

## 機能制御のデザイン：単分子累積膜系の光機能とクロモフォアの配列制御

長村，利彦  
静岡大学電子工学研究所

<https://doi.org/10.15017/6572>

---

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告．3 (2)，pp.217-227，1990-12-10．九州大学機能物質科学研究所  
バージョン：  
権利関係：

# 機能制御のデザイン — 単分子累積膜系の光機能とクロモフォアの配列制御 —

長村利彦\*

## Molecular Design for Controlling Functionality—Photochemical Properties of Ordered Chromophores in Monolayer Assemblies

Toshihiko NAGAMURA

Monolayer assemblies containing redox chromophores were prepared to investigate photon-photon and photoelectric conversion in highly ordered systems. Highly amplified fluorescence quenching and efficient energy transfer depending on the molar fraction were clarified in monolayer assemblies containing carbazolyl chromophores. The second harmonic generation from alternate monolayer assemblies containing Ru(II)-complex was controlled photochemically by the second laser pulse. Transient photocurrents in monolayer assemblies containing amphipathic porphyrin as a photo-reaction center and redox chromophores as a charge transporting system were measured upon the excitation with a pulsed dye laser together with steady photocurrents. Both transient and steady photoelectric properties of monolayer assemblies were controlled by the ordered redox chromophores. Ion-pair charge-transfer(CT)complexes of 4,4'-bipyridinium with tetrakis[3,5'-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate anion were formed. The excitation of a CT band in monolayer assemblies under an inert atmosphere resulted in the persistent and reversible photoreduction of 4,4'-bipyridinium ion. The molecular orientation of 4,4'-bipyridinium cation radicals was controlled by the substituents. The promising applicability of ordered organic thin films to the molecular systems for optical conversion and storage was demonstrated.

### 1. はじめに

価電子帯、伝導帯の二つの電子エネルギーバンド構造で光電応答などの特性が決まる無機材料に対し、有機物では分子構造が物性に反映され、さらにその組織化で多様な光変換機能の発現が期待される。そのようなモデルの一つとして電子移動反応を通して光エネルギーを化学エネルギーに変換している光合成のチラコ

イド膜がある。最近、X線結晶構造解析により光合成細菌の光反応中心の精巧な分子配列が明らかにされ、1988年度のノーベル化学賞が授与されたのは記憶に新しい<sup>1)</sup>。スペシャルペアと呼ばれるクロロフィルダイマーが可視光を吸収し、約1.7 nm離れた第一のアクセプターに約3psという極めて短い時間で電子が移動する。以後、精密に配列されたクロモフォア間を逆反応より百倍以上も速く電子が次々に伝達され、高い効率で可視光による電荷分離が達成されている。高度な光機能発現のためには、化合物の分子設計と配列の分子制御が必要と思われる<sup>2)</sup>。本稿では、酸化還元クロモフォアの配列制御と組織化された単分子累積膜系の

受理日 平成2年8月6日

\*静岡大学電子工学研究所

本論文は、1989年機能物質科学研究所講演会(1989年12月8日)に於ける講演内容をまとめたものである。

図1に模式的に示すような光応答性について、著者らの最近の研究を中心にまとめた。

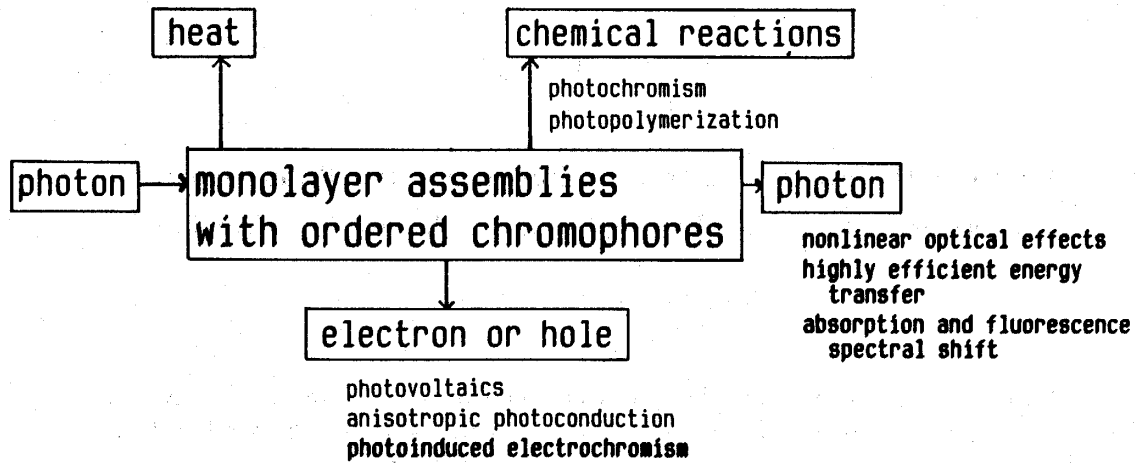


図1 Schematic representation of photoresponses of monolayer assemblies containing chromophores.

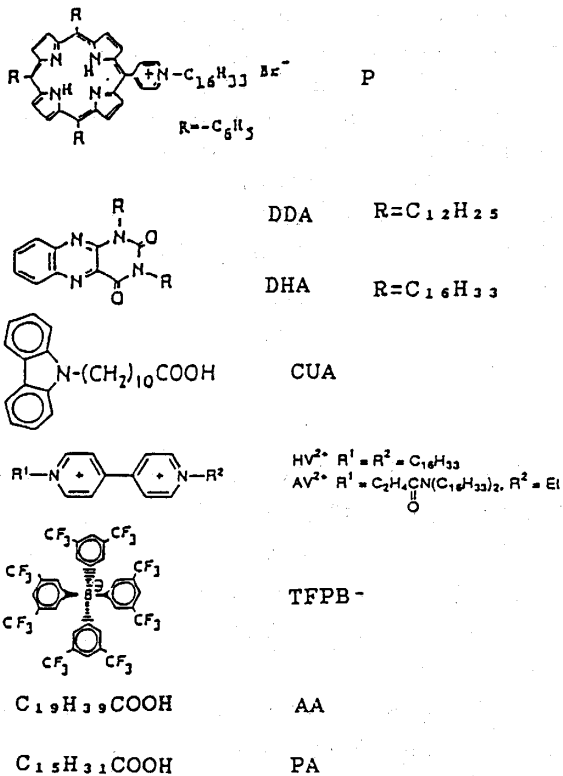


図2 Structure and abbreviation of compounds employed in the present study.

## 2. 酸化還元型単分子累積膜の構成

図2に示す化合物を主に用いて単分子累積膜を構成した。表面圧-分子占有面積曲線測定及び累積膜の作成には協和界面化学(株) HBM-AP型表面膜圧計を用いた。光学研磨石英ガラス、アルミニウムを蒸着したスライドガラスあるいは導電性ガラスを基板に用いて、最適の表面圧及び温度、累積速度 5 mm/min で累積した。また、X線回折及び電子スピン共鳴測定用試料には、ポリエチレンテレフタレートフィルム (0.1mm厚) を基板として用いた。

構造解析は小角X線回折、キャパシタンス測定、吸光度測定、エネルギー移動などにより行い、いずれの場合も単分子膜二層を繰り返す単位とするY型の良好な累積膜の形成が確認された。小角X線回折測定は九州大学中央分析センターで行った。

## 3. 単分子累積膜中の酸化還元クロモフォアの配列状態

### 3.1 吸収及び蛍光スペクトルシフト

単分子累積膜中ではクロモフォアが近接して存在するため、その相互作用がおこりクロモフォアが孤立している希薄溶液中などに比べて吸収・蛍光スペクトルのシフトやJ-バンドなど特有の吸収・蛍光スペクトルが見られることがある。アラキジン酸を20℃、30mN/mで3層累積した石英ガラスに DDA を20℃、20mN/mで4層累積した系の吸収スペクトル (実線) は、図3

に示すように  $n$ -ヘキサン溶液中 (点線) に比べて378及び318nmの二つのバンドがレッドシフト、252nmのバンドがブルーシフトした<sup>3)</sup>。クロモフォアの相互作用によるスペクトルシフトは、粗い近似では、隣接遷移双極子相互作用のみを考慮した Kasha の式で表される<sup>4)</sup>。

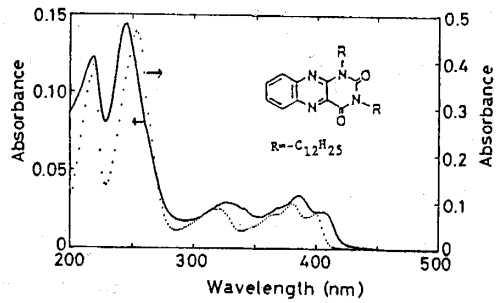


図3 absorption spectra of DDA in monolayer assemblies (solid line) and in  $n$ -hexane (dotted line).

互いに平行で並進的に等価な遷移モーメントでは、クロモフォアの中心を結ぶ線と遷移モーメントのなす角がマジックアングル (54.7度) より大きければブルーシフト、それより小さければレッドシフトを示すことになる。 $n$ -ヘキサン中の吸収スペクトルから各バンドの振動子強度を求め各バンドの遷移双極子モーメントを決定した。それらの値と実測のスペクトルシフト値から、Kasha の式により配列したクロモフォアの中心を結ぶ線と各遷移モーメントのなす角を評価した。このような結果から単分子累積膜中でアロキサジン環は図4に模式的に示すように配列していると解析された ( $\gamma$ : 約44度、 $\delta$ : 約57度)<sup>3)</sup>。

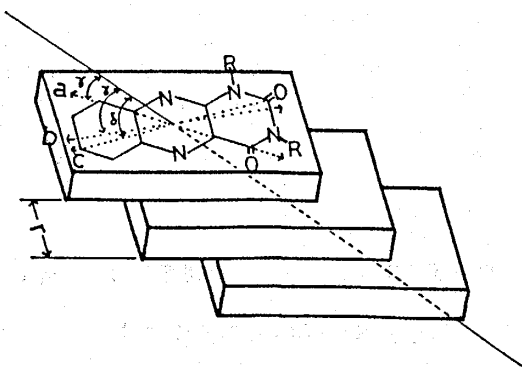


図4 Schematic representation of arrangements of alloxazine chromophores in LB films. The arrows a, b, and c show approximately the direction of transition moments for absorptions at 378, 318, and 252 nm, respectively.

また、疎水部にクロモフォアをもつ11-(9-カル

バズリル) ウンデカン酸とパルミチン酸の混合累積膜系では、すべての吸収バンド及び蛍光スペクトルがレッドシフトを示した<sup>5), 6)</sup>。この場合はカルバズリル基の対称性がアロキサジンより高く遷移モーメントは長軸と短軸の二方向しかない。累積膜中でカルバズリル基の中心を結ぶ線にほぼ45度傾いて、二つの軸とも配列していることが示された<sup>5)</sup>。このようにアロキサジンやカルバズリル基は、累積膜中で環面を互いに平行にして規則的に配列していることがわかった。

このようなクロモフォアの相互作用及び分子配列をより近似を高めて表すため、我々は次にのべる三次元拡張双極子モデルを提唱した<sup>7)</sup>。すなわち Kasha らのように遷移モーメントを点双極子として近似するのではなく、拡りのある双極子として取り扱い、その相互作用も隣接のみでなく図5に示すように三次元的に配列しドメインを形成したすべてのものを考慮した。全クーロン相互作用エネルギーが最小になるようにクロモフォアは配列するというものである。Kasha 等の以前のモデルでは予測できなかったカルバズリル基の長短両軸方向あるいは対称性の低いアロキサジンの3つの異なる方向の遷移モーメントの吸収スペクトルシフト及び基板に対する配向をこのモデルによりかなりよく説明することができた<sup>7)</sup>。

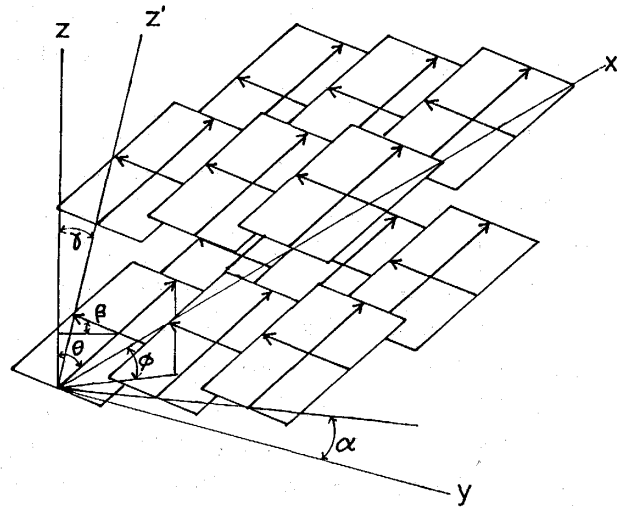


図5 Schematic representation of arrangements of carbazoyl chromophores in a three-dimensional extended dipole model.

### 3. 2 基板面内及び面法線方向のクロモフォアの配向

累積膜中のクロモフォアの配向状態は偏光吸収スペ

クトルの入射角および偏光角依存性から評価される。膜面内の配向状態の評価には、基板面に垂直に直線偏光を入射しその偏光面を回転して吸収スペクトルを測定した。通常は遷移モーメントの基板面内成分はランダム分布しており、垂直入射では吸光度の偏光角依存性はみられない。しかし、上述のアロキサジン単分子累積膜では、387nmの吸光度が偏光角に依存し、p-偏光（光の電気スペクトルが入射面に平行）で最大値(A<sub>p</sub>)、s-偏光（光の電気スペクトルが入射面に垂直）で最小値(A<sub>s</sub>)を示した<sup>3)</sup>。その遷移モーメントの膜内成分がランダムでなく基板の浸漬方向に垂直により多く分布していることがわかった。種々検討した結果、水面上から基板への移行過程でこのような面内での配向が生じたと結論された。

基板面法線方向のクロモフォアの配向状態は、基板の引き上げ方向を中心にして基板を回転し異なる入射角で吸収スペクトルを測定して評価した。光路長が入射角で変化するのでその補正が必要であるが、屈折率の関係で基板に対する入射角そのものでは補正できない。ところでs-偏光は光の電気スペクトルが入射面に垂直なので、それによる吸光度は入射角に依存しないはずである。実際にs-偏光を用いて入射角依存性を測定すると、入射角に依存してs-偏光でも見かけの吸光度が増加した<sup>8)</sup>。そこで、s-偏光の吸光度が一定になるように補正係数を求めた。その値は、累積膜による屈折のため基板に対する入射角そのものを用いたものより小さかった<sup>8)</sup>。

ポルフィリン(P)とアラキジン酸の20及び50mN/mでの混合累積膜で吸光度の偏光角依存性は見られず、面内成分はランダム分布であった。p-偏光による吸光度の入射角依存性を図6に示す。

○は実測値、●は先にもとめた補正係数を実測値にかけたものである。実線はクロモフォアの基板面法線方向の分布を考え、実測値との最小二乗法で計算した依存性である。このような結果から、いずれの累積膜中でもポルフィリン環は基板の法線に対して70-78度傾いて、即ち基板面に平行に近く配向していることがわかった。また、50mN/mでの累積膜の吸光度は20mN/mのものに比べて約2倍あり、ポルフィリンのみかけの分子占有面積は約半分であった。このような結果から約35mN/mでポルフィリン環は、その配向を変えることなく一部が混合単分子膜から抜け出して、(squeezing out) 積み重なったと結論された<sup>8)</sup>。同様な入射角依存性の検討から、アロキサジン誘導体ではクロモフォ

アは基板にはほぼ平行に、11-(9-カルバズリル)ウンデカン酸とパルミチン酸の混合累積膜では約45度傾いて配向していることが分かった<sup>3), 5)</sup>。

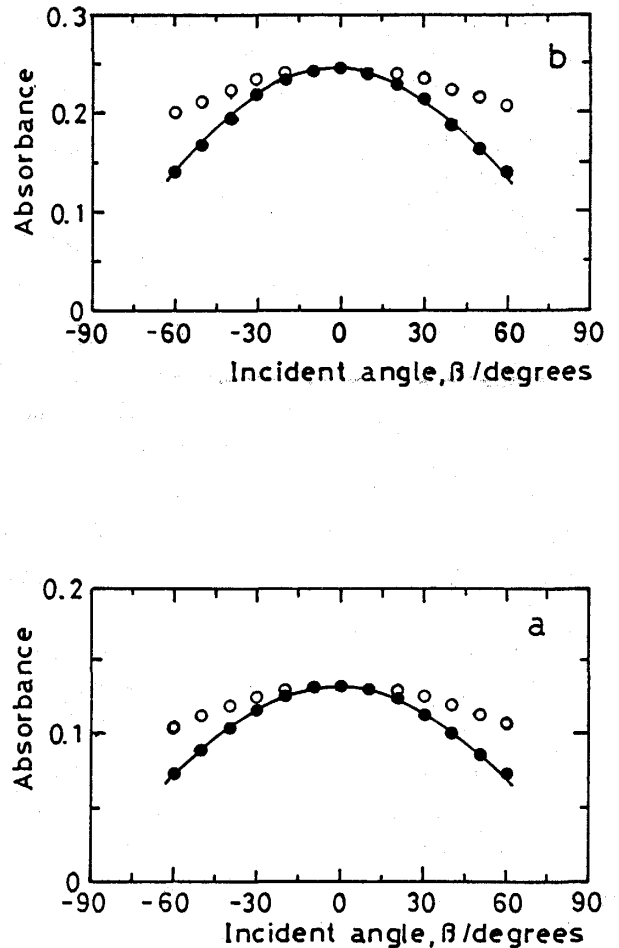


図6 Incident angle dependences of p-polarized absorption for mixed monolayer assemblies of amphiphatic porphyrin P and arachidic acid (1:5) deposited at (a) 20 and (b) 50 mN/m at 18°C, pH 6.3. ○ observed. ● corrected values, Solid lines show the calculated dependences.

#### 4. 酸化還元基を含む単分子累積膜系の光-光変換

##### 4.1 混合累積膜系のモル分率に依存したエネルギー移動と蛍光消光の増幅

累積膜中でこのように相互作用し配列したクロモフォア間で効率的なエネルギー移動が起こることが、著しい偏光解消から示唆された<sup>5)</sup>。効率的なエネルギー移動は、極微量のエネルギーアクセプターの依存により直接的に明らかにされた。<sup>9)</sup>。ドナーの11-

(9-カルバゾリル) ウンデカン酸に対して一定量(470ppm)の5H-ベンゾ[b]カルバゾール誘導体をアクセプターとして含む系でパルミチン酸との混合単分子膜を構成し、エネルギー移動を調べた。その結果をクロモフォア(ドナーとアクセプター)のモル分率5%及び10%について図7に示す<sup>9)</sup>。

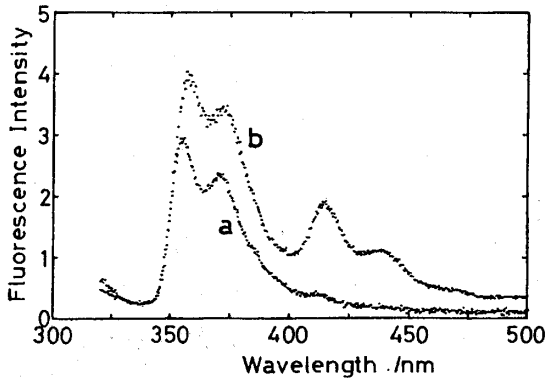
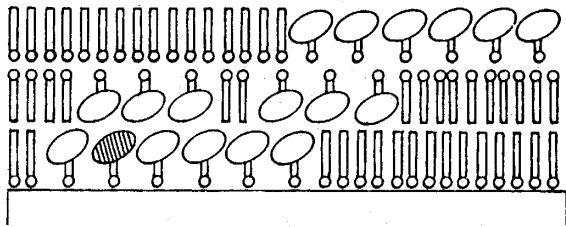
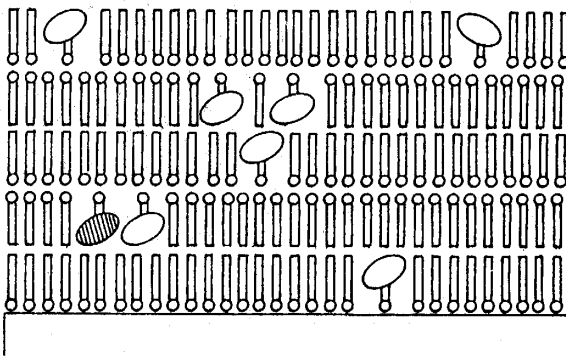


図7 Fluorescence spectra of mixed monolayer assemblies of palmitic acid (PA) and 11-(9-carbazolyl) undecanoic acid(CUA) containing small amounts (470ppm) of acceptors. Total chromophore contents,  $f_c$ : (a)5%,(b)-10%.



(a)



(b)

図8 Schematic representation of the mixed monolayer assemblies including donors, acceptors (shaded ones), and fatty acid with (a) a higher  $f_c$  and (b) a lower  $f_c$  value.

クロモフォアのモル分率が5%では、ほとんどカルバゾリル基(ドナー)のみの蛍光(354, 369nm)が観測された。ドナーとアクセプターの比率は一定であるにもかかわらず、全クロモフォアのモル分率が10%に増加した混合累積膜ではアクセプターの強い蛍光が417及び442nmに観測された。アクセプターとドナーの蛍光強度比は約5%以下ではほとんどゼロでそれ以上ではクロモフォアのモル分率ともに増加し、約20モル%以上では飽和する傾向が見られた。このような結果は、ランダム分布したドナーとアクセプター間のフェルスター型エネルギー移動では説明できなかった<sup>9)</sup>。アクセプターとして微量のペリレンをドーブしたポリ(N-ビニルカルバゾール)やN-イツプロピルカルバゾールの結晶で提案されている励起子のホッピング移動モデルで解析された<sup>10)</sup>。寿命内でのホッピング数が混合累積膜中のクロモフォアのモル分率で大きく変わり、27モル%の系ではエネルギーは約20nm移動することが分かった<sup>9)</sup>。図8に模式的に示すようにクロモフォアの相互作用の程度あるいはドメインの大きさがモル分率で変化することが示唆された。このような単分子累積膜系に配列したクロモフォア間の長距離エネルギー移動によりさらに興味深い現象が観測された。アクセプターを含まない11-(9-カルバゾリル)ウンデカン酸とパルミチン酸との混合単分子膜系でカルバゾリル基の蛍光は、空气中あるいは脱気下での照射により急激に減少し数分間で約1/2になり、それ以後はゆっくり減少した<sup>6)</sup>。同じ試料を溶液中で照射しても蛍光は全く減少しなかった。単分子累積膜系の減少挙動は図9に空气中について示すように11-(9-カルバゾリル)ウンデカン酸のモル分率に著しく依存し、2モル%では初期の速い減少は見られなかった。

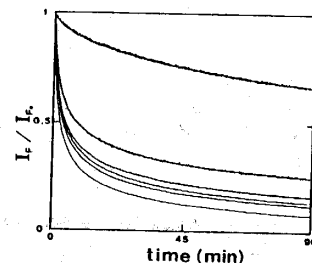


図9 Time-dependences of fluorescence intensity at 355 nm for two mixed monolayers of CUA and PA irradiated at 290 nm in air at 15°C. The molar fractions of CUA for the curves is as follows from the top: 2, 5, 15, 25, 30, and 40 mol%.

脱気下ではやや遅くなったが同様な減少がみられた。

光照射初期には空気中でも吸収スペクトルの変化は全く見られなかった。即ちカルバゾリル基の蛍光が混合累積膜中のモル分率に依存して著しく増幅されて消光していることになる。これらの現象は図10に模式的に示すように光化学的あるいは会合状態の熱的な微小変化で生成した極微量の無輻射性のアクセプターサイトへの配列したクロモフォアを介しての効率的エネルギー移動によるものと考えられる<sup>6)</sup>。

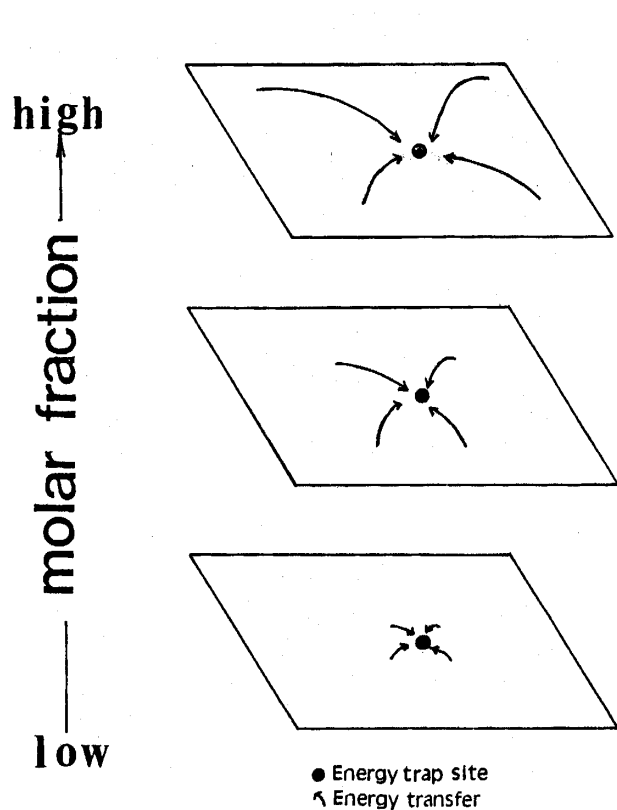


図10 Schematic representation of energy transfer to energy trap site(●) depending on the molar fraction of CUA in mixed monolayer assemblies.

#### 4. 2 単分子累積膜系の光学的非線形応答の光制御

入射光の波長を半分にする二次非線形光学効果は二次分子分極率がゼロでなくさらに分子が反転対称をもたないように配置された場合にのみ発現される。実用化されている無機物に比べて有機化合物では分子構造と置換基により二次分子分極率がずっと大きなものができる。また、反転対称をもたないような配置は、単

分子累積膜系で比較的容易にできるため多くの研究がなされている。著者らは、九大工松尾教授との協同研究で Ru(II) ビピリジン錯体の交互累積膜で金属錯体として初めて二次非線形光学効果を観測した<sup>11)</sup>。図11のように通常のY膜では二次高調波は観測されないが、Ru(II) ビピリジン錯体を含まない単分子膜との交互累積により本来の光機能が発現されるわけである。

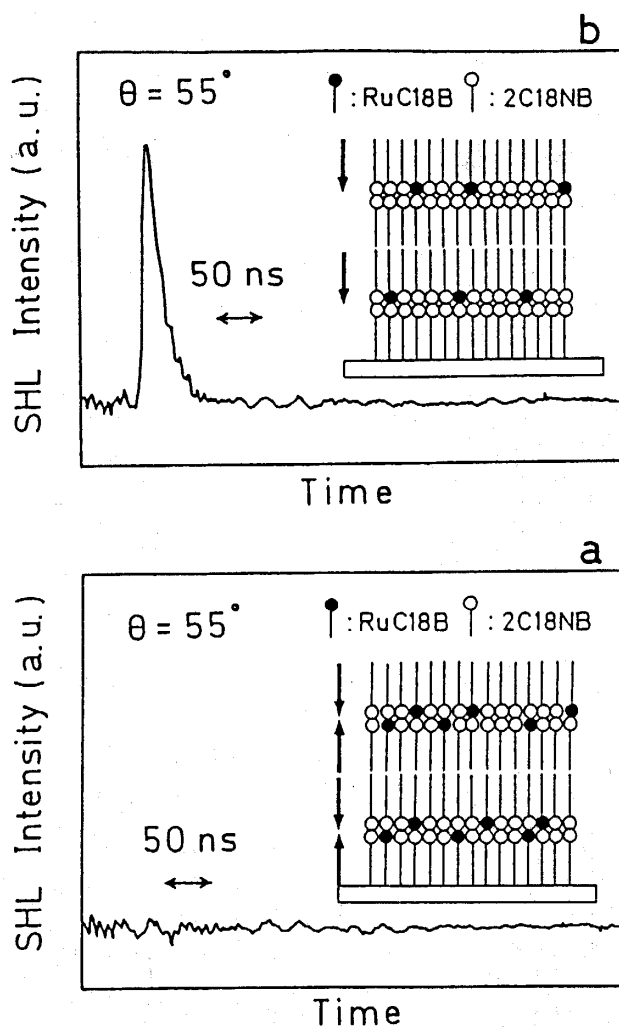


図11 Temporal profiles of second harmonic light from (a) usual Y-type and (b) alternate LB films of Ruthenium(II)-bipyridine complex and dioctadecyldimethylammonium amphiphile.

さらにこの錯体を355nmのレーザーで光励起することにより、図12に示すように二次非線形光学効果を光で制御(変調)できることを初めて明らかにした。

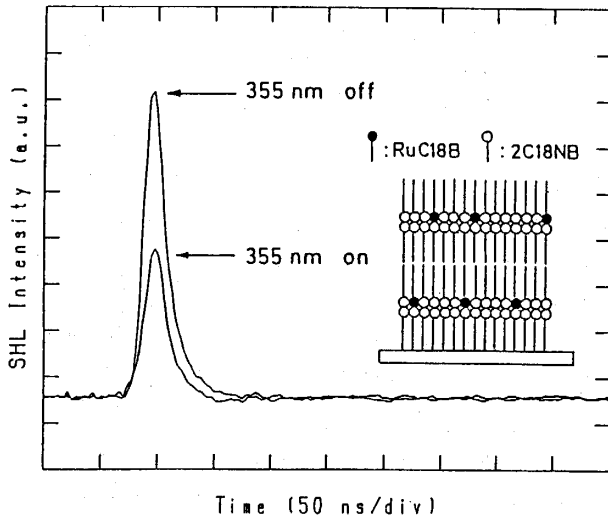


図12 Effect of irradiation of 355 nm laser pulse on temporal profiles of second harmonic light from alternate LB films of Ru(II) complex.

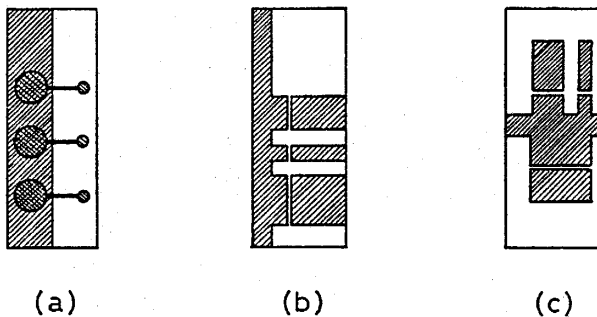


図13 Schematic representation of metal electrodes for measurements of photoelectric properties of LB

films: (a) sandwich type, (b) and (c) surface gap type for photoconductivity perpendicular and parallel to the dipping direction, respectively.

## 5. 酸化還元基を含む単分子累積膜系の光電変換とフォトエレクトロクロミズム

### 5.1 単分子累積膜系の定常光電流と異方的光導電性

単分子累積膜系の光電変換は、図13に模式的に示すようにサンドイッチ型(a)あるいは表面ギャップ型(b, c)アルミニウムなどの金属電極を真空蒸着し、外部からバイアス電圧をかけてあるいは異種の電極系でクロモフォアが吸収する光を照射して観測した。

前述のアロキサジン4層累積膜のサンドイッチセルでその吸収スペクトルによく対応した光電流の波長依存性が観測された<sup>3)</sup>。

アロキサジンの光励起状態から外部電場の助けによりキャリアが生成したことがわかる。上述のようにアロキサジン環は相互作用しつつ累積膜面にほぼ平行にならび、さらに基板面内での配向の異方性が観測された。そこで基板面に平行(基板の浸積方向に平行及び垂直)及び基板面に垂直方向の光導電性を観測した<sup>3)</sup>。面内光伝導度は浸積方向に平行で $1.1 \times 10^{-9}$ 、垂直で $1.4 \times 10^{-9}$  S/cmと求められ実験誤差内ではほぼ同じであった。この結果は面内配列の秩序性あるいはドメインサイズが小さいためと考えられる。面に垂直方向の光伝導度は、面内のそれに比べて約 $10^6$ 倍小さく、膜面にほぼ平行に配列したアロキサジン環が大きな面内導電性に寄与していることがわかった<sup>3)</sup>。

ITO基板にアラキジン酸カドミウムを1層、ポルフィリンPとアラキジン酸の混合物を6層累積しアルミニウムを蒸着した系(ITO/A1P6/A1系)の光電応答性を調べた<sup>12)</sup>。0.3mW/cm<sup>2</sup>の光強度で短絡光電流 $I_{sc}$ は約 $5 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>で、光電流量子収率は約 $3 \times 10^{-3}$ であった。光電流の波長依存性は累積膜系のポルフィリンPの吸収スペクトルとよく対応し、光電流がポルフィリンの励起に基づくことを示している。アルミニウムをサンドイッチ電極とし $3.6 \times 10^5$  V/cmの電場をかけた同様な系で、ポルフィリン層に隣接したアラキジン酸の層数を増すと定常光電流の値は指数関数的に減少した。本実験系でホールと考えられるフォトキャリアがアラキジン酸層中で減衰することをこのような結果は示唆している<sup>13)</sup>。

### 5.2 単分子累積膜系のパルスレーザー励起光電流と導電機構

我々はパルス色素レーザー励起による単分子累積膜系の過渡光電流を初めて報告した<sup>13)</sup>。過渡光電流は高速増幅後デジタルメモリで観測した。

前述のITO/A1P6/A1系のパルスレーザー励起(520nm, 10ns)による過渡光電流の時間及びバイアス電圧依存性を図14に示す<sup>12)</sup>。



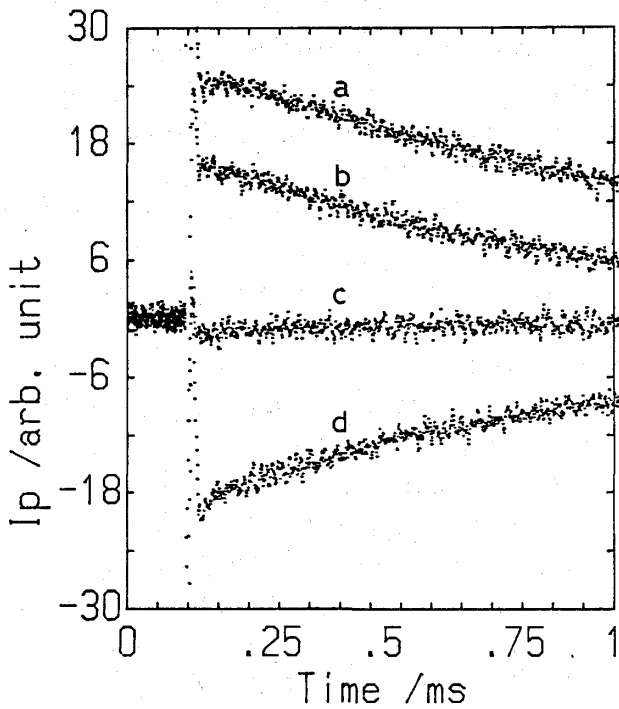


図14 Time and bias voltage dependences of transient photocurrents of an ITO/A1P6/A1 system excited with a dye laser (520 nm, 10 ns). Bias to Al: (a) +0.85, (b) +0.20, (c) -0.40, (d) -1.20 V.

過渡光電流はアラキジン酸のみの系(A7系)では観測されないことから、アルミニウム電極に起因するものではないことが確認された。アルミニウムに $-0.4\text{ V}$ のバイアス電圧をかけるとほとんど電流は観測されなかった。それより正のバイアス電圧をかけると正の過渡光電流が、負のバイアス電圧では負の過渡光電流が観測された。両方の電極にアルミニウムを用いた同様なサンドイッチセルでは、外部バイアスをかけて初めて過渡光電流が観測された<sup>13)</sup>。Pを含む系の過渡光電流の初期値の励起波長依存性は、Pの吸収スペクトル(Q-バンド)とよく対応し、ポルフィリンの励起によることが確認された。過渡光電流は、観測系の応答時間で立ち上がり、フォトキャリアーの生成は極めて速いことが確認された。その減衰は立ち上がり比べて極めて遅く、いずれの場合も、初期のわずかの速い成分を除くと単一指数関数的であった<sup>13), 14)</sup>。過渡光電流の対数プロットは、いずれの場合も直線を与えたので、その傾きの逆数をフォトキャリアーの寿命とした。寿命はポルフィリン層に隣接するアラキジン酸層

数の増加に伴って指数関数的に減少した。パルスレーザー励起で生成したフォトキャリアーが一次反応で減衰すれば定常光電流はその寿命に比例し、過渡光電流の寿命と定常光電流値は同じ減衰特性長を示すことになる<sup>13)</sup> 同じ累積膜系の定常光電流による特性減衰長は、寿命から求めた値とほぼ同じであった。即ち、観測された過渡光電流の減衰と定常光電流の挙動がよく対応し、フォトキャリアーの減衰を反映していることがわかった。

暗電流及び定常光電流の結果から、単分子累積膜系の導電性は従来、疎水基層で隔てられた親水部間でのトンネリング機構で説明されていた<sup>15)</sup>。しかし本実験の結果は、フォトキャリアーの移動に関しては疎水層を介して隣合う親水部間の単純なトンネリング機構では充分でないことを示唆している。リジッドマトリックス(凍結溶媒)中の長距離ホール移動<sup>16)</sup>、分子内の長距離電子移動あるいは緒言で述べた光合成のスペンシャルペアから第一アクセプターへの極めて速い電子移動などで考えられている superexchange のような機構によるフォトキャリアーの移動が考えられる。これは、分子鎖あるいは溶媒マトリックス中のカチオン性あるいはアニオン性状態を考え、その中で隣接結合あるいはサイト間の電子交換相互作用が順次起こることにより長距離を単純なトンネリングよりずっとはやく電子あるいはホールが移動するというものである。上述の実験結果は、このような過程でのフォトキャリアーの再結合や捕捉などによる減衰を示唆している。superexchange 機構による電子移動では、アルキル鎖に比べて酸化還元能のある芳香基がより有効であるという結果が報告されている<sup>17)</sup>。

そこで酸化還元能をもち励起状態のポルフィリンから電子移動のおこるアロキサジン誘導体をアラキジン酸に加えた単分子累積膜を構成して、定常及び過渡光電流応答を調べた<sup>14)</sup>。ITOにポルフィリンPとアラキジン酸の混合物5層の上にアロキサジン誘導体(DHA)を2層(P5D2系と略称、以下同様)、アラキジン酸を2層(P5A2系)、アラキジン酸とアロキサジン誘導体(16.7%)の混合物を2層(P5DA2系)累積した。アラキジン酸にアロキサジンを加えると定常光電流が2倍以上増加した。このような累積膜をパルス色素レーザー(520nm)で励起すると、前述の ITO/A1P6/A1系と同様に過渡光電流が観測された。図15に示すように過渡光電流の減衰は、いずれの場合も単一指数関数的であったが、その寿命は系に著しく依存した。

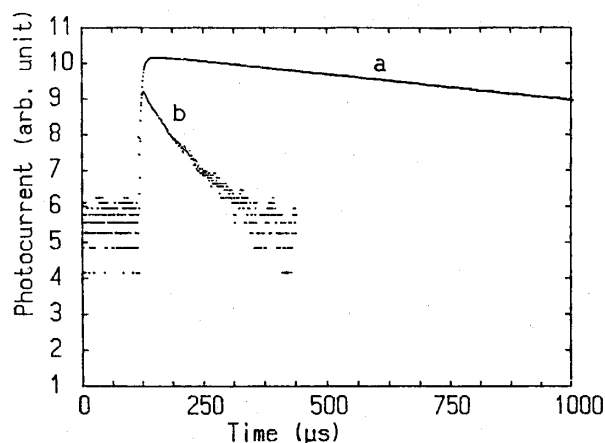


図15 Logarithmic plots of transient photocurrents for (a) ITO/P5D2/Al and (b) ITO/P5A2/Al systems excited at 520 nm, bias=0 V.

P5A2系とP5DA2系の寿命はほぼ同じであった。アロキサジン100%を含むP5D2系での寿命はかなり大きく、フォトキャリアの減衰が抑制された。すなわち、酸化還元能がありポルフィリンの励起状態から電子移動の起こるアロキサジン誘導体は、ポルフィリンからのキャリアの生成及びその伝達の両方に有効に働くことが示された<sup>19)</sup>。これらの結果は累積膜系の光導電性へ superexchange 機構の関与を強く示唆していると考えられる。

### 5.3 イオン対電荷移動錯体累積膜のフォトエレクトロクロミズムとラジカルの配列制御

我々は、酸化還元に伴う色変化(エレクトロクロミズム)を示す4,4'-ビピリジニウムイオンのテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ボレート(TFPB<sup>-</sup>)<sub>4</sub>塩が、有機溶液中で極めてゆっくりとイオン対電荷移動錯体を形成し、室温で電荷移動体の発光を示すことなど極めて特異的な特性を有することを明らかにしてきた<sup>19), 20)</sup>。電荷移動吸収帯を励起すると有機溶液中及び固体状態でドナーからアクセプターへの完全な一電子移動が起こり、脱気下では4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの生成と減衰による定常可逆的变化が見られることを見出した<sup>21-27)</sup>。

N,N'-ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム(TFPB<sup>-</sup>)<sub>2</sub>塩(HV)及びN-エチル-N'-(2-エチルアミド)-N'',N''-ジヘキサデシル-4,4'-ビピリジニウム(TFPB<sup>-</sup>)<sub>2</sub>塩(AV)とアラキジン酸(AA)との1:4混合物を18℃、20mN/mで累積した単分子累積膜に365nm以上の光を

脱気下で照射すると、膜の色が淡黄色から青色へ変化した。照射後の吸収スペクトルは、図16に示すように4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルモノマーに特有な約400及び600nmにピークをもち、ESRスペクトルは線幅( $\Delta H_{msl}$ )約14.5ガウスの単一線スペクトルであった<sup>26)</sup>。

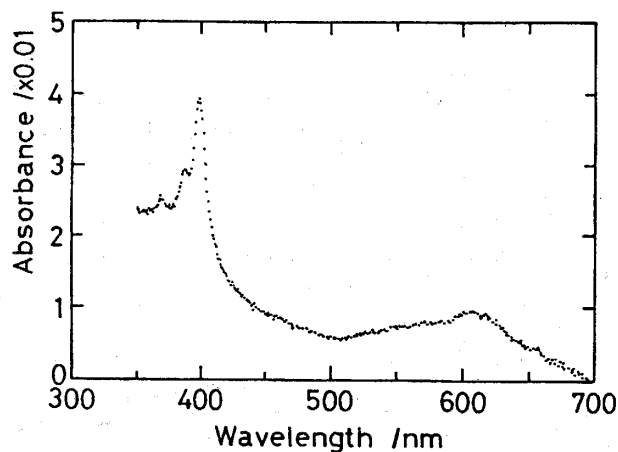


図16 Absorption spectrum of mixed monolayer assemblies of HV and AA(1:4) after excitation(>365 nm) in vacuo at 20℃ for 10 min.

いずれの系においても生成した4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルは脱気下でほぼ指数関数的に減衰し(20℃での寿命約4時間)光照射で可逆的に生成した。

次に4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの紫外可視偏光吸収スペクトルの入射角及び偏光角依存性(主に400nmでの)によりその配向状態を調べた<sup>27)</sup>。脱気下で累積膜基板を回転できる装置を構成し、s-及びp-偏光吸収スペクトルの角度依存性を測定し、測定時間内でのラジカルの熱的減衰の補正を行った。垂直入射での偏光角依存性はいずれの系でもみられず、4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの遷移モーメントの基板面内成分は東経的に分布していることがわかった。400nmでのp-偏光吸光度の入射角依存性を図17に(a)HV/AA系、(b)AV/AA系について示す。●は上述の熱的減衰及び光路長の補正後のデータを示す。置換基の異なる二種の4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルは対照的な依存性を示した。即ち、HV/AA系は垂直入射で吸光度が最小に、AV/AA系は最大になった。

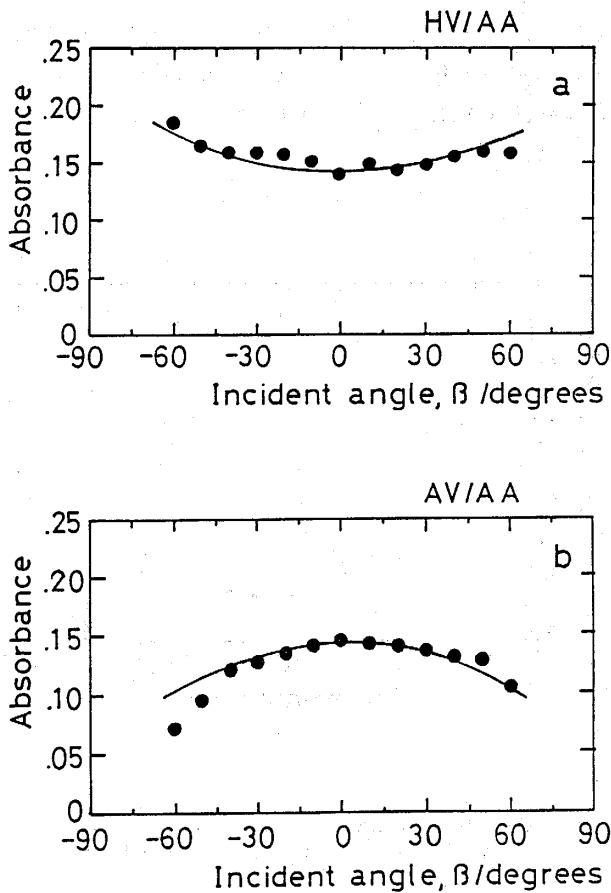


図17 Incident angle dependences of p-polarized absorption of 4,4'-bipyridinium cation radicals at 400 nm for (a)HV/AA and (b)AV/AA mixed monolayer assemblies. (●) Observed data corrected for the thermal decay and optical path length. The solid lines show calculated dependences.

このことは基板法線と4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの遷移モーメントのなす角度が、前者ではマジックアングル (54.7度) より小さく、後者ではより大きいことを示している。この図で実線は遷移モーメントと法線のなす角 $\phi$ の分布を考え、実測値との最小二乗法で求めた計算曲線である。この結果から、HV/AA系で $45 < \phi < 47$ 度、AV/AA系で $89 < \phi < 90$ 度と求められた。すなわち、アラキジン酸との混合単分子累積膜系で、図18に模式的に示すように対称な長鎖アルキル置換基を有する4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルは基板面と約45度傾き、非対称な置換基を有する4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルは基板面にほぼ平行に配列していることが明らかになった。

このようにして単分子累積膜系で初めて光誘起電子移動反応と熱的逆反応による定常的可逆的色変化を実現した。さらに4,4'-ビピリジニウムカチオンラジカルの分子配列をアルキル置換基により制御できることも明らかになった。

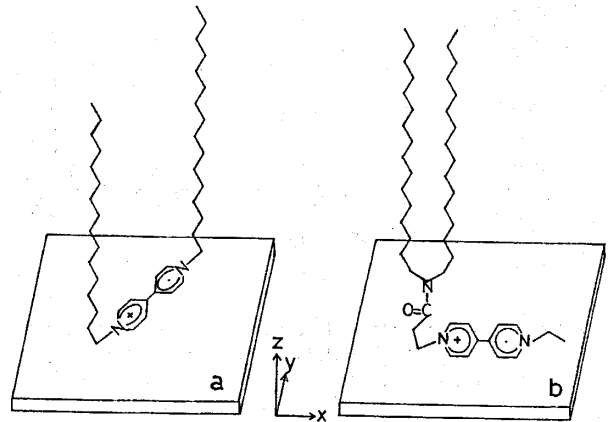


図18 Schematic representation of the orientation of 4,4'-bipyridinium cation radicals in (a)HV/AA and (b)AV/AA mixed monolayer assemblies.

### おわりに

本研究結果はいずれも極めて基礎的であるが、有機分子を組織化すると単独では出ない特性・機能が発現できることを光に対する応答としていくつかの例で示した。有機化合物は機能・構造など格段の多様性を有しており、また固有の物性では実用化されている無機物を凌駕するものも少なくない。シリコンに代表されるエレクトロニクス材料は遠からず技術的・物理的限界を迎えるであろうという声も多い。一方、生体系の高次機能は有機分子の超精密組織化により発現されている。これらは、有機化合物がマイクロエレクトロニクスやフォトニクスに使われる時代がくるだろうという希望を与えている。化合物及びその組織化の分子設計・分子制御と有機物の特性を活かした“使い方”のさらなる工夫に努力しなければならない。

このような機会をいただきました九州大学機能物質科学研究所の竹下齊教授に心からお礼申し上げます。本研究の一部は文部省科学研究費補助金の他、赤井録音録画技術研究助成会、矢崎科学技術振興記念財団、岩谷直治記念財団、マツダ財団、チバ・ガイギー科学振興財団、及び小笠原科学技術振興財団の援

助で行われた。記して深く感謝致します。

### 参 考 文 献

- 1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984); ノーベル賞受賞講演、J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 829 (1989), R. Huber, *ibid*, **28**, 848 (1989).
- 2) 長村、表面、**28**,1 (1990).
- 3) T. Nagamura, K. Matano, T. Ogawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 759(1987).
- 4) E. G. McRae, M. Kasha, *Physical Processes in Radiation Biology*, Eds. A. G. Augenstein, R. Mason, R. Rosenberg, Academic Press, New York, 17 (1964).
- 5) 長村、鎌田、小川、日化誌、2090 (1987).
- 6) T. Nagamura, K. Toyozawa, S. Kamata, T. Ogawa, *Thin Solid Films*, **178**, 399 (1989).
- 7) T. Nagamura, S. Kamata, *J. Photochem. Photobiol.*, *A. Chem.* (1990) in press.
- 8) T. Nagamura, T. Koga, T. Ogawa, *Denki Kagaku*, **57**, 1223 (1989).
- 9) T. Nagamura, S. Kamata, K. Toyozawa, T. Ogawa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 87 (1990).
- 10) W. Klöpffer, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1689, 2337 (1969).
- 11) H. Sakaguchi, H. Nakamura, T. Nagamura, T. Ogawa, T. Matsuo, *Chem. Lett.*, 1715 (1989).
- 12) T. Nagamura, K. Matano, K. Sakai, S. Kamata, T. Ogawa, 6th Int. Conf. on Surface and Colloid Sci., 4B14 (1988).
- 13) T. Nagamura, K. Matano, T. Ogawa, *J. Phys. Chem.*, **91**, 2019 (1987).
- 14) T. Nagamura, S. Kamata, K. Sakai, K. Matano, T. Ogawa, *Thin Solid Films*, **179**, 293 (1989).
- 15) E. E. Polymeropoulos, D. Möbius, H. Kuhn, *J. Chem. Phys.*, **68**, 3918 (1978).
- 16) J. R. Miller, J. V. Beitz, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6746 (1981).
- 17) H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8286 (1985).
- 18) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2600 (1984).
- 19) T. Nagamura, K. Sakai, *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 553 (1987).
- 20) T. Nagamura, K. Sakai, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 707 (1988).
- 21) T. Nagamura, K. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 810 (1986).
- 22) T. Nagamura, K. Sakai, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **84**, 3529 (1988).
- 23) T. Nagamura, K. Sakai, T. Ogawa, *Thin Solid Films*, **179**, 375 (1989).
- 24) T. Nagamura, K. Sakai, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **93**, 1432 (1989).
- 25) T. Nagamura, K. Sakai, T. Ogawa, *Photoresponsive Materials*, Eds. M. Doyama, S. Somiya, R.P.H. Chang, S. Tazuke, **12**, 231 (1989).
- 26) T. Nagamura, K. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1035 (1988).
- 27) T. Nagamura, K. Sakai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 703 (1990).