

ポリジアセチレンL膜の分子配向[†]

山田 進・下山 雄平*

苫小牧工業高等専門学校電気工学科 059-12 苫小牧市錦岡 443

*北海道教育大学物理学教室 040 函館市八幡町 1-2

(1995年2月20日受付, 1995年4月26日掲載決定)

Molecular Orientation of Polydiacetylene Monolayer at the Air-Water Interface

Susumu YAMADA and Yuhei SHIMOYAMA*

Department of Electrical Engineering, Tomakomai National College of Technology
Tomakomai 059-12

*Department of Physics, Hokkaido University of Education
Hakodate 040

(Received February 20, 1995 : Accepted April 26, 1995)

Molecular orientation of polydiacetylene monolayers formed at the air-water interface was examined by using fluorescent and polarizing microscopes. We found two different directions of polymerization versus the proper crystallization axis of the monolayer domain. We concluded that the relationship between polymerization and crystal growth is the significant factor for the formation of two different kinds of domains having right and left handed spirals.

1. ま え が き

有機電子材料の実用化をめざすひとつの試みとしてLB膜の利用が検討されてきた¹⁾。LB法は有機分子の向きを揃えて並べるといふ点に関しては現段階でもっとも優れた方法といえる。膜作成の環境も穏やかで分子を破壊することがない。この方法による分子膜は、垂直方向の分子配向が、分子自身の自己組織能により自然に揃えられ、機能性を有する部分が高密度に配置される。このことがLB膜が注目される最大の理由である。

ジアセチレン誘導体・モノマーは紫外線などによって固相重合し、ポリジアセチレン(PDA)となる^{2,3)}。ポリマー主鎖を形成する各炭素原子は π 電子系を形成し、この非局在化した π 電子は半導体的な電子バンドを形成する⁴⁾。室温では、あらかじめ結晶化した状態ではじめて重合反応が起こり、さらに重合の前後で結晶構造が基本的に変わらないという特徴も知られている。種々の側鎖

置換基をポリマー主鎖に組合せることによって、広範囲の機能が期待できるため、機能素子材料として興味ももたれてきた^{5~7)}。

一方、両親媒性のジアセチレン誘導体を用いて、水面上で結晶化した単分子膜(今後、水面上の単分子膜をL膜と述べる)を形成することができる⁸⁾。このL膜は水面上で重合が可能であり、長い π 電子系が2次元的に配列固定されるので非線形光学材料などへの応用が期待できる。しかしそのためには、大面積にわたって、膜の水平方向の分子配向も揃えることが望まれていた。垂直・水平2方向に分子を揃えることにより、分子機能の大きな異方性が期待でき、材料として特徴のあるものとなる。この分子を用いて、らせん状の表面構造をもつドメインや、約20×5mmに及ぶ大面積の2次元単結晶化ドメインを形成したことはすでに報告した^{9,10)}。これは展開溶液の表面拡散を人為的に抑制することなどによって達成したものである。有機分子の2次元単結晶成長に関する研究はほとんど行われていなかったが、この新しい手法により形成されたドメインの観察から、いくつか

[†] 第14回表面科学講演大会(1994年11月30日~12月2日)にて発表

の知見を得ることができた。本報告ではドメインの成長様式や分子配向、および重合鎖の方向などを光学顕微鏡を用いて検討した結果を述べる。

2. 実験方法

使用した実験装置は、小型ラングミュアトラフ (75×250×5mm)、光学顕微鏡 (偏光、蛍光、微分干渉) および溶液の展開装置を組合せたものである。製膜溶液を水面に自動的に注入することによって、常に一定の実験条件を維持することができる。また作成したL膜の任意の部分を複数の検鏡手段で光学的に直接観察できる。装置の詳細は以前の報告を参照していただきたい¹⁰⁾。製膜分子はジアセチレン誘導体のひとつである10,12-ペンタコサジイン酸 (10,12-Pentacosadiynoic Acid: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$) である。ベンゼンを溶媒とし、 10^{-2}M の濃度の展開溶液とした。下層水は KHCO_3 で pH6.7~6.8 に調整し、さらに CdCl_2 を $2.5\times 10^{-4}\text{M}$ 溶かしてジアセチレンのカドミウム塩単分子膜をL膜として形成した。重合は6ワットの紫外線ランプ (256nm) を4cm 上方から20分間照射して行った。実験はクリンルーム内で温度 20°C 、湿度 50% のもとで行った。

3. 結果と考察

3.1 放射状ドメインの分子配向

水面上で、モノマー状態で結晶化した単分子膜は、微分干渉顕微鏡でそのドメイン外縁の段差を検出でき、結晶の外形が確認できる。さらに、紫外線照射による重合が進行するにつれ、光学異方性により偏光顕微鏡での観察が可能となる。われわれはモノマー状態のL膜に紫外線を照射しながら、微分干渉顕微鏡および偏光顕微鏡で同時に観察し、結晶化した単ドメインがそのままの外形を保って重合していくことを確認し、一連の実験

を行った。重合後は蛍光顕微鏡による観察が可能で、本研究では特に、偏光した励起紫外線を用いて観察を行った。

$5\mu\text{l}$ の溶液を、 69cm^2 に設定した長方形の水面中央部に展開し、紫外線により重合させた。この溶液中に含まれるジアセチレン分子数は、水面全体を単分子膜でちょうど覆うだけの量である。事前に行った π -A 測定により、固体膜状態でこの分子 1 本あたりの占有面積は約 $23\text{\AA}^2$ と測定され、この値をもとに製膜分子数と展開水面の面積を設定した。この状態では、水面に均一に単分子膜が形成されるので、ドメインの外縁が現れず、微分干渉顕微鏡による観察は有効ではなくなる。Fig. 1 に重合後のL膜の偏光顕微鏡による観察結果を示す。放射状に伸びるすじ状の構造を有するドメインが観察される。この構造は重合前に形成されたものである。蛍光顕微鏡観察では、ドメイン中心に微細な成長核が存在し、強い蛍光を発していることが認められた。この成長核はジアセチレンの3次元微結晶と考えられるが、その形態と構造の詳細は確認できていない。ドメインにみられる放射状のすじは、必ず右巻きか左巻きのゆるいらせんを描いている。Fig. 1 に示すドメインではらせんの巻き方が顕著であり、すじも際立っているが、多くのドメインはよりゆるやかならせん構造を有しており、すじもあまり目立たない。このすじは結晶が成長した方向を示している。このことは後で述べる帯状ドメインの長さ方向 (成長方向) にみられるすじと、この放射状のすじが連続してつながっていることによって明らかである。Fig. 1 は偏光顕微鏡のクロスニコル下の観察なので、細い白線で示した方向にのびる暗い帯状領域のポリマー鎖は偏光子と検光子に対して垂直または水平方向に配向していることを示している。仮に、放射状のすじがポリマー主鎖の方向を表わしているならば、暗い帯状領域は図中に示す偏光子 (p) と検光子 (a) の方向にほぼ一致して見られるは

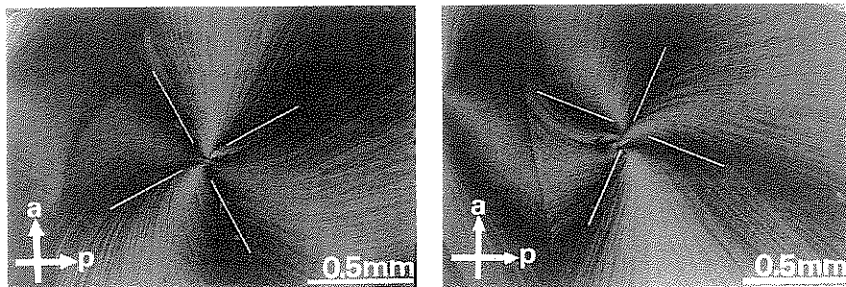


Fig. 1 Polarizing micrographs of the polymerized monolayer under crossed nicols. There are two kinds of spirals with left and right-handed directions. The fine white lines depict the regions having either parallel or perpendicular polymer chains with polarizer.

ずである。なぜなら、すじが描くらせんの曲率は中心付近では大きい値であるが、ドメイン周辺部ではほとんど直線的になるからである。しかし実際にはこの暗帯はかなり傾いており、ポリマー主鎖が単分子膜の成長方向とある角度をなすことを示している。

このことをさらに明確にするために、偏光紫外線を励起光として、単分子膜からの蛍光を観察した (Fig. 2)。図の下方に矢印で示したような水平方向に偏光した励起光 (450nm) は偏光方向に配向するポリマー主鎖を励起する。よって蛍光を発して明るく見える領域 (たとえば左側ドメインの中心から右下方向にのびている領域) のポリマー主鎖は水平に配向していることがわかる。主鎖の方向は、成長方向を示す細いすじとは約 60° の傾斜をなしていることがわかった。

一方、ポリジアセチレン誘導体の単分子膜は電子線回折によりその構造が研究されている¹¹⁾。D. Dayらにより提案された $(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH})$ の単位胞を Fig. 2 右上に示す。図は斜方晶で、飽和炭化水素鎖に垂直な (001) 面への投影を示している。大円と小円はそれぞれ炭素と水素原子の位置である。この分子はわれわれが使用した分子に比べ、飽和炭化水素鎖の長さが異なるのみで、単位胞はほとんど同一と考えられる。重合により、ポリマー主鎖は [100] 方向に形成される¹¹⁾。一方、結晶成長は最充填面方向である [110] または $[1\bar{1}0]$ 方向に起こると考えられるが、ここでの成長は完全2次元系であり、最充填面の積み重なりで成長方向が決まるとする3次元での考えよりも、最充填面の面方向そのものが結晶成長方向と考えたほうが自然である。この成長方向はドメイン中に観察される細いすじの方向である。この単位胞モデルによると、重合方向と成長方

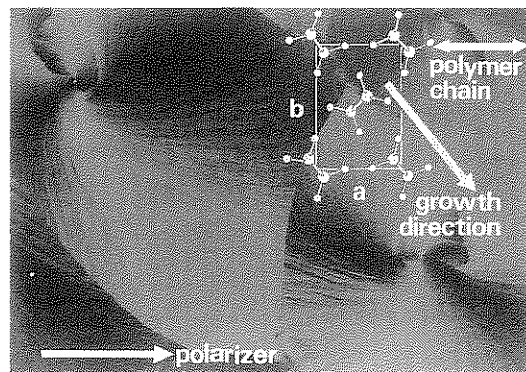


Fig. 2 The fluorescent microscopic view observed by the excitation of polarized ultraviolet light. The insert denotes the unit cell ($a=4.89\text{\AA}$, $b=8.11\text{\AA}$) of conjugated polymer of polydiacetylene.

向は 58.9° 傾いていることになり、われわれが蛍光による観察で得られた約 60° とほぼ良い一致を示している。これらのことから、Fig. 2 の左側ドメインにおいて明るく蛍光を発している領域の単位胞は、図右上に示した単位胞の向きで配列していると考えられる。一方、垂直方向に偏光した励起光に対して蛍光を発する領域は、図中で暗く見えている領域となった。また互いに逆向きのらせん構造についても観察を行った結果、蛍光を発する明るい領域と暗い領域はほぼ逆転することがわかった。つまり、らせんが互いに逆のドメインでは、二つのドメイン間に対応する領域のポリマー主鎖はほとんど直交するほど傾いているのである。これらをまとめた模式図を Fig. 3 に示す。図は、左右2種類のらせん構造について、その成長方向を実線で示し、共役ポリマー主鎖の方向を破線で示している。それぞれのらせん構造で、中心から右下へのびる領域に図のような向きの単位胞に対応させれば定性的な理解が得られる。これらの領域では成長方向は同じであるが、ポリマー主鎖は $\theta_1+\theta_2$ の角度で交差している (ここで $\theta_1=\theta_2$ である)。一つの単位胞について結晶成長方向と重合方向が2組出現する結果、このような構造が現れることになる。このことは縦方向に分子の向きがそろった2次元単分子膜の結晶成長に特有の現象であり、一般の3次元結晶成長においては Fig. 3 に示す2種類の単位胞を区別する意味はない。

ここで示したL膜結晶では、らせん状の表面構造が特徴的であった。成長核が形成された直後の時点では、溶媒の蒸発によりジアセチレン分子濃度が高くなり、結晶成長速度は大きいと考えられる。放射状ドメインの中心付近はこのときに形成されたものであり、ここで特に顕著ならせん状の成長が見られる。らせん状成長の原因は実験的にははっきり確認できなかった。しかし結晶成長

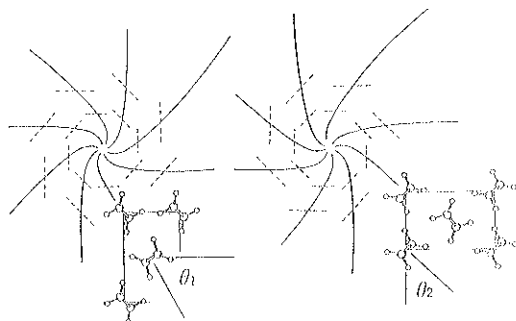


Fig. 3 Relationship between the spiral structure and the unit cell of conjugated polymer system. The solid and broken lines denote the crystal growth and the polymerization directions respectively.

の方向が左右に曲がることは、半径方向への主要な成長に対して、左右非対称の成長要因が存在することを意味しており、これは以下のように考えられる。すでに述べたように、一つの単位胞について二つの結晶成長方向が可能であるが、核形成時に何らかの原因でそのうち一方の成長方向が優勢になったとする。この主要な成長方向に分子が加えられ、半径方向に結晶化が進む。しかし、この成長方向に対して斜めに交差する方向にもう一つの成長方向も存在しており、放射状の2次元結晶が完成していくためには、この(成長速度の遅い)円周方向への成長も同時に進行する必要がある。ここで円周方向への成長速度と、この成長方向が半径方向に対してとる角度の二つの要因を考えてみる。

(1) 円周方向への成長が、単に平面を埋めていくだけであるなら、らせん構造を生ずるような左右非対称の成長要因は生じない。しかし実際には、成長初期のジアセチレン分子濃度が高い場合、この円周方向への成長速度はかなり早いと考えられる。

(2) 半径方向および円周方向への二つの成長方向がちょうど直交しているならば、円周に沿う互いに逆の二つの向きへの成長速度は等しくなるであろうから、非対称成長の原因とはなりえない。しかし、Fig. 3で示すように二つの成長方向は約 120° で交差していることがわかる。

これら二つの要因によって、中心から半径方向に伸びる主要な成長の方向が、円周方向への成長により、その進路を曲げられることになる。このようにらせん構造の成因は高い成長速度に加えて、単位胞中の二つの結晶成長方向が直交していないことに起因するものであると考えられる。円周への成長方向が半径方向に対する傾きかたは二通りあるので、それが互いに逆巻きのらせんの成

因である。3次元結晶成長において、複数の方向で成長速度が異なる場合は高指数面の出現となる現象が、2次元結晶成長の場合にはらせん構造という形で現れると考えている。しかしこのらせん成長は結晶構造に基づく本質的なものではない。なぜならこの構造が顕著に観察されるのは成長が急激に起こったと思われる成長中心近くに限られ、その曲率もすべてのドメインで一定ではないからである。そして、ジアセチレン分子濃度が低くなり成長速度が遅い状態で結晶化したドメイン周辺部では、円周方向の成長速度は小さく、らせん構造は消滅しほぼ直線的な結晶成長に変化する。特に後で述べる帯状の単結晶ドメインにおいては直線状の成長のみが観察された。

3.2 大面積単結晶ドメインの分子配向

可動バリアをトラフ右端に寄せて約 1.5cm^2 に細長く制限した狭い水面に溶液 $5\mu\text{l}$ を注入し、その後バリアを左方に静かに移動させて水面を 69cm^2 にまで拡大することによってL膜を作成した。重合後のL膜を偏光により観察した結果をFig. 4(a)に示す。溶液注入直後に形成された成長核はバリアの移動とともに左方へ移行し、膜材料分子の補給はトラフの右端に留まっている溶液からに限られるのでドメインは右に伸びる帯状の形状となる。ここで明暗2種類の細長く伸びた大面積単結晶化ドメインが確認できる。これらの帯状ドメインの成長方向はあきらかに同じであるが、ポリマー主鎖の方向が異なっているため、偏光下で2種類のドメインが観察される。これらのドメインの先端には、Fig. 1に示したと同様な放射状のらせんを描く成長構造が見られる。そして明暗2種類の帯状ドメインの先端にはそれぞれ、巻き方が逆のらせん構造が対応して存在することがわかった。

展開溶液の水面上拡散を抑制しながらバリアで水面を

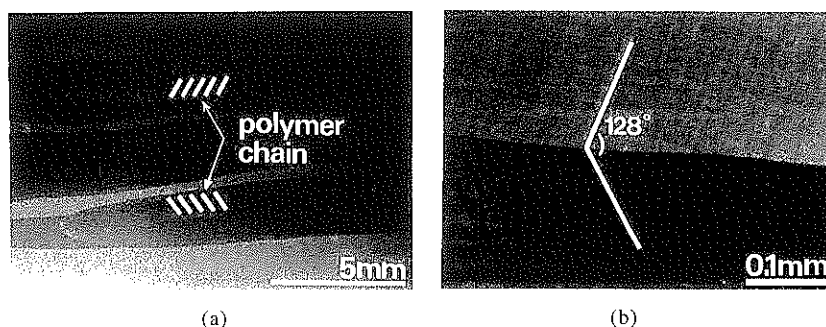


Fig. 4 Polarizing micrographs of twinned domains with the band-shaped monolayer prepared by the facilitated control of surface diffusion of diacetylene solution. (a) shows two kinds of domains having light and dark colors. The polymer chain orientations in the two regions are indicated. (b) shows the boundary region of the light and dark domains.

拡大していく製膜方法は、あらかじめ広げた水面の中央に溶液を展開して自由に水面上を拡散させる方法に比べて展開溶液の動きがかなり異なる。しかしいずれの手法でも、成長初期の段階ではらせん構造を有する放射状の成長が起こっていることがわかる。このらせんの巻き方はFig. 3に示すように、単位胞が成長方向に対してとる角度と直接対応しており、放射状ドメインがバリア移動により帯状のドメインに変化してもその関係は維持される。このことより、帯状ドメイン中のポリマー主鎖の方向を決めることができ、Fig. 4 (a) の図中に示す。

高倍率クロスニコル下での観察により、ドメイン境界でポリマー主鎖の交差する様子が確認できた (Fig. 4 (b))。図中に示す角度は Fig. 3 における $\theta_1 + \theta_2$ に対応し、約 128° と評価された。すなわち単分子膜成長方向とポリマー主鎖の方向が約 64° 傾いていることを示している。この角度は蛍光顕微鏡観察から求められている 60° 、また単位胞から計算される 58.9° とほぼ一致する値である。

4. ま と め

ポリジアセチレン L 膜におけるドメインの分子配向について検討した。水平方向に分子を描えることにより、低次元 π 電子凝集系を作成可能であることが確認され、機能素子実現にむけて進歩があった。2種類の細長い帯状ドメインの表面構造は同じようにみえるが、それぞれ独自の共役ポリマー主鎖方向をもつ。すでにわれわれは、水平付着法により L 膜をガラス基板に堆積させ、表面構造がそのまま基板に引き継がれることを確認している。よって、ここで述べる表面構造や分子配向などはそのまま LB 膜に拡張できよう。また、2次元系の結晶成

長とらせん構造との関係について、ある程度の理解が可能となった。しかし、成長核形成直後の段階でどのようにして優勢な成長方向が決定されるのかは、成長核の形態・構造とともに今後の課題である。

謝 辞

本研究は、財団法人道央テクノポリス開発機構の受託研究として資金援助を受けて行われており、ここに感謝いたします。

文 献

- 1) P. S. Vincett and G. G. Roberts : Thin Solid Films **68**, 135 (1980).
- 2) B. Tieke, G. Wegner, D. Naegle and H. Ringsdorf : Angew. Chem. **15**, 764 (1976).
- 3) B. Tieke and G. Lieser : J. Colloid Interface Sci. **83**, 230 (1981).
- 4) K. Lochner, H. Bassler, B. Tieke and G. Wegner : Phys. Status Solidi **88**, 653 (1978).
- 5) C. W. Pitt and L. M. Walpita : Thin Solid Films **68**, 101 (1980).
- 6) K. Ogawa, N. Mino and H. Tamura : Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 2314 (1989).
- 7) K. Lochner, B. Reimer and H. Bassler : Chem. Phys. Lett. **41**, 388 (1976).
- 8) B. Tieke and K. Weiss : J. Colloid Interface Sci. **101**, 129 (1984).
- 9) S. Yamada, E. Hatta and K. Mukasa : Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 3528 (1994).
- 10) 山田 進, 下山雄平 : 表面科学 **16**, 147 (1995).
- 11) D. Day and J. B. Lando : Macromolecules **13**, 1483 (1980).