

単分子膜の変位電流と分子シンクロ現象を利用した有機素子

岩本 光正・真島 豊・呉 晨旭

有機分子のもつ電子的・光学的機能を活用するための技術を、分子膜を用いて実現することは、分子レベルでの機能を利用したエレクトロニクスを展開する上で重要である。特に、単分子膜に対する技術開発は、その基礎として最も重要と思われる。筆者らは、誘電体物性を理解するための基礎として重要な分極現象に着目し、分子膜の電子的・光学的機能の基礎研究に取り組んできた。そして、有機単分子膜に光や圧力などの外部刺激を加えたとき、これらの刺激によって膜内に発生する分子の動的な挙動がマクスウェルの変位電流として観測できることに着目して、そのための計測システムを開発してきた^{1,2)}。そして、開発した計測システムを用いて、アゾベンゼン色素分子膜のシストランス光異性化によって発生する変位電流³⁾、圧力や熱などの外部刺激によってもたらされる分子膜の相転移現象に起因した変位電流⁴⁾について研究してきた。また、これらの変位電流波形を解析するため、単分子膜を形成する分子の動きに対して一軸性分子モデルを基礎としてブラウン運動方程式を用いて記述し、その解析を行ってきた^{5,6)}。そこで、本解説では、まず、単分子膜レベルで変位電流がどのようにして観測されるかについて述べる。ついで、分子の動きを制御するための方法として、視覚システムを模擬したアゾベンゼン混合膜系におけるアゾベンゼン分子の挙動について述べる。さらに、アゾベンゼン分子膜を用いた液晶分子の配向制御への展開について述べる。最後に、分子シンクロ現象がこうした有機素子の開発にどのように結びついていくかについて触れる。

1. 有機単分子膜の変位電流^{1,2)}

有機分子膜を横切って流れる電流には、変位電流と伝導電流の2種類が存在する。このうち、変位電流は、熱、圧力、電界、光などの外部刺激により、双極子など膜内に存在する荷電粒子が微視的に変位する過程で流れる。一方、伝導電流は、閉回路中に置かれた電源により分子膜に加えられる電界によりキャリア（電子、正孔）が輸送される過程で流れる。すなわち、前者は時間的にみて荷電粒子が微視的に変位する間だけ流れる過渡的な電流であるのに対して、後者はキャリアの巨視的な移動に伴って持続的に流れる定常電流である。伝導電流は、一方の電極より注入された電荷（電子、正孔）が膜内を横切って他の電極に移動する過程で流れるので、膜内での実質的な電荷の移動を伴う。例えば、絶縁性分子膜の膜厚が数 nm 以下となったときには量子力学的な効果によりトンネル電流が流れる。いずれにしても伝導電流は電極間に電界を加えることにより流れるので、伝導機構についての理解は直感的なイメージと結びつきやすい。一方、変位電流は、膜内の荷電粒子が微視的に変位することにより流れるもので、その理解は電極間に形成される電束密度の変化という電気現象を通してなされる。そのため、伝導電流と比較して直感的には理解しにくい面もある。変位電流は電束密度の変化によってもたらされるので、有機分子膜と電極との接触がない場合や膜に電界が加えられていない場合であっても発生する。以下に述べるように、変位電流の測定やその応用では、こうした変位電流発生に関する特徴が生かされている。

まず、単分子膜の変位電流の発生について述べる。図1のように、空气中に置かれた電極2上に、分子の長手方向に双極子能率 μ をもつ分子が電極面垂直方向に対して θ_i ($i=1, 2, \dots, N$)の角度をもって分布している場合を考えてみる。分子は電極上に置かれているので、分子が向く

東京工業大学工学部電子物理工学科 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1)
E-mail: iwamoto@pe.titech.ac.jp

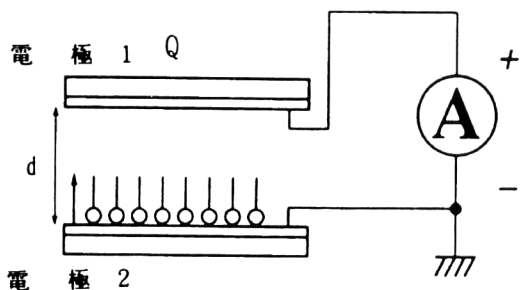


図1 変位電流の測定原理。

このできる方向は、 θ_i が 0 から $\pi/2$ の角度の間に限られている。つまり、界面が存在するため、分子はある程度方向を揃えて電極上に並んでいる。どの程度方向を揃えているかは、 $\langle \cos\theta \rangle$ というオーダーパラメーターを用いて表現される⁵⁾。ここで、 $\langle \cos\theta \rangle$ は電極上に置かれた N 個の分子の電極面垂直方向に対する平均の傾き角を表す。例えば $\langle \cos\theta \rangle = 1$ であれば、すべての分子は完全に電極面上で垂直な方向を向いていることを示す。ラングミュア・プロジェクト (LB) 法を用いれば、図1に示したように分子の方向を揃えて電極上に配置できる⁷⁾。そこで、このような分子膜が形成された電極2と、なにも分子膜が形成されていない電極1とが短絡されている状態を考えてみる。 N 個の双極子によって電極1面上には電荷 Q が誘起されるが、その大きさは、電気磁気学の簡単な計算から

$$Q = -N\mu \langle \cos\theta \rangle / d \quad (1)$$

と求められる。ただし、 d は電極間距離である。

次いで、固体基板上的の分子に外部刺激 (光, 熱など) が加えられた場合を考えてみる。分子は外部刺激を受けて、平均の傾き角 ($\langle \cos\theta \rangle$) や双極子の大きさ (μ) を変化させるであろう。そのため、こうした変化に伴って、電極1上に誘起された電荷量 Q は変化してゆくことになる。つまり、外部回路には、次式で表される変位電流が流れる。

$$I(t) = + (N/d) d\mu \langle \cos\theta \rangle / dt \quad (2)$$

以上のように、外部刺激により単分子膜内の荷電粒子が微視的変位をする過程で変位電流が発生することがわかる。ここでは、例として、双極子の方向が変化する場合を模式的に示したが、一般的にいうと、外部刺激を加えることにより電極1に誘起される電荷量 Q が変化すれば、変位電流はいつも発生する。

2. アゾベンゼンの光異性化と変位電流

2.1 アゾベンゼン単分子膜の光変位電流³⁾

アゾベンゼン誘導体を含む分子膜のトランス-シスの光異性化に着目すると、光異性による構造変化に基づいた変位電流が発生すると推定できる。これは、前章で述べたよ

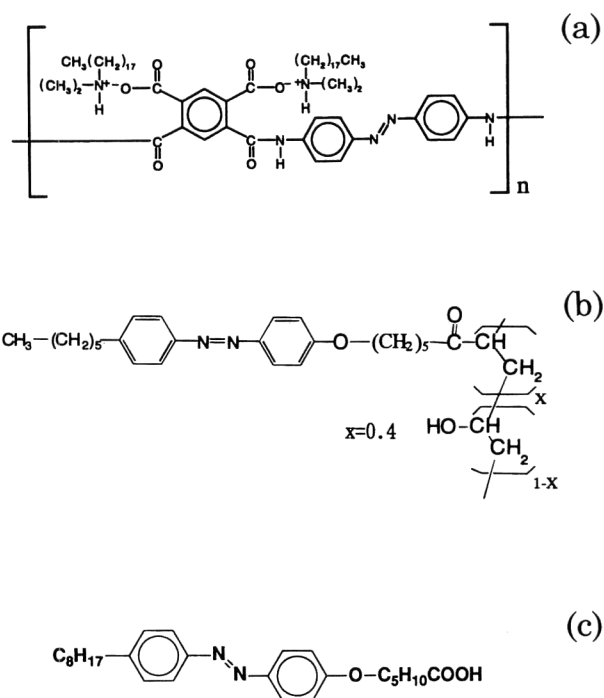
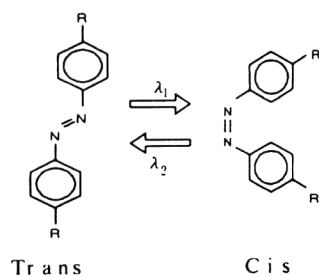


図2 アゾベンゼンのシス-トランス光異性化とアゾベンゼン分子。(a) AZBPAA, (b) 6AZ5PVA, (c) 8A5H.

うに、光異性化により分子の構造が変化すると、電極1に誘起される電荷量 Q が変化すると予想されるからである。一例として、ポリイミド前駆体主鎖にアゾベンゼンを導入した分子 (AZBPAA) の単分子膜の場合について述べる。この分子膜では、紫外光 (λ_1) を照射すると、アゾ基の $\pi-\pi^*$ 遷移に起因してトランス-シス光異性化が生じる。一方、可視光 (λ_2) を照射することにより、逆にシス-トランス光異性化が発生する (図2)。具体的には、500 W のキセノンランプの光源から発生した光を用いて、フィルターを通して単色光とした 360 nm の紫外光を約 90 秒間にわたり照射すると、 $\pi-\pi^*$ 遷移に起因して分子膜の構造はトランス型からシス型へと変化する。一方、同様にして得られる波長 450 nm の可視光を約 30 秒間照射すると、シス型アゾベンゼンの $n-\pi^*$ 遷移に起因して、分子膜の構造はトランス型へと戻る。つまり、紫外、可視光の2種類の光を交互に

照射することにより、分子膜は可逆的にその構造を変える。このようなシス-トランスの光異性化が分子膜に生ずると、前章で述べたように電極1上の誘起電荷量 Q の変化がもたらされ、変位電流が発生するわけである。図3に、AZBPAA 単分子膜に可視光と紫外光を交互に照射したときに発生した変位電流波形を示す。変位電流は、紫外光(波長 λ_1)照射で負方向に流れるのに対して、可視光照射(波長 λ_2)で、逆に正方向に流れている。この結果は、紫外光照射により、単分子膜はトランス体からシス体へとその構造を変化させるが、これに伴って、電極1に誘起された電荷量 Q が増加することを示している。一方、可視光照射により、単分子膜はシス体からトランス体へとその構造を変化させるが、その際、電荷量 Q は増加する方向に変化することも示している。図には、光照射中に流れた電流の積分値、すなわち電荷量も時間経過とともに示されている。3分間の紫外光照射によって流れる電荷量と等しい電荷量が、1分間の可視光照射によって逆方向に流れている。つまり、可視光と紫外光による電流は可逆的である。ところが、同じ波長の光を連続照射する場合には、変位電流の発生は認められていない。つまり、1回目の照射に続く2回目の照射では、すでに状態はもどっていることを示している。このように可視光と紫外光の交互照射により変位電流が可逆的に発生するのに対して、連続照射では変位電流が発生しない。こうした事実は、分子膜内の分子の動的な挙動が変位電流を通じて観測できることを示している。

2.2 アゾベンゼン混合分子膜の変位電流⁸⁾

2.2.1 脂質分子膜との混合膜の光変位電流

前章で述べたように、アゾベンゼンは光異性化によりその構造を変える。したがって、この構造変化に伴う形態変化の刺激を、光に不活性な異種分子への配向変化として伝達できるとみられる。つまり、アゾベンゼンの光異性化による構造変化による形態変化の刺激を、光に不活性な液晶性分子の配向制御に活用できるとみられる。また、このような刺激伝達を基礎として、分子形態記録等の新規な有機素子へ応用展開も可能とみられる。理想的には、図2に示すように、可視光と紫外光の交互照射により、アゾベンゼン分子は光異性化により可逆的にその構造を変える。けれども実際の分子膜では、分子間の会合や立体障害などのため、その変化は必ずしも円滑ではない。このような問題を克服するため、視覚システムを模倣して、アゾベンゼンを脂質分子膜内に分散したアゾベンゼン混合分子膜が研究されている⁸⁾。脂質分子はアゾベンゼン間の会合を緩和するのに役立つのはもちろんのこと、その流動性のために可逆的な変化をも促進すると期待できる。もちろん、こうした

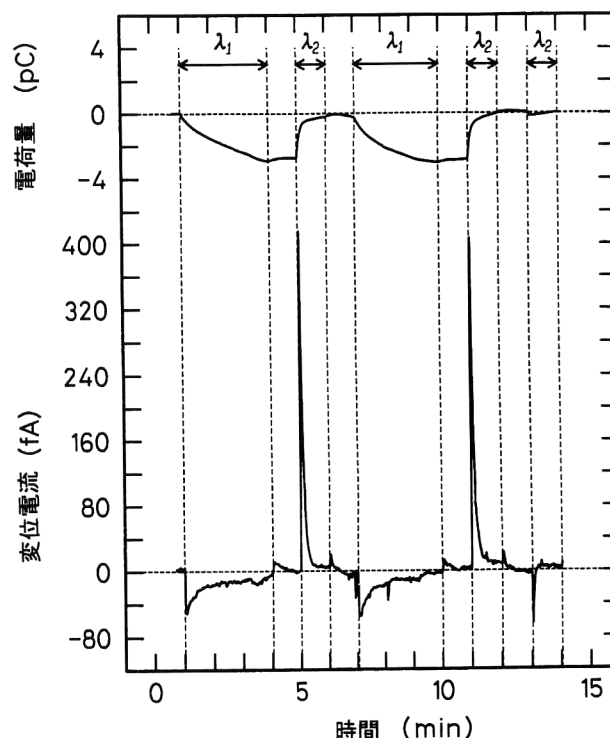


図3 アゾベンゼンのシス-トランス光異性化による変位電流。

脂質分子膜導入の効果は脂質膜の分子構造に敏感である。そこで、筆者らは、アゾベンゼンと脂質分子膜の混合膜の光異性化に伴う光変位電流が、脂質膜の種類や温度に依存してどのように変化するかについて、水面上にアゾベンゼン混合分子膜を形成して検討した。脂質分子として直鎖アルキル鎖が非飽和のDOLPCと飽和のDLPCの2種類を選び、アゾ基を含む直鎖飽和脂肪酸(8A5H)を混合し、水面上に分子膜を形成して、変位電流波形の計測を行った。図4に、脂質分子膜と8A5Hの混合比を9:1として、可視光と紫外光を交互照射した場合の結果を示す。脂質分子の側鎖の飽和・非飽和の違いにより、変位電流波形および水面上の表面圧力変化に著しい違いが表れている。すなわち、DOLPCと8A5H分子との混合膜では、変位電流の発生はあるが表面圧力変化はみられない。一方、DPPCと8A5H分子との混合膜では、変位電流の発生は認められないが、表面圧力の変化がある。これらの違いは、混合分子膜内で光異性化が進行するものの、光異性化によるアゾベンゼン分子の挙動は、脂質分子構造のわずかな違いに大きく依存することを示している。また、混合比を変化させて同様な変位電流計測を行ってみると、DOLPCと8A5Hの混合膜では変位電流の発生があらゆる混合比に対して認められるのに対して、DPPCと8A5Hの分子膜ではある限られた範囲でのみ変位電流が発生し、8A5H分子の混合比の増加とともにその変位電流の発生は小さくなるのがわかる。こ

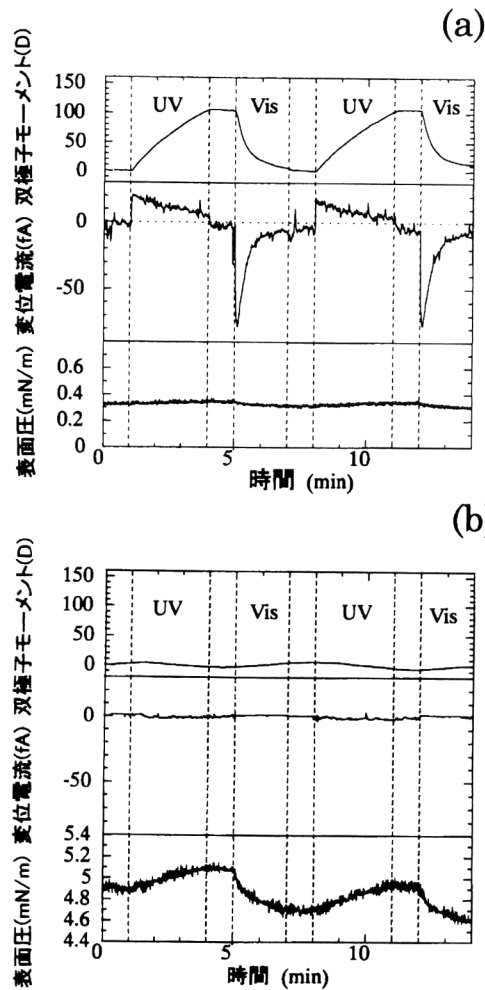


図4 アゾベンゼンと脂質分子膜の混合単分子膜の光変位電流。(a) 8A5H-DOLPC 1対9混合膜, (b) 8A5H-DPPC 1対9混合膜。水温 15°C。

れは、DPPC と 8A5H の混合単分子膜では、DPPC が飽和アルキル鎖をもつため両者の分子間の相互作用が強く、アゾベンゼン分子の挙動はスムーズでないことを示している。こうした結果から、変位電流法を用いれば単分子膜のレベルでの形態変化の情報が得られることがわかる。

3. 光異性化による界面アゾベンゼン分子膜の液晶性分子への刺激伝達と液晶配向制御

アゾベンゼン分子の光異性化の刺激をシアノビフェニル系の液晶性分子 (5CB) に伝達し、かつ液晶の配向を制御する目的で、6AZ5PVA アゾベンゼン単分子膜を ITO 透明電極上に形成し、液晶分子として 5CB 分子を用いて、図 5 にみられるような液晶セルを試作した。そして、アゾベンゼンが可視光および紫外光によりその構造を変化させるとき、この構造変化の刺激が液晶の配向変化として伝わり、

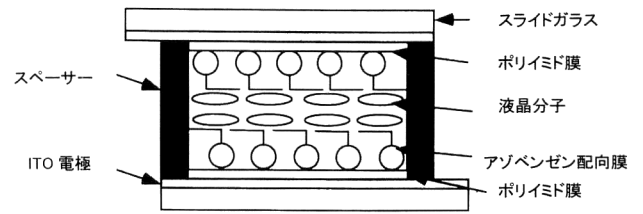


図5 液晶セル。

セルの静電容量ならびに光透過率がどのように変化するかについて検討した。こうした実験の基礎となる概念は、コマンドサーフェスと命名され、近年新しい表示デバイスの基本として提案されたものであるが⁹⁾、単分子膜からの刺激伝達であるという点と、電気的な容量と光透過強度の同時計測¹⁰⁾という点にここでの研究の特徴がある。

セル内に挿入された液晶性分子は集合体として振る舞うので、一般的には弾性連続体として扱うことができる。すなわち、セル内の液晶は、splay, twist, bend の 3 種類の基本的な歪みをもつ弾性体として扱うことができる。そのため、液晶のバルクにおける弾性自由エネルギー密度 g_b は¹¹⁾

$$g_b = \frac{1}{2} \left[k_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + k_{22} \left(\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n} + \frac{2\pi}{p} \right)^2 + k_{33} [\vec{n} \times (\nabla \times \vec{n})]^2 \right] + g_r(\vec{n}) \quad (3)$$

と、それぞれの歪みに対応した 3 つの項で表される。ここで、 k_{11} , k_{22} , k_{33} はそれぞれ splay, twist, bend 弾性率であり、 p は液晶のピッチ、 $g_r(\vec{n})$ はダイレクターと外場との相互作用を表す。液晶セルの全自由エネルギー F は、このバルクのエネルギー g_b に上下基板における表面自由エネルギー密度 g_s^+ および g_s^- が加わり、

$$F = \int g_b dV + \int g_s^+ ds^+ + \int g_s^- ds^- \quad (4)$$

と表される。すなわち、液晶性分子の集合体の振る舞いは界面の性質に強く支配されることになる。実際にセル内にどのような液晶分子のダイレクターの分布が形成されるかは、式 (4) に Euler-Lagrange 変分法を適用して、 $\delta F = 0$ から得られるトルクバランス方程式を用いて解析できる。ところで、表面自由エネルギー密度 g_s^\pm は、 A^\pm をアンカリングエネルギーとすると、 θ をダイレクターの傾き角として、下式で表すことができる¹²⁾。

$$g_s^\pm = -\frac{A^\pm}{2} \sin^2(\theta - \theta_0^\pm) \quad (5)$$

ここに θ_0^+ , θ_0^- はそれぞれ上下基板における液晶分子の容易軸の方向である。したがって、液晶セル内のダイレクター分布は、基板面の液晶に対するアンカリングエネルギー

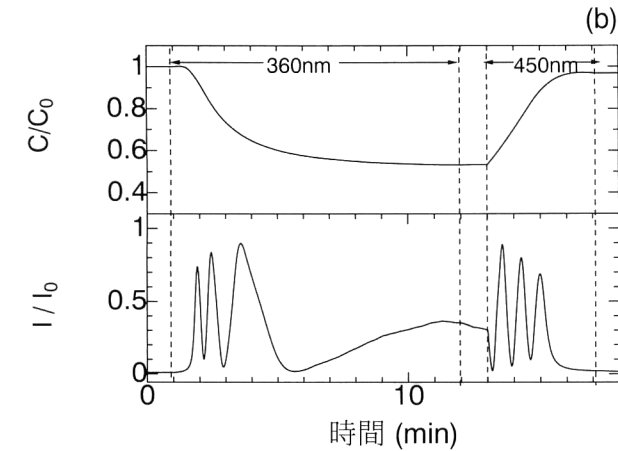
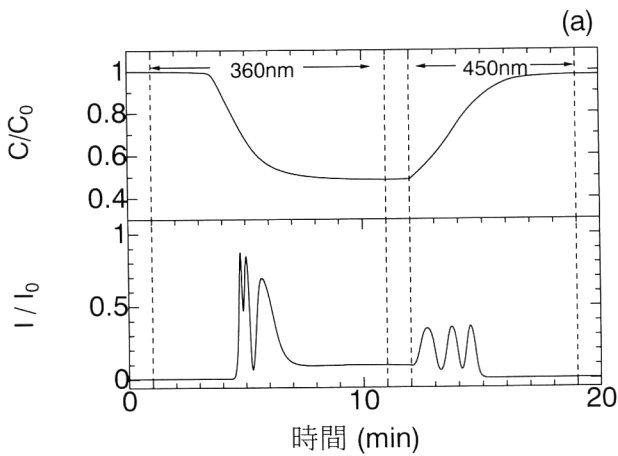


図6 液晶セルの容量および透過光強度特性. (a) ITO/6AZ5PVA/5cB/6AZ5PVA/ITOセル, (b) ITO/PI/6AZ5PVA/5CB/6AZ5PVA/PI/ITOセル.

A^+ と θ_0^+ , θ_0^- の角度に強く依存することになる. 基板面にアゾベンゼン単分子膜を付着すると, シス-トランス光異性に伴い, その分子構造が変化するので, θ_0^+ , θ_0^- が変化すると考えられる. すなわち, 液晶のダイレクター分布は, 界面の構造変化に起因して変化するものと考えられる. こうした変化を, 直交ニコルの関係に置かれたポラライザーとアナライザーの間におき, He-Ne レーザー (632.8 nm) 光の透過光強度の変化として観測すると, その光強度 I は, L をセル厚, λ をレーザーの波長として,

$$I = I_0 \sin^2 \left(\frac{\pi}{\lambda} \int_0^L \left\{ \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \sin^2 \theta(z) + n_{\perp}^2 \cos^2 \theta(z)}} - n_{\perp} \right\} dz \right) \quad (6)$$

となる. ただし, z は液晶セル面垂直方向を表している. 同様にして, 液晶セルの容量はダイレクターの分布に依存し, その大きさは, S を電極面積として,

分子シンクロナイズされたシステムの入出力概念図

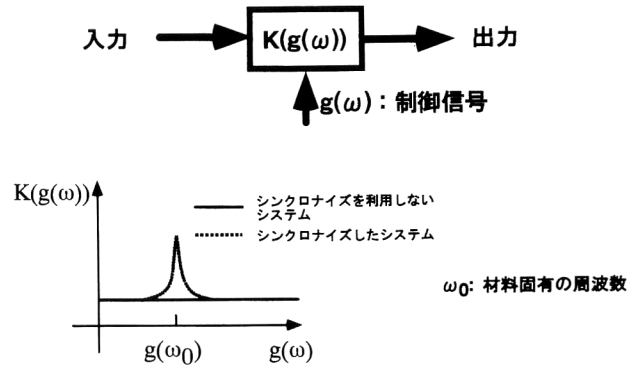


図7 分子シンクロ現象を利用した素子の概念図.

$$C = C_0 \frac{1}{\frac{1}{L} \int_0^L \frac{dz}{\epsilon_0 (\epsilon_{\parallel} \sin^2 \theta(z) + \epsilon_{\perp} \cos^2 \theta(z))}} \quad (7)$$

ただし, $C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{L}$

と表される. したがって, 正の誘電率異方性をもつ 5CB 液晶を用いたセルでは, $\theta(z)$ が増加するとき, その容量は増加する. 逆に, $\theta(z)$ が減少するとき, その容量は減少する.

図6(a) は 6AZ5PVA LB 膜 1 層を ITO 電極上に LB 法により付着して作製した液晶セルに光照射を行ったときの測定結果である. 360 nm の光照射前のセルに電圧を印加しても静電容量の変化が認められないことから, 配向膜がトランス体のときには, 5CB 液晶分子は基板に対してほぼ垂直に配向している ($\theta = 90^\circ$) と考えられる. 光透過率に注目すると, ピークは 3 つ程度得られている. これは光異性化時に界面の液晶の容易軸が変化していることを示している. すなわち, 界面アゾベンゼン分子膜の光異性化に伴う刺激が液晶性分子へ伝達されたことがわかる. ところで, すべての液晶分子のダイレクターの方向が 90° から 0° まで変化するとき, この系ではピークは 4 つ現れると予測される. したがって, ダイレクターの角度変化範囲は 90° よりも小さい. なお, 図で透過率変化を表す曲線の変化はかなり乱れたものとなっている. また, 容量変化と透過光強度の変化には時間的なずれが認められる. この原因は, 界面で液晶分子の配向に乱れがあるためである. 液晶の弾性体理論に基づいた変化を界面アゾベンゼン分子膜の光異性化で引き起こすためには, 界面の分子を揃える必要がある. そのための方策として, アゾベンゼン分子膜の下地層としてポリイミド LB 膜を 1 層付着したセルを作製した. こうして作られたセルに対する測定結果を図6(b)に示す. 図にみられるように, 透過光変化の様子はかなり明確であり, 容量変化と透過光強度の変化にも時間的なずれは認められ

ない。また、ここでは示さないが、両者の変化は理論曲線にほぼ近いものとなる。以上、アゾベンゼン分子層の光異性化の刺激を液晶に伝達して、液晶の配向を液晶の弾性体理論に基づいて制御できる見通しが示された。

4. 分子シンクロ現象と有機素子への展開

前章までに述べてきたように、界面分子膜の構造変化の刺激により液晶セル内の液晶分子の配向を制御できることが明らかとなった。また、こうした開発では、変位電流法を用いると、外部信号に同期して動く有機分子の動きを的確に検出できるので有用であることもわかった。したがって、セル内に外部からの信号に同期し、その信号によってもたらされる構造変化の刺激を増幅するシステム、言い換えると分子シンクロ現象を積極的に活用できるようなシステムとしてまとめることができるならば、新しい展開が可能になると考えられる。例えば、液晶セル内に直接にアゾベンゼンを取り込むことが考えられる。そのためには、もちろん、2章で触れたようにアゾベンゼンを取り込んだときの分子の振る舞いを知らなければならない。図7は、そのシステムの様子を示したものである。外部信号に同期した周波数 ω_0 でシステムがシンクロナイズするので、このシステムでは、素子の容量や透過光強度を効率よく制御できると推定される。そして、さらにシンクロ現象を活用した視覚システム開発などへ展開してゆくことが可能と思われる。

アゾベンゼンを含む有機単分子膜は、可視光と紫外光の交互の照射によりシストランス間でその構造を可逆的に変化させる。このような可逆的な変化をマクスウェルの変位電流として観測できることを示した。また、こうした界面で発生した構造変化の刺激をセル全体にわたる変化へと伝達することができることを示した。変位電流は、分子の動きと密接に関わっていることから、分子シンクロ現象を利用した素子開発で重要な役割を担っている。また、分子

シンクロ現象の活用により、効率的な素子特性の制御や視覚素子などの開発が行えると期待される。

文 献

- 1) 岩本光正, 真島 豊: “変位電流による水面上単分子膜の評価”, 応用物理, **59** (1990) 1346-1351.
- 2) 岩本光正, 久保田徹, 真島 豊: “有機超薄膜及びトンネル電流”, 表面科学, **12** (1991) 164-171.
- 3) M. Iwamoto, Y. Majima, H. Naruse, T. Noguchi and H. Fuwa: “Generation of Maxwell displacement current across an azobenzene monolayer by photoisomerization,” *Nature*, **353** (1991) 645-647.
- 4) M. Iwamoto, C. X. Wu and W. Y. Kim: “Phase transition due to molecular orientational disordering and Maxwell-displacement current,” *Phys. Rev. B*, **54** (1996) 8186-8190.
- 5) A. Sugimura, M. Iwamoto and Z. C. Ou-Yang: “Phase transition of molecular orientation at the liquid-air interface,” *Phys. Rev. E*, **50** (1994) 614-617.
- 6) C. X. Wu, Z. C. Ou-Yang and M. Iwamoto: “Polar orientational phase transition and differential dielectric constant of smectic monolayer films,” *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 4552-4561.
- 7) G. L. Gaines Jr.: *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* (Interscience, New York, 1965).
- 8) X. B. Xu, Y. Majima and M. Iwamoto: “Molecular switching in phospholipid-azobenzene mixed monolayers by photoisomerization,” *Thin Solid Films*, **331** (1998) 239-247.
- 9) K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki and K. Aoki: “Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surface modified with an azobenzene monolayers,” *Langmuir*, **4** (1988) 1214-1221.
- 10) Y. Majima, K. Kato, M. Iwamoto and K. Ichimura: “Investigation of dynamic orientation process of nematic liquid crystals triggered by conformational change of surface monolayer,” *IEICE Trans. Electron.*, **E81-C** (1998) 1070-1076.
- 11) S. Chandrasekhar: *Liquid Crystals* (Cambridge Press, New York, 1992) Chap. 3.
- 12) A. Rapini and M. Papoular: “Distorsion d'une Lamelle NeMatique sous Champ Magnetique Conditions d'ancrage aux Parois,” *J. Phys., Colloq.*, **C4, 30** (1969) C4-54-56.

(1999年2月8日受理)