



Title	紙ーフォトクロミック色素複合体とその光照射効果
Author(s)	河合, 壯; 金内, 由裕; 吉野, 勝美
Citation	電気材料技術雑誌. 1995, 4, p. 29-34
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81558
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

紙-フォトクロミック色素複合体とその光照射効果

河合 壯、金内 由裕、吉野 勝美

大阪大学工学部電子工学科

〒565 大阪府吹田市山田丘 2 - 1

Stable Paper-Photochromic Dye Composite and Its Photoirradiation Effect

Tsuyoshi Kawai, Yoshihiro Kaneuchi, and Katsumi Yoshino

Department of Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Osaka University,

2-1 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565

ABSTRACT

Stable composite of paper and a photochromic dye, *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene (CMTE), has been prepared, which showed reversible color changes induced by light irradiation of different wavelengths. Stability of amorphous state of CMTE and changes in color and luminescence of CMTE-paper composite have also been studied.

キーワード：フォトクロミック色素、複合体、アモルファス固体、フォトクロミズム

1. はじめに

フォトクロミック色素は異なる波長の光を照射することにより分子構造が可逆的に変化する色素であり、この光異性化に伴って色すなわち吸収スペクトルに大きな変化が見られる。また、原理的にはこの異性化は光照射によってのみ誘起されるもので、暗時においては記憶性も有している。このため、光記録や光スイッチ素子などの機能応用が提案され幅広い研究が行われてきた(1)-(3)。特に最近、記憶性、可逆性および光安定性に優れた色素が設計、合成されるようになり、機能応用に向けて具体的な形態や素子化を検討する段階に入りつつある(4)(5)。例えば、二光子吸収による光異性化を書き込み、二光子励起による蛍光を読み出しとする三次元光記録システムが提案されている(6)。このような素子化を検討する観点からは透明な高分子に色素を分散させる方法が考えられているが、その理由の一つはフォトクロミック色素は結晶状態ではフォトクロミズムを示さないことであり、フォトクロミック色素の実用素子応用を検討する

際に必ず考慮しなければならない制約である。

我々は、これまでに安定なフォトクロミズムを示すフォトクロミック色素である *cis*-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl) ethene (CMTE) (図1) を取り上げその光異性化にともなう物性の変化を検討してきた(7)-(11)。そのなかで、CMTEがアモルファス固体状態で可逆的な光異性化を示す事を見い出した(10)(11)。本研究では、CMTEのアモルファス状態の安定性について調べ、さらにその安定化のために紙の繊維を利用する新しい紙-フォトクロミック色素複合体について検討した。

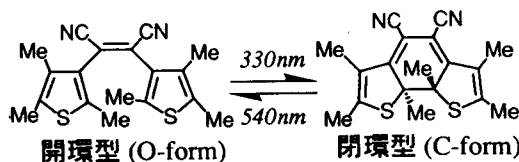


図1. CMTEの分子構造と異性化反応

Fig 1. Molecular structures of CMTE and its isomerization reaction

2. 実 験

本研究では多結晶の粉末状態で市販されているCMT Eを用いた。アモルファス状態のCMT Eを作製するためには、テフロンあるいはポリエチレンテレフタレート (PET) 膜を二枚の石英あるいはガラス基板で挟んだ薄層セルを用いた。この薄層セルにあらかじめ140°Cで溶融させたCMT Eを毛細管現象を利用して充填し、紫外線を照射しながら室温まで冷却することでアモルファス状態のCMT E層を形成させた。作製直後のCMT E層は開環型と閉環型の混合物であり橙色を呈している。こうして得られたアモルファス状態のCMT E層は極めて透明度が高く、アモルファス層を通して新聞の文字等を容易に読みとることが可能である。薄層セルの層厚はテフロンあるいはPETの膜厚で制御可能で、本研究では6 μm から500 μm のものを作製した。

紙-CMT E複合体の調製には市販の紙(TOYO, No.2)を用いた。あらかじめCMT Eを溶解させたクロロフォルム溶液を紙に含浸させ、数分間乾燥させた後、真空排気によりクロロフォルムを除去して、CMT Eを紙繊維の中に複合化した。

アモルファス状態の安定性は偏光顕微鏡観察により結晶化した領域を観察して、結晶化領域の伸長の長さを測定することで評価した。反射スペクトルはIMUC-7000G (大塚電子)、蛍光スペクトルは蛍光分光光度計F-2000 (日立) を用いてそれぞれ測定した。

3. 結果及び検討

アモルファス状態のCMT Eは紫外光および可視光の照射に伴って可逆的に色変化を示す。一例として図2に吸収スペクトルを示す。紫外線照射に伴って530nm付近に吸収ピークを有するC-型異性体に、また530nm付近の光を照射すると可視域に吸収ピークを持たないO-型異性体に可逆的に変化するフォトクロミズムを観測した。この場合、それぞれの異性体の組成比はFT-IRスペクトルから評価が可能であり、O-型異性体は最大100%、最低でも30%程度の組成比を示した⁽¹⁾。すなわち、紫外光を照射し続けても、C-型の異性体の組成比は70%以上には上昇しない。これは、O-型およびC-型の両方の異性体がいずれも紫外域に吸収ピークを有しており、紫外線照射によりO-型のみを光励起して異性化させることが不

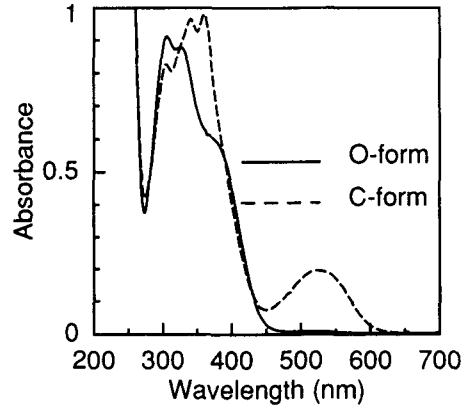


図2. アモルファスCMT Eの吸収スペクトルの変化
Fig 2. Absorption spectra of amorphous CMTE layer

可能であり、結果的には生成したC-型の異性体をも励起してO-型の異性体が再生する事による。紫外域における両者の吸光度が同程度であると仮定すると、紫外線によるO-型からC-型への異性化の量子収率は同じ波長の光照射に伴うC-型からO-型への光異性化の量子収率の7/3倍程度大きいに過ぎないことになる。逆に、可視域の光を照射してC-型からO-型へ異性化させる場合には、生成したO-型は可視域に吸収を持たないことからO-型からC-型への異性化は進行しない。従って最終的なO-型異性体の比率はほぼ100%になる。後に述べるようにO-型異性体は紫外線照射に伴って可視域に蛍光を発する。この発光により他のC-型の異性体分子が励起されO-型へ戻る可能性もあり、この過程は結果的にはC-型への異性化を抑制する可能性がある。

次に、C-型からO-型への異性化の量子収率について検討した。あらかじめC-型に異性化させたCMT Eのアモルファス層に対してアルゴンイオンレーザー(488nm)を照射することでO-型に光異性化させた場合の光異性化量子収率を検討したところ図3に示すように光照射初期の量子収率は600%以上の異常に高い値を示した。ここでは、レーザー光の透過光量からC-型およびO-型の異性化比率を求めることで異性化分子数を推定し、吸収された光子数との比率から量子収率を推定した。また、セル内部の内部反射も考慮した⁽¹²⁾。

図3に見られるような極めて高い量子収率は励起状態の分子から基底状態の分子へのエネルギー移動によるものと考えられる。通常、光異性化の過程は一分子が一光子により励起されて励起状態

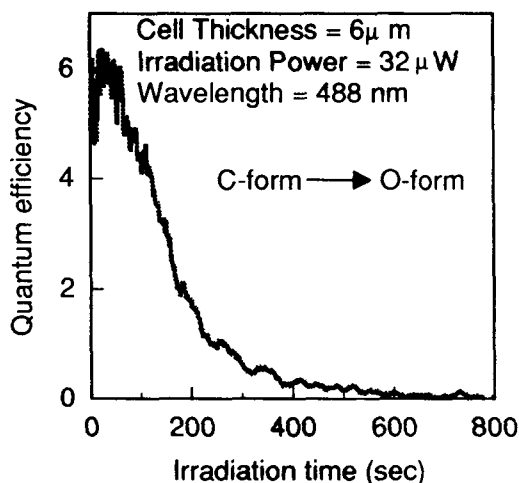


図3. アモルファス CMTE の C-型から O-型への光異性化量子収率の時間依存性

Fig. 3. Transient of photoisomerization quantum efficiency of CMTE from C-form to O-form in amorphous state.

における格子緩和により構造異性化を引き起こした後に基底状態に電子緩和すると考えられる。しかしこの最後の電子緩和の際に他の未反応の基底状態の分子を励起する可能性がある。この様な、エネルギー移動が起こるためには熱的な励起状態の失活の速度に対して分子間のエネルギー移動の速度が速いことが必要条件である。隣接分子間のエネルギー移動はエネルギー移動距離に対して ~ 6 乗あるいは指数関数的な依存性を有する事が知られており(13)、分子間距離の増大と共に急激にその速度は低下する。本研究で取り上げたような、アモルファス固体では隣接分子間距離は最小0.1nm程度で分子間エネルギー移動速度が極めて速く、結果的に異常に大きな量子収率を与えたものと考えられる。また、この様なエネルギー移動には比較的長寿命の励起三重項状態が寄与しているもの

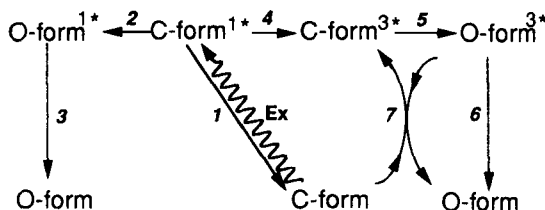


図4. アモルファス CMTE の C-型から O-型への光異性化機構

Fig. 4. Reaction mechanism of photo-isomerization from C-form to O-form isomers.

と考えられる。

具体的な反応メカニズムのモデルとしては図4に示すような励起状態の熱的失活過程1、3、6と分子内異性化過程2、5と項間交差過程4および三重項エネルギー移動過程7の競争的過程が考えられる。擬定常状態近似により励起状態密度を一定と近似しさらに一次の反応速度式を適用してその量子収率を計算すると(1)式を得る。

$$\Phi = \frac{k_2 + k_4 + k_4 k_7 / k_6}{k_1 + k_2 + k_4} \quad (1)$$

但し、ここで k_1, k_2, k_3, k_4, k_6 および k_7 はそれぞれの反応の擬一次速度定数である。さらに k_7 については分子間エネルギー移動速度が分子間距離 L に依存することを考慮して $k_7 = k_7' \exp(-2L/\alpha)$ と近似される。但し、 k_7' は定数であり α は色素分子の実効ボーア半径である。実際、 $\alpha = 5 \text{ \AA}$ 、 $k_1/k_2 = 10000$ 、 $k_4/k_2 = 10000$ 、 $k_7'/k_6 = 200$ 等のパラメータを仮定することで図3の量子収率の時間依存性をほぼ再現することが出来た(10)。

このアモルファス状態は室温で極めて安定で半年以上経過しても、結晶化は殆ど見られない。この事は偏光顕微鏡観察およびX線回折測定などからも確認された。しかしセルの厚さが $10 \mu\text{m}$ 以上の場合には、空気に接しているセルの端部からゆっくりと結晶化領域が成長する現象が見いだされた。図5にセルを作製してから数ヶ月後に観測した結晶化領域の長さから推定した結晶化領域の伸長速度とセル厚の関係を示す。 $10 \mu\text{m}$ 以下では殆ど結晶化領域の伸長は観測されなかったが、 $10 \mu\text{m}$ 以上のセル厚ではゆっくりと結晶化が進行し、 0.5 mm 程度では3ヶ月で 1 mm 以上の結晶化領域の伸長が観測される。セル厚が $10 \mu\text{m}$ 以下の薄いセルでは安定なアモルファス固体が得られる。

アモルファス状態から結晶状態への転移においては分子の再配列が必要であることから空隙あるいは気相との界面で結晶化が進行しやすく、このため空気との接触界面から結晶化領域が伸長したものと考えられる。結晶化の速度がセル厚依存性を示したことから、石英とCMTE層との界面の相互作用が結晶の成長を抑制する可能性がある。従ってアモルファス相の安定化のためには、空隙を作らずに密にアモルファス層を充填することおよびアモルファス相を安定化するような固体界面に囲まれた狭い空間に閉じこめるようにアモルファス相を作製することが重要である。例えばスピ

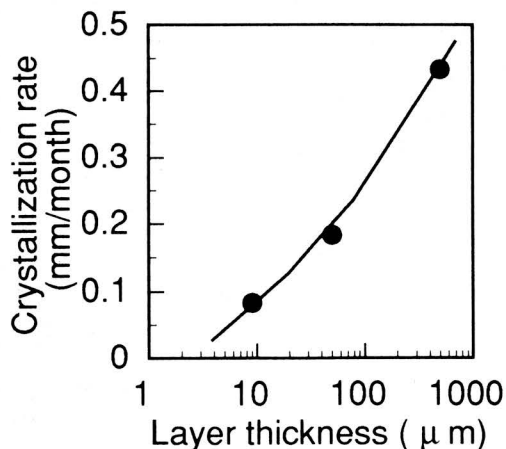


図5. アモルファスCMTE層の結晶化速度とセル厚の関係

Fig 5. Dependence of crystallization rate of amorphous CMTE on cell thickness.

ンコート法あるいは蒸着法によりアモルファス薄膜を形成した場合には、その上部を別の固体薄膜でコートする事により、CMTEのアモルファス状態を安定化することが可能である。

別の考え方としては安定化効果を有するマトリックス中にアモルファス相を形成することが考えられる。微細な固体界面を有するマトリックスとしては紙や布などの繊維状の材料が考えられる。そこで、本研究では一例として紙をマトリックスとして用いた複合体を検討した。

紙の試料をあらかじめCMTEを溶かしたクロロホルム溶液に浸漬させた後に乾燥させることで紙-CMTE複合体を作製した。作製直後の複合体はほぼ黄色を呈している。得られた複合体は紙と同様の柔軟性と機械強度を有しており、簡便に安定な取扱が可能である。紙-CMTE複合体に紫外線照射を行ったところ光照射部分が赤色に変色するフォトクロミズムが見いだされた。一例として図6に紙-CMTE複合体のフォトクロミズムの写真を示す。また、可視域の反射スペクトルを測定したところ、図7に示すように光異性化に伴って、550nm付近に反射ピークが可逆的に出現、消失することが見いだされた。この550nm付近のピークはアモルファス状態のC-型CMTEの吸収スペクトルに特有であることから、これらのフォトクロミズムは図1に示されたCMTEのO-型およびC-型の異性化に基づくものであること

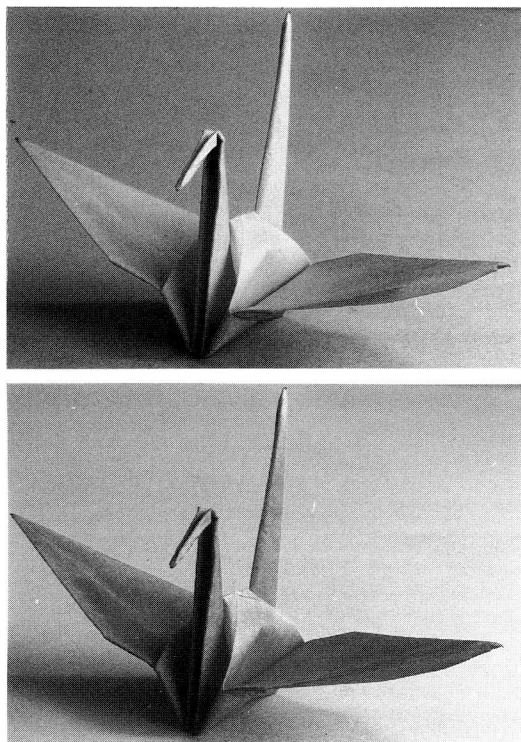


図6. 紙-CMTE複合体のフォトクロミズムの例
Fig 6. Photochromism of paper-CMTE composite.

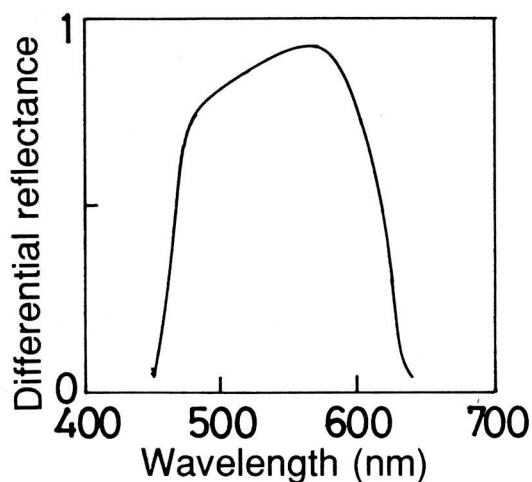


図7. 紙-CMTE複合体の反射スペクトル
Fig 7. Normalised differential reflection spectrum of paper-CMTE composite.

が考えられる。このことは蛍光スペクトルからも確認された。すなわち図8に示すように紙-CMTE複合体の蛍光スペクトルには可視光線照射後の黄色の状態では480nm付近に比較的明瞭なピークが見いだされたが、紫外線照射後の赤色の状態ではこのピークが消失することが見いだされた。図8破線に見られるピークはいずれも紙自身からの蛍光ピークである。これらの蛍光スペクトルの特性はアモルファス状態のCMTEの場合と全く同様であり、すなわちO-型のCMTEからは500nm付近にピークを有する蛍光が観測されるが、C-型のCMTEからは蛍光が見られない。この本質的な原因は不明であるが、C-型異性体の励起状態においては一重項から三重項への項間交差が速いことを示唆する結果を見いだし、この為にC-型CMTEからの蛍光は極めて弱い可能性がある。C-型異性体の励起三重項状態は前述の励起状態のエネルギー移動においても重要であると考えられる。

ここで、得られた紙-CMTE複合体は極めて安定であり1年以上経過しても色素の脱落や退色は殆どみられない。また結晶化によるフォトクロミズムの抑制も見られない。これは、紙の繊維内部にCMTEが閉じこめられ安定なアモルファス状態を形成したためであると考えられる。

以上、本研究では安定なフォトクロミック色素であるCMTEを取り上げ、そのアモルファス相の安定性とそれを利用した新規なフォトクロミズムを示す複合体の形成を検討した。得られた紙-CMTE複合体は柔軟性、機械強度、フォトクロミズムの安定性等の点で極めて優れた特性を有している。さらに類似の考え方から、紙の他に種々の布、不織布、無機繊維等に複合化させることが可能であり、いずれも安定なフォトクロミズムを示すことを見い出している。この様な新規なフォトクロミック色素複合化材料は種々の表示、装飾等の分野での応用が可能であるばかりでなく、電子材料としても光記録や光センサー等への可能性が期待できる。

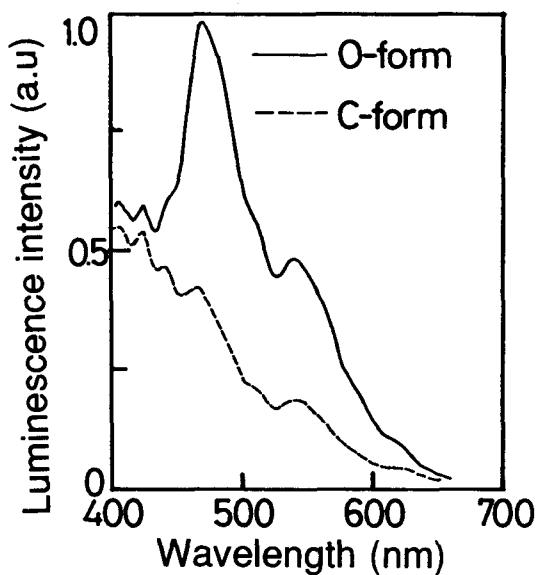


図8. 紙-CMTE複合体の蛍光スペクトルの光照射に伴う変化

Fig 8. Change in photoluminescence spectrum of paper-CMTE composite upon photoirradiation.

参考文献

- (1) H.Durr ed. : "Photochromism, Molecules and Systems", Elsevier, New York, 1990.
- (2) G.H.Brown ed. : "Photochromism, Techniques of Chemistry", Wiley, New York, 1971.
- (3) B.L.Feringa, W.F.Jager and B. de lange, Tetrahedron, 49, 8267(1993)
- (4) S.Nakamura and M.Irie: "Thermally Irreversible Photochromic Systems. A Theoretical Study", J. Org. Chem., 53, 6136(1988).
- (5) M.Irie: "Advances in Photochromic Materials for Optical Data Storage Media", Jpn. J. Appl. Phys., 28, 215(1989)
- (6) J.Malkin, A.S.Dvornikov, K.D.Straub and P.M.Rentzepis: "Photochemistry of Molecular Systems for Optical 3D Storage Memory", Res. Chem. Int., 19, 159(1993).
- (7) T. Kawai, T. Koshido, M. Nakazono, and K. Yoshino: "Novel Photo-Memory Effect in Photoconductivity of Conducting Polymer containing Photochromic Dye", Chem. Lett., 697(1993).
- (8) K.Koshido, T.Kawai and K.Yoshino: "Novel photomemory effects in photochromic dye doped conducting polymer and amorphous photochromic dye layer", Synth. Met., 73, 257(1995).
- (9) T.Koshido, T.Kawai and K.Yoshino: "Optical and Electrochemical Properties of Cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene", J. Phys. Chem., 99, 6110(1995).
- (10) T.Koshido, T.Kawai, and K.Yoshino: "Novel Photomemory Effects in an Amorphous Photochromic Dye", Jpn. J. Appl. Phys., 34, L389(1995).
- (11) T.Kawai, T.Koshido and K.Yoshino: "Optical and Dielectric properties of photochromic dye in Amorphous State and Its Application", Appl. Phys. Lett., 67, 795(1995).

- (12) T.Kawai, Y.Kaneuchi, T.Koshido and K.Yoshino; "Photoisomerization Quantum Efficiency of Cis-1,2-dicyano-1,2-bis(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethene in Amorphous Phase", J. Phys. Chem., in contribution.
- (13) N.J.Turro; "Modern Molecular photochemistry", Benjamin Cummings Publishing(1978).

(平成7年7月30日受理)



河合 壯

昭和38年8月27日生まれ。平成元年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程中途退学。同年大阪大学工学部電子工学科助手。工学博士。主として、導電性高分子および機能性分子の電荷移動と電子・光・磁気物性に関する研究に従事。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、日本化学会、高分子学会、電気化学協会会員。



金内 由裕

昭和46年7月29日生まれ
平成7年3月大阪大学工学部電子工学科卒業。現在、同大学院工学研究科電子工学専攻在籍中。導電性高分子、およびフォトクロミック色素の電子・光物性の研究に従事



吉野 勝美

昭和16年12月10日生まれ。昭和44年大阪大学大学院工学研究科博士課程修了。昭和63年大阪大学工学部電子工学科教授。工学博士。主として、導電性高分子、絶縁性高分子、光機能性高分子、液晶、液体、強誘電体、超伝導体などの電気電子材料に関する研究に従事。昭和59年応用物理学会賞、平成2年大阪科学会賞受賞。電気学会、電子情報通信学会、日本物理学会、応用物理学会、日本化学会、高分子学会、レーザー学会会員。