



研究ノート

フォトクロミックアモルファス分子材料の創製

城田 靖彦*, 中野 英之**

Creation of Photochromic Amorphous Molecular Materials

Key Words : Photochromic Amorphous Molecular Material, Azobenzene, Dithienylethene, Surface Relief Grating, Dual Image Formation

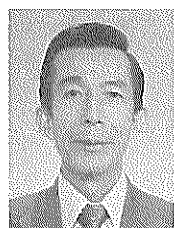
1. はじめに

フォトクロミズムは、光スイッチや光メモリーなど、フォトニクスへの応用の観点から、近年、新たな注目を集めている。透明で均一なアモルファス薄膜は、フォトクロミック化合物をフォトニクスデバイスに応用する場合の望ましい形態であり、これまで、フォトクロミッククロモフォアを有する高分子や低分子フォトクロミック化合物を高分子バインダーに分散させた複合系について研究がなされてきた。これに対して、フォトクロミズムを示す有機低分子化合物自身が室温以上で安定なガラスを容易に形成するような物質系(これを「フォトクロミックアモルファス分子材料」と呼ぶ)を創出することができれば、これらは、それ自身でアモルファス薄膜を容易に形成し、かつ、高分子や高分子分散系に比べてフォトクロミッククロモフォアの希釈効果のない新しい物質系として基礎・応用両面から興味もたれる。

われわれは、低分子系有機化合物でありながら室温以上で安定なアモルファスガラスを容易に形成する光・電子機能性アモルファス分子材料の創製に関する研究を1980年代後半から行なってきた^{1,2)}。その一環として、「フォトクロミックアモルファス分子材料」という新しい概念を提出し、その概念に基づいて、アゾベンゼン系およびジチエニルエテン系フォトクロミックアモルファス分子材料を創製し、それらのガラス形成能ならびにアモルファス薄膜中におけるフォトクロミック特性を明らかにしている³⁻⁵⁾。さらに、これらを用いて表面レリーフ回折格子形成や偏光を利用する同一箇所への二重画像形成を検討した⁶⁾。ここでは、フォトクロミックアモルファス分子材料の創製に関するわれわれの最近の研究を紹介する。

2. アゾベンゼン系フォトクロミックアモルファス分子材料

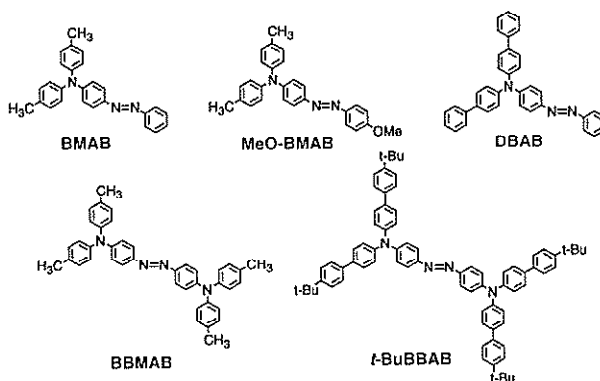
フォトクロミックアモルファス分子材料の創製の観点から、一連の新規アゾベンゼン誘導体 4-[bis(4-methylphenyl) amino] azobenzene (BMAB), 4-[bis(4-methylphenyl) amino]-4'-methoxyazobenzene (MeO-BMAB), 4-[di(biphenyl-4-yl) amino]-azobenzene (DBAB), 4,4'-bis[bis(4-methylphenyl)-



* Yasuhiko SHIROTA
1940年2月21日生
1968年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科、教授、工学博士、有機材料化学・光化学・高分子化学
TEL 06-6879-7364
FAX 06-6879-7367
E-Mail shirota@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp



** Hideyuki NAKANO
1963年9月15日生
1991年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了
現在、大阪大学・大学院工学研究科、講師、工学博士、有機材料化学
TEL 06-6879-7365
FAX 06-6879-7367
E-Mail nakano@ap.chem.eng.osaka-u.ac.jp



amino] azobenzene (BBMAB) および 4, 4'-bis [bis-(4'-tert-butylbiphenyl-4-yl) amino] azobenzene (t-BuBBAB) を設計・合成した。これらは、いずれもその融液を冷却することによりアモルファスガラスを容易に形成した。示差走査熱量測定 (DSC) から求めたガラス転移温度 (T_g) はそれぞれ 27, 33, 68, 79 および 177°C であった。

創出した五種類の新規アゾベンゼン誘導体はいずれも、真空蒸着法あるいはベンゼン溶液からのスピノコート法により作製したアモルファス薄膜中でフォトクロミズムを示した。図 1 に、DBAB のアモルファス薄膜の電子吸収スペクトル変化を示す。450nm の光を照射すると、trans-体から cis-体への光異性化に伴って 430nm 付近の吸光度が減少し、やがて光定常状態に達した。その後、550nm の光照射あるいは暗所で放置することにより、cis-体から trans-体への異性化が起こり、430nm 付近の吸光度が再び増大した。

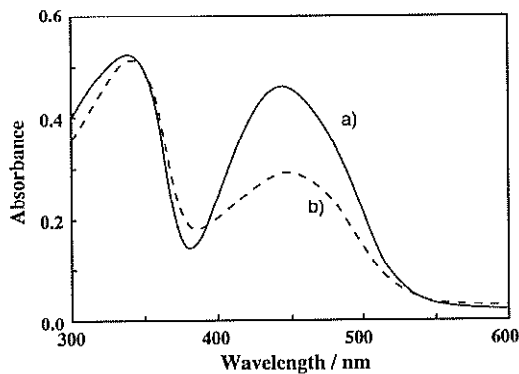


図 1 DBAB アモルファス薄膜の 30°C における電子吸収スペクトル変化
a) 光照射前 b) 450nm 光照射時の光定常状態

各アゾベンゼン誘導体について、アモルファス薄膜中の光定常状態における cis-体の割合を溶液中の値とともに表 1 に示す。アモルファス薄膜中の光定常状態における cis-体の割合は、いずれの系においてもトルエン溶液中に比べて小さかった。これはアモルファス薄膜中では、局所的自由体積が小さいために trans-体から cis-体に光異性化できない分子が存在するためであると考えられる。また、分子サイズの増大とともに、アモルファス薄膜中の光定常状態における cis-体の割合が小さくなることが示された。これは、自由体積に比べて異性化に必要な体積が増大することに基づくと考えられる。

表 1 450nm 光照射時の光定常状態における cis-体の割合

compound	amorphous film	toluene solution
BMAB ^{a)}	0.54	0.85
DBAB ^{b)}	0.53	0.81
MeO-BMAB ^{a)}	0.29	0.85
BBMAB ^{b)}	0.17	0.84
t-BuBBAB ^{b)}	0.15	0.85

a) 20°C. b) 30°C.

アモルファス薄膜中で光生成する cis-体から trans-体への熱異性化反応は、自由体積の大きさに基づく特異な挙動 (反応加速効果および反応抑制効果) を示す^{3,7)}。

DBAB アモルファス薄膜に、Ar⁺ レーザーの 488 nm の二光波 (強度: 10mW×2, 偏光方向: s-偏光に対して +45° および -45°) を干渉露光することにより、DBAB アモルファス膜の表面に凹凸の標高差が約 200nm のレリーフ回折格子 (SRG) が形成されていることが AFM 観察により確認された (図 2)。モニター光である He-Ne レーザー光 (633nm) に対する回折効率約 7% であった。

さらに高い回折効率を示す SRG 形成を目指して設計・合成した高いガラス転移温度を有する 4-[bis-(9, 9-dimethylfluoren-2-yl) amino] azobenzene ($T_g=98^\circ\text{C}$) を用いた場合には、凹凸の標高差約 280 nm の SRG の形成が認められ、回折効率は約 25% に増大した。

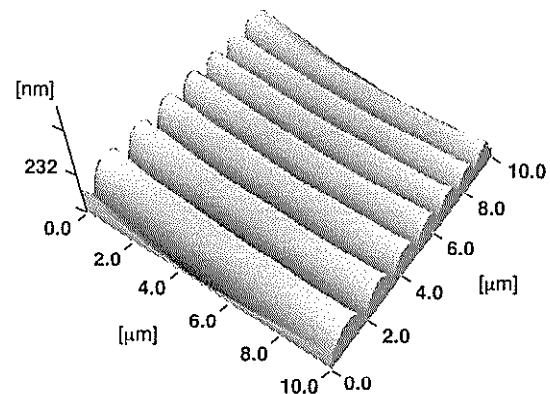
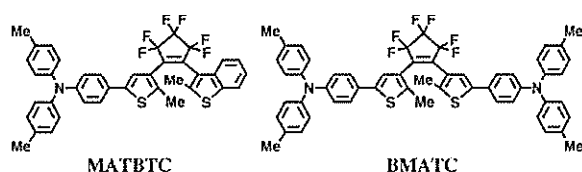


図 2 DBAB アモルファス薄膜表面に形成された SRG の AFM 像

3. ジチエニルエテン系フォトクロミックアモルファス分子材料

ジチエニルエテン系フォトクロミック分子は、光閉環—光開環反応に基づく電子吸収スペクトルの大

きな変化, 光生成する閉環体の熱的安定性, 優れた繰返し耐久性などの特徴を有している. われわれは, このようなジチエニルエテンクロモフォアを含む新規なフォトクロミックアモルファス分子材料の創出を目指して, 1-(5-{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2-methylthiophen-3-yl)-2-(2-methylbenzo[b]thiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene(MATBTC)および1,2-bis(5-{4-[bis(4-methylphenyl)amino]phenyl}-2-methylthiophen-3-yl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene(BMATC)を設計・合成した.



MATBTCおよびBMATCはいずれも, 再結晶サンプルを加熱して得られる融液を室温で放冷するだけでアモルファスガラスを容易に形成した. DSCより求めたTgはそれぞれ66℃および94℃であった.

MATBTCおよびBMATCは, ベンゼン溶液からのスピコート法より得られるアモルファス薄膜中で光閉環-開環反応に基づくフォトクロミズムを示した. 図3にBMATCのアモルファス薄膜の電子吸収スペクトル変化を示す. 365nmの光を照射すると, BMATCの開環体から閉環体への光閉環反応にともなって365nm付近の吸収帯が減少し, 440nm, 630nm付近に新たな吸収帯があらわれ, やがて光定常状態に達した. 得られた薄膜に580nm以上の光を照

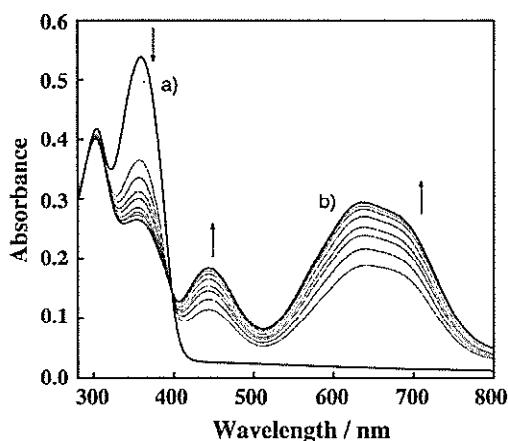


図3 BMATCアモルファス薄膜の電子吸収スペクトル変化
a) 光照射前 b) 365nm 光照射時の光定常状態

射すると, 440nm, 630nm付近の吸収帯が消失し, 360nm付近の吸収帯が再び増大した. MATBTCも同様に, アモルファス薄膜中でフォトクロミズムを示した.

溶液中ならびにアモルファス薄膜中における光閉環反応および光開環反応の量子収率(Φ_{o-c} および Φ_{c-o})ならびに365nm光照射時のアモルファス薄膜における光閉環反応の転化率(Y_{pss})を表2にまとめる. アモルファス薄膜における Φ_{o-c} および Y_{pss} の値はいずれもベンゼン溶液中の値に比べて小さくなった.

一般にジチエニルエテンには, C2 Symmetry構造を有する anti-parallel conformer(ap-体)と mirror symmetry構造を有する parallel conformer(p-体)との2つの conformer が共存しており, Woodward-Hoffmann則により ap-体のみ光閉環反応が許容である. 興味深いことに, BMATCのアモルファス薄膜における転化率は, これまでに知られているアモルファスガラスを形成しないジチエニルエテン化合物の溶液中の ap-体の割合から予想される値(~ 0.5)を越える大きな値となった. BMATCの ap-体は, チオフェン環とトリフェニルアミン部位を結合C-C単結合の周りに自由に分子内回転できるのに対し, p-体では分子の両側に導入した二つのトリフェニルアミン骨格間の立体障害により自由回転できないことがCPKモデルから示された. そのため, BMATCについては光閉環可能な ap-体の割合が p-体よりも大きいと考えられ, その結果アモルファス薄膜中で0.5を超える大きな転化率を示すと考えられる.

表2 光閉環反応および光開環反応の量子収率(Φ_{o-c} , Φ_{c-o})および光定常状態における光閉環反応の転化率(Y_{pss})

system	Φ_{o-c} ^{a)}	Φ_{c-o} ^{b)}	Y_{pss} ^{a)}
MATBTC amorphous film	0.33	0.010	0.36
MATBTC toluene solution	0.79	0.015	~ 1.00
BMATC amorphous film	0.33	0.001	0.77
BMATC toluene solution	0.61	0.001	~ 1.00

a) 365nm 光照射時 b) 600nm 光照射時

ベンゼン溶液からのスピコート法により得られるMATBTCやBMATC(open form)のアモルファス薄膜に365nmの非偏光を光定常状態に達するまで照射することにより得た青色あるいは緑色の等方性薄膜に波長580nm以上の赤色偏光を照射すると, 二

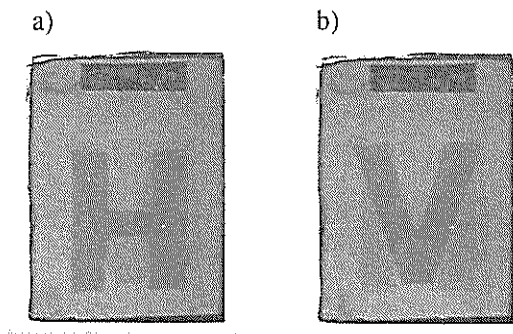


図4 MATBTCアモルファス薄膜に記録された二重画像
a) $\theta = 0^\circ$ の偏光子を通して見た場合
b) $\theta = 90^\circ$ の偏光子を通して見た場合

色性が誘起されることが偏光吸収スペクトルから示された。このことを利用して、同一箇所への二重画像記録を検討した。まず、加熱溶融させたMATBTCの開環体を2枚のガラス板に挟んで放冷して記録媒体となるアモルファス薄膜を得、この記録媒体に非偏光の365nm光を照射して着色させた。これに偏光面を水平($\theta = 0^\circ$)にした偏光子およびマスクを通して580nm以上の光を照射して第一のデータ(文字“H”)を書き込んだ後、偏光子を 90° 回転させ($\theta = 90^\circ$)、別のマスクを通して580nm以上の光を照射し、第二のデータ(文字“V”)を書き込んだ。記録された画像は、偏光子を通した白色光を照射して再生表示させた(図4)。再生する際の偏光子の偏光面を水平($\theta = 0^\circ$)にした場合は、水平な偏光で書き込んだ“H”の文字が読み取られ(図4a)、垂直($\theta = 90^\circ$)にした

場合には、垂直な偏光を通して書き込んだ“V”の文字が読み取られた(図4b)。この画像は、非偏光の強い赤色光を照射することにより消去でき、繰り返し別の情報を記録・表示することができる。フォトクロミックアモルファス分子材料を用いる二重画像形成は、記録情報の高密度化の観点から興味深いほか、偏光子を取り付けた眼鏡を通して立体画像を見るための表示材料としての応用が可能である。

参考文献

- 1) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 10, 1(2000) and references cited therein.
- 2) Y. Shirota, T. Kobata, and N. Noma, *Chem. Lett.*, 1989, 1145.
- 3) Y. Shirota, K. Moriwaki, S. Yoshikawa, T. Ujike, and H. Nakano. *J. Mater. Chem.*, 8, 2579(1998).
- 4) T. Ujike, K. Moriwaki, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, 11, 33(1998).
- 5) H. Utsumi, D. Nagahama, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 10, 2436(2000).
- 6) Y. Shirota, H. Utsumi, T. Ujike, S. Yoshikawa, K. Moriwaki, D. Nagahama, H. Nakano, submitted for publication.
- 7) K. Moriwaki, M. Kusumoto, K. Akamatsu, H. Nakano, and Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 8, 2671(1998).

