OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Photo-orientation Processes of Spectrally Distinguishable Photo-isomers
Author(s)	石飛, 秀和
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1464
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏名	石飛秀和（いしとびひでかず）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第16999号
学位授与年月日	平成14年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用物理学専攻
学位論文名	Photo-orientation Processes of Spectrally Distinguishable Photo-isomers （フォトクロミック色素の光誘起分子配向過程に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 河田 聡 （副査） 教授 伊東 一良　教授 石井 博昭　助教授 セカット・ズヘアー 助教授 朝日 剛　講師 山本 吉孝

論文内容の要旨

本論文は、ポリマーフィルム中でのフォトクロミック分子の光誘起分子配向過程を定量的に評価したものであり、序論、本論5章、および総括から構成されたものである。

序論では、本研究の背景、目的、意義、および論文の概略について述べた。

第1章では、偏光照射による分子配向現象によって誘起される異方性、及び2次の非線形性を利用した様々な応用例を紹介した。またこれまで用いられてきたアゾ系色素とは異なる、スピロピラン及びジアリールエテンをサンプルとして選択した理由について述べた。

第2章では、スピロピラン・ジアリールエテンの基本的光化学反応について述べた。まず、ポリマーマトリックス中においても十分フォロクロミック反応が誘起されていることを確認した。次に熱緩和過程を調べ、スピロピランは数時間で熱緩和するのに対し、ジアリールエテンはほとんど熱緩和を示さないことが分かった。両フォトクロミック色素の繰り返し耐久性についても調べ、紫外及び可視光の繰り返し照射後の吸光度は、照射前の吸光度に対して、スピロピランの場合は20%、ジアリールエテンの場合は80%に減少した。このことから、ジアリールエテンはその化学構造からも分かるように、繰り返し耐久に優れていることが分かった。

第3章では、スピロピラン及びジアリールエテンの偏光照射による光誘起分子配向過程を、偏光吸収スペクトルから定性的に評価した。直線偏光紫外光照射（365nm）による偏光吸収スペクトル測定から、両色素とも、紫外領域においては入射紫外光の偏光方向に対して、吸光度の垂直成分が平行成分より大きく、可視域では反対に平行成分が垂直成分より大きくなることが分かった。つまり、両色素の紫外領域での遷移モーメントと可視領域での遷移モーメントがお互いに垂直であることを示唆する結果を得た。

第4章では、光誘起分子配向を定量的に評価できる新しいモデルを提案した。本モデルを用いることで、光照射直後の異方性及び平均吸光度、定常状態でのオーダーパラメーターを定式化できることを示した。

第5章では、スピロピラン及びジアリールエテンの偏光照射による吸光度変化をリアルタイムで測定し、得られた実験結果と構築した理論とを比較することで、分子配向過程の定量的評価を行った。その結果、両色素はA→B光異性化により回転する際、その分子軸はランダムに回転するのではなく、それぞれの分子がある一定の角度で回転することが分かった。またスピロピランのB異性体の波長365nmでの遷移モーメントと波長633nmのそれの間の角度が約71°、ジアリールエテンのB異性体の波長365nmでの遷移モーメントと波長532nmのそれの間の角度が約74°だと

分かった。ジアリールエテンについての分子軌道計算結果は実験結果と一致したので、本手法の有効性が確認された。

総括では、本論文で得られた結果をまとめ、本論文の結論および今後の展望について述べた。

論文審査の結果の要旨

近年、ポリマーフィルム中でのフォトクロミック色素の光誘起分子配向現象は、光記録、光スイッチング、2次及び3次の非線形光学などの幅広い応用に注目されている。この光誘起による分子配向現象を応用する、または配向構造を制御するためには、その配向過程を定量的に調べる必要がある。本論文では、スピロピラン及びジアリールエテン系フォトクロミック色素の光誘起配向過程に関する研究を行っている。以下に主要な成果をまとめる。

(1)偏光吸収スペクトル測定から、両色素とも、紫外領域での遷移モーメントと可視領域でのそれがほぼ垂直であることを示唆する結果を得ている。

(2)光誘起分子配向を定量的に評価できる理論を構築している。構築した理論は、光照射直後のB異性体の異方性及び平均吸光度を実験値と比較することで、分子配向過程に関与するすべてのパラメーターを定量化できる初めての理論である。

(3)構築した理論と実験結果を比較することで、両色素のポリマーフィルム中での配向過程を定量化し、そのメカニズムを明らかにした。紫外偏光照射によってA異性体がB異性体に光異性化される際、その分子軸はランダムに回転するのではなく、ある一定の角度で回転している。一方、可視偏光照射の場合には、B異性体がA異性体に光異性化される際、その分子軸はランダムに回転することが分かっている。また、スピロピランのB異性体の波長365nmでの遷移モーメントと波長633nmのそれの間の角度が約71°、ジアリールエテンのB異性体の波長365nmでの遷移モーメントと波長532nmのそれの間の角度が約74°だと分かっている。ジアリールエテンについての分子軌道計算結果は本手法で得られた結果と一致しているので、本手法の有効性が確認されている。

以上のように、本論文はフォトクロミック分子の分子配向過程を定量的に評価するための手法が提案されており、また実際にその有効性が示されているので、応用物理学、特に光学および光化学に寄与するところが大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。