピークのさらなる低下として現れる。ところで、J 会合体においては $k=0$ は最低励起状態なので、よりエネルギーの低いレベルへの散乱はありえない。つまりローレンツ型の幅は高エネルギー側のみに見える。ところで、実際のスペクトルは低エネルギー側にも裾を引いている。その理由を一言でいうのは難しい。揺らぎのある系では $k=0$ の状態よりも下にバンドでは記述できない局在化した振動子強度の強いレベルがあり¹³⁾、それが低エネルギー側の裾の原因である。この部分のスペクトルの形は指数関数型であり、このことを経験則として見出した人の名にちなんで Urbach-Martienssen 則と称する¹⁴⁾。

以上が、固体物理の描くシナリオである。現実の系がそのとおりになっていることを、以下に示す。

3. 実験結果 (吸収および発光)¹⁵⁾

吸収ピークの高エネルギー側のスペクトルをローレンツイアンでフィットした例を図3に示す。すべての温度でよくフィットされていることがわかる。吸収ピークは温度とともに高エネルギー側にずれてゆく。これは、温度が下がるほど熱揺らぎによる散乱が減り、二次の摂動の効果はききにくくなって、本来のバンド端 $k=0$ への遷移がみえるようになってきたせいである。低エネルギー側では、図4に示すように、Urbach-Martienssen 則がよく成り立っていることがわかる。

前節で述べた理論の予想が定性的に、よく成り立っていることはこれでわかったが、もう少し定量的な議論も可能である。例えば、式(1)のハミルトニアンに diagonal disorder を付け加えて数値計算して求めた吸収と発光のスペクトルのシミュレーション結果を図5に示す。実測スペクトルがよく再現されていて、単純なモデルでありながら、その妥当性が示されたといつてよいであろう。

4. その先の問題

以上のように、スペクトルの単純な解析からだけでも、2節で述べた描像がよく成り立っているらしいことがわかった。ところで、熱揺らぎや不純物などによる「乱れ」がこの議論で重要な役割をしているが、図3にみられるように、吸収スペクトルは低温でもあまり狭く

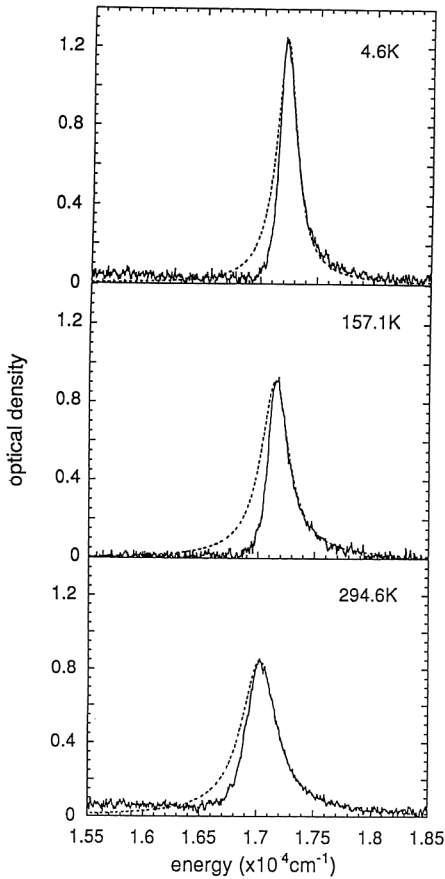


図3 シアニン色素単分子膜の吸収スペクトルの温度変化
破線はローレンツ曲線によるフィット。

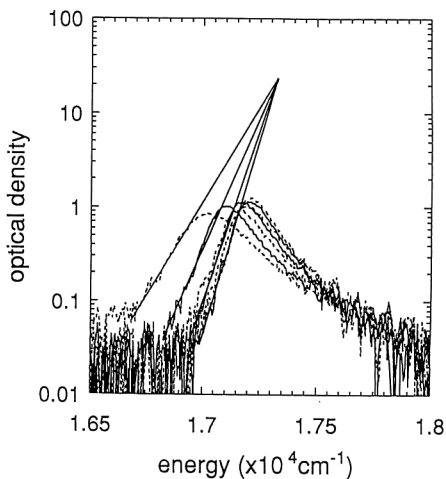


図4 吸収スペクトルの低エネルギー側の指数関数(直線)によるフィット
最も傾きの小さいスペクトルは室温で、最も傾きの大きいものは4.2 Kにおいて測定された。

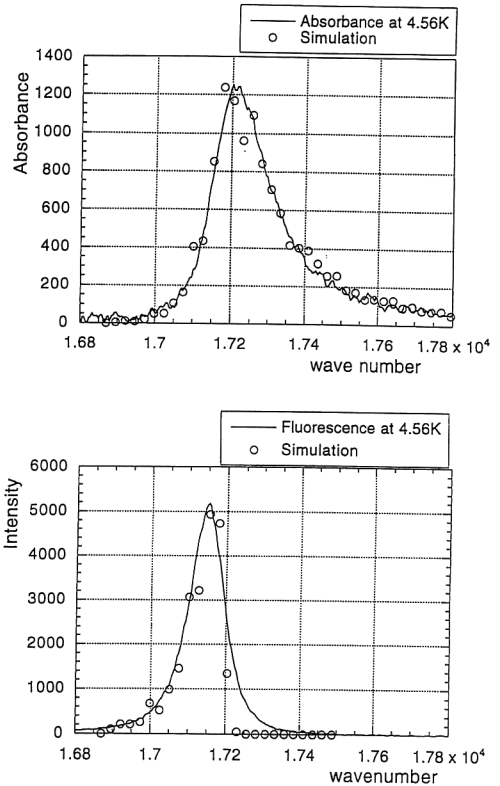


図5 サイトエネルギーに乱れをいれたハミルトニアンの数値解から計算した吸収スペクトル(上パネル)と発光スペクトル(下パネル)
実線は実測スペクトル。

ない。少なくともこのような低温での乱れは熱揺らぎではなく、構造的(static)なものである。まだその実体は明らかではないが、単分子膜のような構造において、色素層をとりまく環境を分子レベルで制御することが困難な現状では、この乱れの源を絶つことは難しい。(ただし、最近の研究では、これは本質的な問題ではなく、色素分子を固体基板という異質なものに付着させることによるらしいということがわかってきた。)しかし、その結果、励起固有状態にどのような影響があるかは、十分注意して研究を行う必要がある。

まず、吸収スペクトルのピークの下と上では、局在・非局在という点で、状態の性格が全く異なることを注意すべきである。ここでは、取り上げる余裕がないが、例えば均一幅はピークの上下で全く異なることがわかった。また、局在化した準位から熱励起によって脱トラッピングが起こり、それによって局在準位からの発光効率が低下するというモデルによって、発光強度の温度依存性が非常によく説明されることが明らかになりつつあ

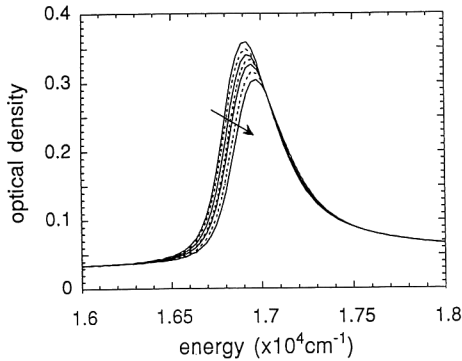


図6 色素単分子膜の光による退色に伴う吸収スペクトル変化

る。このような事情は、よく知られた半導体量子井戸の励起子光学効果¹⁰⁾とほとんど完全にパラレルな議論ができるのではないかと考えている。さらに、このような描像は、最近行われている色素J会合体の時間分解非線形分光の解釈にも影響を与えるのではないかと考えているが、詳細については別の機会にゆずりたい。ただここでは、退色の過程を通じて明らかになった示唆に富むひとつの現象を例示するにとどめよう。

会合体を形成しているとき、色素は非常に容易に退色を起こす。退色を起こすためには、光と酸素の存在がポイントであることがわかっており、おそらくは励起状態からの酸化を伴う化学反応によるものであると考えられる。図6に示すように、この退色過程は、励起光のエネルギーが吸収ピークより上であれば、常に吸収ピークの下側、局在レベルと考えられるところで選択的に起きる。つまり、吸収された光エネルギーは非常に速やかに局在レベルへと落ち込み、そこで最も長い時間を過ごすと考えられる。

ところで、この議論が正しければ、局在・非局在というような性格の異なるエネルギー準位の存在を許す程度には大きい系でなくてはこのような選択的退色は生じないはずである。もし、系の物理的サイズが十分小さいと、このような区別は存在しないであろう。事実、図7に示すように、非常に小さい微結晶を作ってその吸収スペクトルの退色過程を追跡したものでは退色は一様に生じていて¹⁷⁾、上記の予想に一致する。

さて、図7の試料が微結晶よりなることはAFMの像をみることによってわかるのだが、これと図3に示す単分子膜（これが二次元であることもAFMによって同様にわかる）試料のスペクトルをみると、ほとんど見分けがつかない。始めにも述べたように、このようなことは

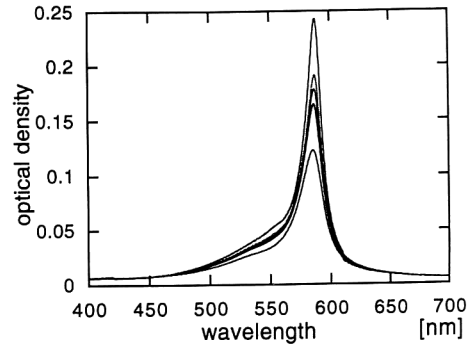


図7 図6と同じ色素の微結晶の退色過程

自明ではないが、この実験事実が示していることは、この両者ともその大きさが第1の長さのスケールよりは大きく、第2のそれよりは（少なくとも1つの次元については）小さいということによって説明される。微結晶がこの条件を満たすためにはかなり小さく（あるいは薄く）なくてはならない。実際、AFMでみられる微結晶の大きさは、1辺数分子の程度であり、単分子膜は当然1つの次元方向には1分子のサイズである。

さて、色素単分子膜中のフレンケル励起子と半導体量子井戸中のワニア励起子がほとんどパラレルに記述されると上に述べた。半導体ですでに多くの知見が得られているのに、今さら色素を研究する意味はあるのだろうか。

色素単層膜と半導体量子井戸の大きな違いはその振動子強度の強さにある。半導体量子井戸では、典型的な振動子強度は $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-2}$ の程度であるが¹⁸⁾、色素の場合には1分子あたり1以上、単位面積当りでは、半導体の場合の100倍程度には容易に達する。このことは、例えばいわゆる励起子超放射の寿命に端的に現れており、半導体の場合にはサブns程度¹⁹⁾、色素単分子膜の場合にはpsの程度と見積られている。このように強い振動子強度は、当然光との強い相互作用をもたらす、「本当の」超放射、二次元共振器効果や単分子膜である特長を活かした局所的な真空場との相互作用²⁰⁾など、光と物質系の混成による新しい量子状態を生み出す原動力になるのではないかと期待を抱かせる。

ただし、事態はそれほど単純ではない。半導体と比較して色素凝集系が圧倒的に不利な点は、位相緩和の早さにある。より高速の現象の追求、あるいは局在レベルの効果的な利用など、考えるべき課題は多い。関連分野の方々のご意見、ご批判をいただければ幸いです。

文 献

- 1) E. E. Jelley: "Molecular, nematic and crystal states of I'-diethyl- ϕ -cyanine chloride," *Nature*, **10** (1937) 631.
- 2) G. Scheibe: "Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalezen als ihre Ursache," *Angew. Chem.*, **50** (1937) 212.
- 3) B. G. Anex and W. T. Simpson: "Metallic reflection from molecular crystals," *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 466.
- 4) J. J. Hopfield: "Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals," *Phys. Rev.*, **112** (1958) 1555.
- 5) 例えば, P. Reineker, H. Haken and H. C. Wolf eds.: *Organic Molecular Aggregate* (Springer, Berlin, 1983).
- 6) J. Wiegand, P. Tillmann, J. Sondermann, H. Kuhn, V. Czikkley, G. Dreizler and H. D. Försterling: "Lichtabsorption von Farbstoff-Molekulpaaren in Sandwicksystemen aus monomolekularen Schichten," *Z. Naturforsch.*, **24a** (1969) 1821.
- 7) R. Kubo: "Electronic properties of metallic fine particles. I," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** (1962) 975.
- 8) 田丸晴博, 奈部谷章: 東京大学工学部, 卒業研究論文 (1993).
- 9) M. R. Philpott: "Absorption, transmission and reflection spectra of molecular crystals," *Chem. Phys. Lett.*, **24** (1974) 418.
- 10) H. Ui, A. Tomioka, T. Nishiwaki and K. Miyano: "Local-field effects in the second-harmonic generation from Langmuir-Blodgett monolayers," *J. Chem. Phys.*, **101** (1994) 6430.
- 11) V. M. Agranovich: "Effects of the internal field in the spectra of molecular crystals and the theory of excitons," *Sov. Phys.-Usp.*, **17** (1974) 103.
- 12) M. Schreiber and Y. Toyozawa: "Numerical experiments on the absorption lineshape of the exciton under lattice vibration I. II. and III.," *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51** (1982) 1528, 1537 and 1544.
- 13) E. I. Rashba and G. E. Gurgenishvili: "Edge absorption theory in semiconductors," *Sov. Phys. Solid State*, **4** (1962) 759.
- 14) 住 齊, 住 篤子: "Urbach-Martienssen 則再訪", 固体物理「光物性, 電子格子相互作用」特集 (1987) 57.
- 15) A. Nabetani, A. Tomioka, H. Tamaru and K. Miyano: "Optical properties of two-dimensional dye aggregate," *J. Chem. Phys.*, **102** (1995) 5109.
- 16) J. Hegarty and M. D. Struge: "Studies of exciton localization in quantum-well structures by nonlinear-optical techniques," *J. Opt. Soc. Am. B*, **2** (1985) 1143.
- 17) K. Miyano, A. Tomioka and A. Nabetani: "Excitons in two-dimensional organic dye aggregate," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267** (1995) 197.
- 18) B. Zhang, S. S. Kano, Y. Shiraki and R. Ito: "Reflectance study of the oscillator strength of excitons in semiconductor quantum wells," *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 7499.
- 19) V. Srinivas, J. Hryniewicz, Y. J. Chen and C. E. C. Wood: "Intrinsic linewidth and radiative lifetimes of free excitons in GaAs quantum wells," *Phys. Rev. B*, **46** (1992) 10193.
- 20) H. Khosravi and R. Loudon: "Vacuum field fluctuations and spontaneous emission in the vicinity of a dielectric surface," *Proc. R. Soc. London A.*, **433** (1991) 337.