

4D13

SFG 振動分光法によるアゾベンゼン側鎖を有するポリビニルアルコール/液晶分子の水表面混合単分子膜の構造解析

(早大先進理工¹、名大院工²)○大江親臣¹、新井将也¹、上條浩道¹、宮沢秀男¹、安達充紘¹、伊藤紘一¹、関隆広²

【緒言】 *trans-cis* 光異性化を起こすアゾベンゼン官能基を有する分子は、光学記憶素子や液晶分子の配向膜としての応用が期待されている。我々はこのようなアゾベンゼン側鎖を有するポリビニルアルコール(図1、以下6Az10-PVA)の水表面単分子膜について、表面圧に対するアゾベンゼン部分などの配向を SFG 振動分光法と *ab initio* 分子軌道計算によって、解析した[1]。 *trans* 6Az10-PVA と液晶分子 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl (図1、以下5CB)の混合水表面単分子膜では、5CB 分子数がアゾベンゼン官能基の2倍となるまでは相分離のない、均一な混合状態を形成することが知られている[2]。本研究では SFG 振動分光法を用いて、5CB/*trans* 6Az10-PVA、5CB/*cis* 6Az10-PVA 水表面混合単分子膜の5CB モル分率の変化に対するアルキル鎖の配向変化や複合体の構造を分子レベルで議論し、混合単分子膜の構造について検討した。

【実験方法】 5CB/*trans* 6Az10-PVA 混合単分子膜は、*trans* 6Az10-PVA と 5CB のクロロホルム溶液(0.64mg/ml、0.75mg/ml)を混合比(5CB:*trans* 6Az10-PVA)、1:1、2:1、3:1、6:1 で調製した溶液を超純水上に展開して作成した。5CB/*cis* 6Az10-PVA 混合単分子膜は、*trans* 体の混合溶液に対し、365nm (15mW/cm²)の紫外光を14分間照射し、超純水上に展開して作成した。また、6Az10-PVA のアルキル鎖の配向を議論するため、5CB のアルキル鎖を重水素化した 5CB-d₁₁ も同様に調製した。測定の偏光方向は SFG、可視、赤外光の順に(s,s,p)とした。測定領域は CH 伸縮振動領域(2700-3100cm⁻¹)と CN 伸縮振動領域(2100-2300cm⁻¹)とし、表面圧は 2mN/m に固定、すべて室温(22℃)で行った。

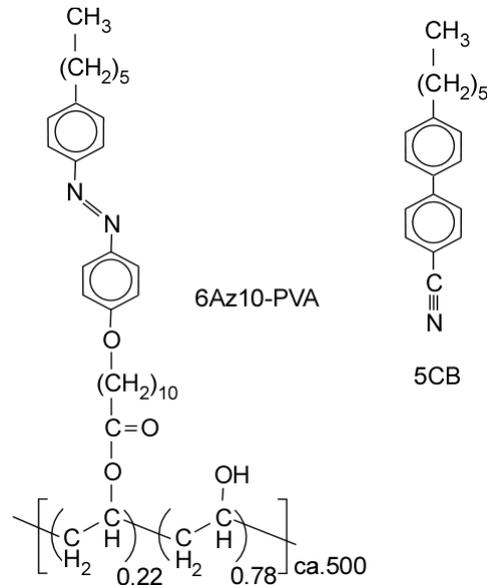


図1. 6Az10-PVA と 5CB の構造

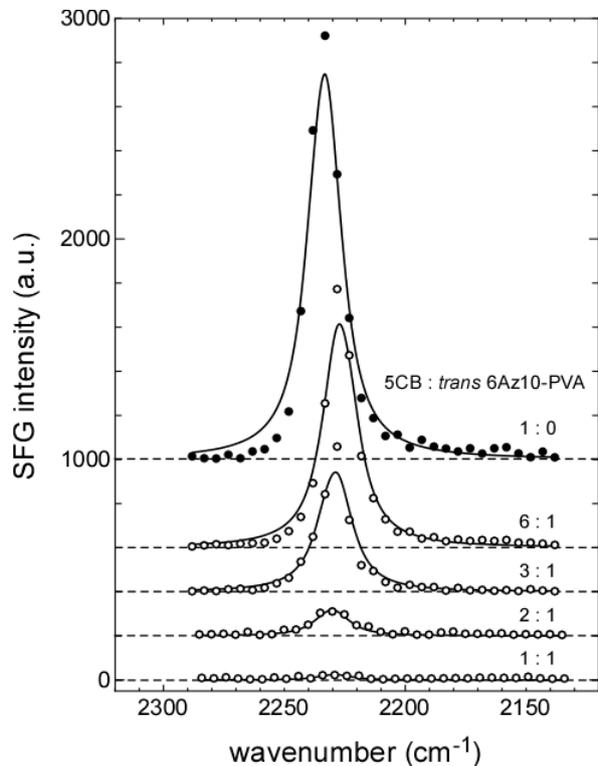


図2. 5CB/*trans* 6Az10-PVA 混合単分子膜の CN 伸縮振動領域における SFG スペクトル

【結果】 図2と図3に5CB/*trans* 6Az10-PVA、5CB/*cis* 6Az10-PVA 混合単分子膜のCN伸縮振動領域のSFGスペクトルをそれぞれ示す。図2には5CB単分子膜(1:0)のスペクトルもあわせて示す。図2、図3ともに2230cm⁻¹付近にCN伸縮振動($\nu(\text{CN})$)が観測された。図2において、混合比1:1と2:1のSFG強度は、5CBのモル分率から予想される値よりはるかに小さく、かつ*cis*体(図3)の同じ混合比のものよりも小さい。このことをより詳細に示すため、以下の式を用いて波形分離を行った。

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi^{(2)}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_q \frac{A_q e^{i\theta_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

この式よりSFG線強度(A_q)を求め、表面圧-分子占有面積(π -A)等温曲線から求められた1分子あたりの分子占有面積を用いて、各混合比の分子数の補正を行った。5CB単分子膜(1:0)のSFG線強度の値を1として、5CBモル分率に対する各混合比のSFG線強度を図4に示す。図中の点線は、5CB単分子膜のSFG線強度が5CBモル分率に比例する場合を示している。つまり、5CB分子のみが凝集して単分子膜を形成する場合に対応する。5CB/*cis* 6Az10-PVA混合単分子膜では、SFG線強度がほぼこの点線に沿って増加し、5CBと*cis* 6Az10-PVA単分子膜が相分離した状態で混合単分子膜を形成していることがわかる。一方、5CB/*trans* 6Az10-PVA混合単分子膜では、1:1と2:1(5CBのモル分率0.5, 0.66)に対する線強度が著しく小さい。これは、2つの5CB分子のC≡N結合がSFG強度を0にする反転中心を持つように配向して*trans* 6Az10-PVAのアゾベンゼン部分と複合体を形成することを示している。モル分率が0.66以上になると、複合体を形成しない余剰の5CB分子が単分子膜を形成し、SFG線強度が大きく増加する。これは、 π -A等温曲線の振舞いと対応している。

6Az10-PVAに含まれるアルキル鎖の構造についても、5CB-d₁₁を用いて測定を行い、解析した。

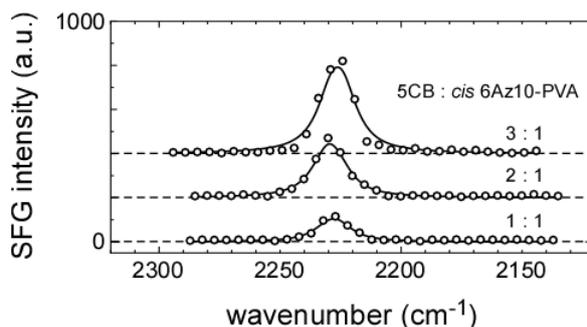


図3. 5CB/*cis* 6Az10-PVA 混合単分子膜のCN伸縮振動領域におけるSFGスペクトル

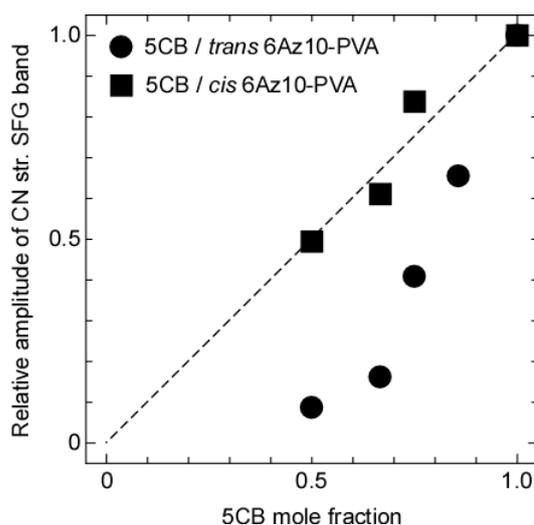


図4. $\nu(\text{CN})$ 伸縮振動バンドの5CBモル分率に対するSFG線強度

- [1] 上條浩道、新井将也ら、日本化学会第87春季年会, 2G1-07 (2007). (*J. Phys. Chem. C* 投稿中)
 [2] T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13831 (2003).