



Title	Photochromic Reactions and Photoinduced Mass Transport of Azobenzene-based Molecular Materials
Author(s)	谷野, 貴広
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48533
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 ＜a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	谷 野 貴 広
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 2 1 1 4 7 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻
学 位 論 文 名	Photochromic Reactions and Photoinduced Mass Transport of Azobenzene-based Molecular Materials (アゾベンゼン系低分子材料のフォトクロミック反応と光誘起物質移動)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 宇 山 浩 (副査) 教 授 大 島 巧 教 授 平 尾 俊 一 教 授 桑 畑 進 教 授 甲 斐 泰 教 授 林 高 史 教 授 今 中 信 人 教 授 町 田 憲 一 教 授 田 川 精 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アゾベンゼン系低分子材料のフォトクロミック反応と光誘起物質移動に関する研究成果をまとめたものであり、序論、本章 3 章、および総括から構成されている。

第 1 章では、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のフォトクロミック反応を検討した。アモルファス薄膜における光定常状態の *cis*-体の割合が溶液に比べて小さくなることを明らかにし、その要因がアモルファス薄膜における *trans*→*cis* 光異性化反応の量子収率が溶液に比べて小さくなることに基づくことを示唆する結果を得た。また、光生成した *cis*-体から *trans*-体への熱異性化反応の反応速度が溶液系よりも大きくなる反応加速効果を示すこと、この反応加速効果が *cis*-体を生成するための照射時間が短いほどより大きくなることを見出した。これらの結果は、光異性化の際にひずんだ *cis*-体が生成すること、ならびに光異性化反応のくり返しによって周囲の分子が押しのけられ、*cis*-体のひずみが解消されることを示唆している。この現象は反応に与えるフォトメカニカル効果ととらえることができる。さらに、アモルファス薄膜における熱異性化反応が、試料の加熱処理や薄膜作製法の影響を受けて大きく変化することを見出し、自由体積の観点から考察した。

第 2 章では、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を用いて光誘起表面レリーフ回折格子 (SRG) 形成を検討した。分子構造と SRG 形成の相関を検討し、ガラス転移温度が高いほどより凹凸差の大きな SRG を形成することを明らかにした。基板温度を変化させて SRG 形成を検討し、ガラス転移温度の向上が SRG 形成に有利であることを支持する結果を得た。また、アゾベンゼン骨格の両端に大きな置換基を有する分子では、あまり大きな凹凸差の SRG は形成されないことを明らかにした。

第 3 章では、アゾベンゼン系低分子材料の単結晶を用いる光誘起 SRG 形成を、4-(dimethylamino)azobenzene を用いて検討した。単結晶表面でも光誘起 SRG 形成が可能であることを明らかにするとともに、SRG 形成が光照射す

る際の結晶の配向と書込み光の偏光方向に大きく依存すること、SRG 形成の書込み光偏光依存性がアモルファス系とは全く異なることを明らかにした。また、結晶表面における物質移動が明部から暗部に向かって誘起されていることを示唆する結果を得た。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アゾベンゼン系低分子材料のフォトクロミック反応と光誘起物質移動に関する研究成果をまとめたものである。主な結果を要約すると以下の通りである。

1. 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のフォトクロミック反応を検討している。アモルファス薄膜における光定常状態の *cis*-体の割合が溶液に比べて小さくなることを明らかにし、その要因がアモルファス薄膜における *trans*–*cis* 光異性化反応の量子収率が溶液に比べて小さくなることに基づくことを示唆する結果を得ている。また、光生成した *cis*-体から *trans*-体への熱異性化反応の反応速度が溶液系よりも大きくなる反応加速効果を示すこと、この反応加速効果が *cis*-体を生成するための照射時間が短いほどより大きくなることを見出している。これらの結果は、光異性化の際にひずんだ *cis*-体が生成すること、ならびに光異性化反応のくり返しによって周囲の分子が押しのけられ、*cis*-体のひずみが解消されることを示唆している。さらに、アモルファス薄膜における熱異性化反応が、試料の加熱処理や薄膜作製法の影響を受けて大きく変化することを見出し、自由体積の観点から考察している。
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を用いる光誘起表面レリーフ回折格子 (SRG) 形成を検討している。分子構造と SRG 形成能との相関を検討し、ガラス転移温度が高くなるにつれて、得られる SRG の凹凸差が大きくなることを明らかにしている。また、アゾベンゼン骨格の両端に大きな置換基を有する分子では、あまり大きな凹凸差の SRG は形成されないことを明らかにしている。
3. 4-(dimethylamino)azobenzene の単結晶を用いる光誘起 SRG 形成を検討し、結晶表面にも SRG を形成させることが可能であることを明らかにするとともに、SRG 形成が光照射する際の結晶の配向に大きく依存すること、SRG 形成の書込光偏光依存性がアモルファス系とは全く異なることを明らかにしている。

以上のように、本論文はフォトクロミックアモルファス分子材料の反応特性を明らかにすると共に、アゾベンゼン系低分子材料の SRG 形成能におよぼす分子構造やモルフォロジーの影響を明らかにし、有機材料化学の分野における基礎・応用の両面から重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。