論文特集「薄膜の形成と構造」

(日本化学会誌, 1987, (11), p.2090~2094)

© 1987 The Chemical Society of Japan

11-(9-カルバゾリル)ウンデカン酸単分子累積膜中の
クロモホアの分子配列と光化学的性質

(1987 年 4 月 25 日 受理)

長村利彦*・鎌田重信・小川禎一郎

11-(9-カルバゾリル)ウンデカン酸とパルミチン酸の混合単分子膜系について、その集合および配向特性、光化学的性質などの検討を行なった。表面圧-分子占有面積曲線から、約 $13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ を境にして二つの凝集構造の存在が示された。累積膜の吸収スペクトルは溶液中にくらべて、すべてのバンドが約 5 nm レッドシフトし、カルバゾリル基の会合が示された。偏光吸収スペクトルから、単分子累積膜中でカルバゾリル基は、その短軸および長軸を基板面に対して約 35 度傾けて配向していることが示された。単分子累積膜のモノマー発光の蛍光異方性比は、高粘度希薄溶液中にくらべていちじるしく小さく、カルバゾリル基間のエネルギー移動が示された。このような結果から、累積膜中でカルバゾリル基は十分近接して存在し、相互作用していることが示された。

1 緒 言

分子を単分子膜単位で組織化できる単分子累積膜は、種々の機能を分子レベルで制御する有力な方法の一つとして、近年注目を集めている。この方法では、水面上の成膜分子に適当な表面圧をかけた状態で累積するため、結晶に近い高秩序の組織化が可能である。また、室温あるいはそれ以下で膜形成ができるので、熱安定性は低い分子構造や機能の多様な分子設計が可能な有機化合物の組織化にとくに適しており、種々の機能性超薄膜が作成可能である。さらに、エネルギー移動、電子移動あるいは電荷輸送などにおいて重要な役割をするクロモホアの配列の分子制御が、ミセル、二分子膜などの自己集合型分子集合体にくらべて、単分子累積膜系では比較的容易に行なえる。

著者らは、両親媒性ポルフィリンなどの可視光を吸収する光反応中心に酸化還元分子を、それらの相対距離、配向、あるいは酸化還元電位を規制して単分子累積膜として組織化して光誘起電子移動過程を検討し、その分子制御をめざして研究している。すでに、両親媒性ポルフィリンとアラキンを含む単分子累積膜系のレーザー励起過渡光電流測定による導電機構の検討¹⁾、酸化還元補酵素フラビンの類縁体であるアロキサジン誘導体累積膜中のクロモホアの二軸配向や光電応答性など²⁾を明らかにしてきた。

本論文においては、光導電性ポリマーの有用なクロモホアであるカルバゾリル基をもち、光酸化還元型単分子累積膜系で電子供与体あるいは正孔キャリアーとしての機能が期待される 11-(9-

カルバゾリル)ウンデカン酸について、その集合特性および光化学的性質などを検討した。

2 実 験

2.1 試 料

11-(9-カルバゾリル)ウンデカン酸 (以下 CUA と略記する、モレキュラーブロープ社) およびパルミチン酸 (以下 PA と略記する、東京化成) は、エタノールから再結晶した。これら単独あるいは混合物をベンゼン(ドータイト・ルミナゾール)に溶解し ($4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)、単分子膜作成に用いた。

2.2 表面圧-分子占有面積曲線測定および累積膜の作成

表面圧-分子占有面積曲線測定および累積膜の作成には協和界面科学(株) HBM-AP 型表面膜圧計を用いた。ラウダ社 RMS 6 型恒温循環槽の水を表面膜圧計の水槽底部に循環して、サブフェイズの温度制御を行なった。また、室温もサブフェイズと同じ温度に制御した。サブフェイズには、蒸留水をミリポア社ミリ Q オーガネックスでさらに精製した超純水に CdCl_2 ($2.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を加えたものを用いた (pH 5.0)。0.22 μm ミリポアフィルターを通した窒素気流下で試料を水面上に展開し、バリエー移動速度 $20 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で表面圧-分子占有面積曲線を測定した。光学研磨石英ガラス ($13 \times 76 \times 1.1 \text{ mm}$) を基板に用いて、表面圧 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 15°C 、累積速度 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ で累積した。また、X 線回折測定には、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム (100 μm 厚) を基板として用いた。

九州大学大学院 総合理工学研究科 分子工学専攻, 816 春日市春日公園

- 1) T. Nagamura, K. Matano, T. Ogawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2019(1987).
- 2) T. Nagamura, K. Matano, T. Ogawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 759(1987).

2.3 紫外吸収スペクトルおよび蛍光スペクトル測定

紫外吸収スペクトルは日本分光(株) UVDEC-505 分光光度計で測定し、偏光吸収測定には日立 650-1424 紫外可視偏光フィルターを使用した。蛍光スペクトルおよび蛍光偏光度は日立(株) 650-10 S 蛍光分光光度計で測定した。これらのデータは旭計器(株) MP-1900 A デジタルパネルメーターでデジタル化して、富士通(株) FM-16 β マイクロコンピュータに取り込み偏光フィルターの吸収特性やベースラインの補正を行なった。偏光吸収スペクトルの入射角依存性測定には、基板を引き上げ方向軸の周りに回転しパルミチン酸累積膜を参照側に同じ入射角で用いた。膜面内の吸収スペクトルの異方性測定は、垂直入射で偏光角を変えて調べた。また、偏光子および検光子の四つの組み合わせにおける蛍光強度から平行 ($I_{//}$) および直交 ($I_{\perp}$) 偏光成分強度を求め、蛍光異方性比 r を次式で求めた。

$$r = (I_{//} - I_{\perp}) / (I_{//} + 2 \cdot I_{\perp})$$

2.4 X線回折測定

累積膜の構造解析には、九州大学中央分析センターの Stoe 社集中粉末法X線回折計を用いた。基板に平行にX線 ($\text{Cu } K_{\alpha}$) を入射し、回折像は湾曲位置敏感型検出器と Ortec 社 7010 マルチチャンネルアナライザーで観測した。回折角の校正は、アラキン酸カドミウム累積膜を用いて行なった。

3 結果および考察

3.1 カルバゾリルウンデカン酸とパルミチン酸の混合単分子膜系の表面圧-分子占有面積曲線

種々の混合比の CUA と PA に対する 15°C での表面圧-分子占有面積曲線を図 1 に示す。CUA 単独では、約 $10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ より高い表面圧は得られず凝縮膜にならなかった。これにパルミチン酸を混合すると、図 1 に示すように約 $13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ を境にして二つの集合状態が観測された。低圧側では、占有面積の大きい CUA の分率が増加するほど、より大きな分子占有面積で表面圧が現われ、CUA と PA が同一単分子膜中にあることが示唆された。

一方、高圧側での表面圧-分子占有面積曲線はいずれの混合系

Fig. 1 Surface pressure-molecular area isotherms for mixtures of 11-(9-carbazolyl)undecanoic acid (CUA) and palmitic acid (PA) at 15°C

The molar ratio of CUA and PA is as follows; (A) 0:1, (B) 1:19, (C) 1:9, (D) 1:4, (E) 1:2.7, (F) 1:0

Table 1 Molar ratio of CUA and PA, observed limiting area A_0 , and calculated limiting area A_c according to a molar fraction of PA

Molar ratio (CUA : PA)	A_0 (nm ²)	A_c (nm ²)
0 : 1	0.199	0.199
1 : 19	0.185	0.195
1 : 9	0.179	0.199
1 : 4	0.161	0.201
1 : 2.7	0.143	0.196

でもパルミチン酸単独の場合と同様な固体凝縮膜特性を示したが、極限面積は CUA 分率の増加とともに減少した。混合膜のモル比、実測の極限面積 (A_0) およびそれをパルミチン酸のモル分率で割った値 (A_c) を表 1 に示す。この結果から、パルミチン酸のモル分率で規格化した高圧側の極限面積は、パルミチン酸単独の極限面積と実験誤差内で一致することが示された。約 $13 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ で面積変化によらず、表面圧が一定の領域がみられ、CUA 分率とともにその領域は増加した。これらの結果とあわせて考えると CUA がその領域で squeeze out され、高圧側では水面上で二層構造の単分子膜が形成されているものと推定される。squeeze out による二層構造型累積膜の形成は、川端らにより長鎖 squarylium 誘導体とアラキン酸の混合系で報告されている³⁾。

3.2 混合単分子累積膜の作成とX線回折

累積は 15°C, $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ で行ない、いずれの混合膜においても良好なY膜が得られた (累積比 > 0.95)。本論文においては、CUA と PA の分子占有面積がほぼ等しいと考えられる混合比 1:2.7 のものについてのみ累積膜中のクロモホアの配列状態およびその光化学的性質を報告する。カルバゾリル基による 237 および 296 nm での吸光度を累積回数に対してプロットすると、図 2 に示すように直線関係が得られた。これらの結果から、水面上の CUA と PA の二層構造型単分子膜はきちんと累積されていることが示された。

Fig. 2 Dependences of absorbance at 237 nm (○) and 296 nm (△) for built-up films of a mixture of CUA and PA (1:2.7) on the number of deposition

- 3) Y. Kawabata, T. Sekiguchi, M. Tanaka, T. Nakamura, H. Komizu, K. Honda, E. Manda, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5270(1985).

Fig. 3 Schematic representation of a built-up film of a 1:2.7 mixture of CUA (○) and PA (—)

26 回累積した CUA/PA 膜の X 線回折では、鋭利な回折像（半値幅=0.02 度）が四次まで観測され、長周期は 4.54 ± 0.01 nm と求まった。この値は、パルミチン酸カドミウム累積膜の文献値⁴⁾と一致した。CUA の分子鎖長は、PA とほとんど同じである。そのため、後で述べる結果などから図 3 に模式的に示すような構造と推定される累積膜で CUA 一分子鎖長の回折像は、PA 二分子鎖長の偶数次の回折像に重なった可能性がある。また、CUA の分率が小さいので CUA の長周期に対応する回折像が非常に弱く、検出されなかった可能性も考えられる。層構造の詳細は、さらに検討中である。

3.3 単分子累積膜系の紫外吸収スペクトル

3.3.1 累積膜中のカルバゾリル基の会合：図 4 に 15 回累積膜（二層構造として両面で 60 層）と CUA のヘキサン溶液（ 1×10^{-5} mol·dm⁻³）の紫外吸収スペクトルを示す。累積膜系ではい

Fig. 4 UV absorption spectra for CUA in hexane (1×10^{-5} mol·dm⁻³) (dotted line) and a built-up film of a mixture of CUA and PA (1:2.7) prepared by 15 deposition processes (solid line)

4) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, M. Miyahara, Y. Otsubo, *J. Appl. Phys.*, 48, 771(1977).

ずれのバンドも約 5 nm レッドシフトしている。分子集合体系におけるこのようなシフトは、いくつかのクロモホアについて累積膜系⁵⁾⁶⁾あるいは二分子膜系⁷⁾で観測されており、クロモホアの会合による励起子相互作用の結果と考えられている。そのような励起子相互作用の第一近似として、隣接双極子-双極子相互作用で取り扱った Kasha による次式⁸⁾を用いて吸収のシフト $\Delta\nu$ (波数) から会合状態を検討した。

$$\Delta\nu = 2 \cdot (N-1) \cdot \mu^2 \cdot (1-3 \cos^2 \gamma) / (h \cdot c \cdot N \cdot d^3)$$

ここで h は Planck 定数, c は光速, N は距離 d だけ離れたクロモホアの会合数, μ は遷移モーメント, γ はクロモホアの中心を結ぶ線と各遷移モーメントのなす角度である。CUA のヘキサン溶液の紫外吸収スペクトルから、各吸収バンドの振動子強度を求め各吸収バンドの遷移モーメントを表 2 のように決定した。 $d=0.4$ nm とすると⁵⁾⁷⁾ γ の値は $N=2, \infty$ に対して表 2 のように求められた。会合数は未知なのでこれらの値は遷移モーメントの相対配置の分布範囲を示している。CUA は C_{2v} の対称性をもち、その遷移モーメントは短軸 (342 および 232 nm) と長軸 (291 および 258 nm) に向いている⁹⁾。すなわち累積膜中でカルバゾリル基がその短軸および長軸を図 5 に模式的に示すように中心線に対し平均値としては、ほぼ同じ角度 (約 41~44 度) で会合していることが示唆された。

3.3.2 偏光吸収スペクトル：基板に対し垂直入射で、偏光角を 0~180 度の範囲に変えて吸収スペクトルを測定すると、どのバンドの吸光度にも変化は認められなかった。このことは、膜面内での遷移モーメントの成分がランダム分布していること、すなわち、基板の引き上げ方向に対するカルバゾリル基の特定の配向はないことを示している。一方、図 6 に示すように基板の引き上げ方向 (Y 軸) の周りに回転して、入射角を変えると、図 7 に 237 nm の吸光度 (○) について示すような明瞭な入射角依存性がすべてのバンドで観測された。この結果から基板面に対してカ

Table 2 Transition dipole moment M , the spectral shift $\Delta\nu$ of each band in a built-up film (CUA : PA = 1 : 2.7), and the angle γ between M and the line connecting the center of aligned chromophores for the aggregation number $N=2-\infty$

Wavelength (nm)	M (D)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	γ (deg)
342	1.91	-421	24.9~40.5
291	3.70	-580	44.3~49.4
258	3.10	-731	36.0~45.4
232	5.72	-798	48.6~51.6

5) K. Fukuda, H. Nakahara, *J. Colloid Interface Sci.*, 98, 555(1984).

6) H. Nakahara, K. Fukuda, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Phys. Chem.*, 90, 6144(1986).

7) M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 87, 1134(1983).

8) E. G. McRae, M. Kasha, in L. G. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg, eds., "Physical Processes in Radiation Biology", Academic Press, New York (1964) p. 23.

9) L. E. Nitzsche, C. Chabalowski, R. E. Christoffersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4794(1976).

Fig. 5 Schematic representation of aggregation of carbazoyl chromophores in built-up films

R represents a long ω -carboxylalkyl group
 γ is the angle between the line connecting centers of chromophores and the transition dipole moment, which lies along either a long or a short axis of a carbazoyl ring

Fig. 6 Measurement of the incident angle (β) dependence of polarized absorption spectrum

A quartz plate was rotated around the dipping direction (Y-axis)

ルバゾリル基が配向していることがわかる。その定量的評価をつぎのようにして行なった。光の偏光方向の単位ベクトルを k , 遷移モーメントを M とし, 図 6 のように基板の法線となす角を ϕ , その投影が基板の引き上げ方向となす角を θ , 偏光の入射角を β とする。 θ は上に述べたようにランダム分布していることがわかったので, θ について平均化すると, 吸光度の入射角依存性 $A(\beta)$ は次式で表わされる。

$$A(\beta) = \text{定数} \cdot \{ \langle \cos^2 \phi \rangle + \cos^2 \beta \cdot (2 - 3 \langle \cos^2 \phi \rangle) \} / 2$$

ここで, $\langle \cos^2 \phi \rangle$ は遷移モーメントの基板の法線に対する分布の平均値を示す。この式から, その平均値が $2/3$ より大きければ, 下に凸, それより小さければ上に凸の入射角依存性が期待される。また, 基板の幅が入射光の幅より大きい範囲では, 光照射面積 (励起される分子数) は入射角とともに $1/\cos \beta$ で増加する。本実験の入射角依存性は, このような条件で測定したので実測の吸光度 (○) に $\cos \beta$ をかけて補正したのが, 図 7 の × である。 ϕ の分布の最大値と最小値をパラメーターとして入射角依存性の実測と計算値で最小二乗法を行なった。その結果の例を図 7 に ● で示す。このようにして決定された ϕ の範囲はつぎのとおりで

Fig. 7 Incident angle (β) dependences of polarized absorbance at 237 nm for the same built-up film as shown in Fig. 4

(○) Observed absorbance, (×) Corrected absorbance, and (●) calculated absorbance
 See text for details

ある; 347 nm: 50~54 度, 296 nm: 54.5~55.5 度, 264 nm: 42~70 度, 237 nm: 50~66 度。すなわち, 基板の法線に対するカルバゾリル基の傾き角 ϕ の平均値は短軸で 52~58 度, 長軸で 55~56 度で, ϕ の分布は最大でも ± 14 度と求められた。このような結果から, カルバゾリル基が基板面に対してその両軸を約 35 度傾け, きわめて秩序正しく配列していることがわかった。

3.4 単分子累積膜系と高粘度希薄溶液中の蛍光偏光測定

図 8 に混合単分子累積膜系および無蛍光グリセリン中 (1×10^{-5} mol·dm $^{-3}$, 0°C) の 370 nm でモニターした蛍光異方性比の励起波長依存性を示す。最低励起状態への吸収バンド (342 nm) の異方性比は, 累積膜系の方がきわめて小さいことがわかった。吸収と発光の遷移モーメントの向きが異なる短波長側では, グリセリン中でも異方性比は減少し, 累積膜系とほとんど一致した。高粘度希薄溶液中にくらべて累積膜系でのいちじるしい偏光解消の原因をつぎのように考察した。内的および外的要因による偏光解消

Fig. 8 Dependences of fluorescence anisotropy ratio monitored at 370 nm on the excitation wavelength for (×) CUA in glycerol (1×10^{-5} mol·dm $^{-3}$) at 0°C, and (○) the built-up film shown in Fig. 4 at 20°C

まで含めた蛍光異方性は次式で表わされる。

$$r = r_0 \cdot (3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) \cdot (3\langle \cos^2 \omega \rangle - 1) \cdot (3\langle \cos^2 \delta \rangle - 1) / 8$$

ここで α は励起光の電気ベクトルと吸収の遷移モーメントのなす角、 ω は吸収の遷移モーメントと発光の遷移モーメントのなす角、 δ は励起寿命中に発光の遷移モーメントが変化した角を表わす。 $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ はランダム分布では0.6であるが、前に述べたように本研究の単分子累積膜系では遷移モーメントは基板に対して配向しているので、その分布範囲での平均化が必要である。342 nmの遷移モーメントが基板の法線に対して50~54度に分布しているという結果から、 $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 0.424$ と求められた。すなわち、このような配向系では、ランダム分布系にくらべて蛍光異方性比は約0.35倍に減少することが予想される。累積膜系の実測の異方性比は、この値よりさらに小さくグリセリン中の約20%であった。両系で内的要因(ω)は同じであり、また、外的要因のうちBrownian運動はいずれの系でも考えられないので、累積膜中でのさらなる偏光解消はエネルギー移動によるものと考えられる。上に述べた吸収および発光スペクトルのシフトなどから、カルバゾリル基は十分近接して存在することが示されており、図3に模式的に示すような累積膜中で容易にエネルギー移動が起こると思われる。カルバゾリル基を含む水溶液中の二分子膜でもクロモホアの配列による非常に効率的なエネルギー移動が観測されてい

る¹⁰⁾。また、同様なカルバゾリル二分子膜系のレーザーイオン化による電荷分離でカルバゾリル基間の正孔移動を示唆する結果も得られている¹¹⁾。

4 結 論

CUAとPAの混合単分子累積膜系でカルバゾリル基は高秩序で分子配列し、相互作用していることが示された。このような酸化還元基の配列系は、光誘起電子移動過程において高効率電子供与体あるいは電荷輸送体として働くことが期待される。光反応中心との組み合わせの効果あるいはCUAとPAの混合単分子累積膜系の凝集構造および光物理化学的特性をさらに詳しく検討している。

ポリ(エチレンテレフタレート)フィルムを提供頂きました九州大学斎藤省吾教授に感謝致します。本研究の一部は、文部省科学研究費補助金特定研究(61223020および61103006)の補助により行なわれた。

- 10) T. Kunitake, M. Shimomura, Y. Hashiguchi, T. Kawanaka, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 833.
- 11) N. Takeyama, H. Sakaguchi, Y. Hashiguchi, M. Shimomura, H. Nakamura, T. Kunitake, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, 1985, 1735.

Special Articles on Thin Films—Preparation, Structure and Properties

Molecular Orientation and Photochemical Properties of Monolayer Assemblies Containing 11-(9-Carbazolyl)undecanoic Acid

Toshihiko NAGAMURA*, Shigenobu KAMATA and Teiichiro OGAWA

*Department of Molecular Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University; Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan*

Assembling and spectroscopic properties of mixed monolayers of 11-(9-carbazolyl)undecanoic acid (abbreviated to CUA) and palmitic acid were studied. Surface pressure-molecular area isotherms for these mixtures at 15°C shown in Figure 1 indicated two kinds of monolayer structure above and below 13 mN·m⁻¹, respectively. UV absorption spectrum of built-up films was red-shifted as compared with that for CUA in hexane. This result suggested the aggregation of carbazolyl chromophores, which was analyzed by the exciton interaction model. The polarized absorption spectrum showed dependence on the incident angle. The simulation of the incident angle dependence indicated that carbazolyl groups were aligned in built-up films with a high degree of orientation with respect to the film surface. The fluorescence anisotropy ratio of built-up films excited at 342 nm was much smaller than that of CUA in a dilute viscous solution, which was interpreted as a result of energy transfer. All these results indicated the interaction of aligned carbazolyl chromophores, which should play an important role in electron or energy transfer reactions.