

学位論文題名

有機薄膜におけるフォトクロミック反応と
その電場効果の研究

学位論文内容の要旨

フォトクロミック反応とは、「ある1つの化学種が分子量を変えずに、吸収スペクトルのうえで異なる2つの状態の間で可逆的に異性化する光化学反応であって、反応の方向が照射する光の波長によって決まる光化学反応」と定義される。このような可逆的な光異性化反応を起こすフォトクロミック分子は、これまでいくつかの種類が知られている。その反応特性および反応機構は古くから調べられ明かにされてきたが、これまでの研究は主として溶液などの流動性媒体について行われ、Langmuir-Blodgett (LB) 膜、高分子フィルムなどの有機固体薄膜中の反応については研究例が少なく不明な点が多い。フォトクロミック分子は、光異性化によりエネルギー状態が変化するとともに、光化学的性質、屈折率、電気双極子モーメント、分子の立体構造等が可逆的に変化するので、近年これらの諸特性の可逆的変化を利用した光機能材料開発が進められ、新しい光メモリ、光導波素子、光表示材料等の光分子素子の開発において注目されている。

フォトクロミック反応を光分子素子へ応用する場合には、(1) 光異性化反応の繰り返し耐久性、(2) 両異性体の熱的安定性、(3) 非破壊読み出し、(4) 反応量子収率、(5) 高感度性、(6) 速い反応速度、などの特性が問題とされる。これらの中で、(1) および (2) の特性がとくに重要であるが、これまでの研究においては、この問題に答え得る化合物あるいは材料系は一二の例があるのみであり、今後の研究が待たれる状況にある。

本研究は、2つのフォトクロミック色素分子、すなわちスピロピラン、ジアリルエテンおよびそれらの誘導体を有機薄膜中に組み入れ、光照射により2状態を制御し得る機能性薄膜の基礎的な分子物理化学的性質とその光機能性薄膜への応用について研究したものである。

本論文は5章で構成されている。以下に各章についての概要を述べる。

第1章では、フォトクロミック反応とこれ迄の研究例について概説し、本研究の目的について述べた。

第2章では、スピロピランおよびメロシアニンの、電子励起状態における電気的特性すなわち、電気双極子モーメントおよび分子分極率を、電場変調吸収・蛍光分光法を用いて、電場印加による Stark シフトの解析に基づいて求めた。試料として、色素分子をポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜内に分散させたものを用い、色素分子のモノマー状態の特性を調べるとともに、濃度増加にともなう生ずる会合体についても、特異的な電気的特性を明かにした。

第3章では、LB単分子膜に取り込んだジアリールエテンのフォトクロミック反応特性について調べた。制御光照射により進行する光異性化反応について、可視領域に吸収帯をもつ閉環体が示す吸光度変化の観測により、LB膜中での正、逆両方向の異性化反応量子収率を求めた。またこの分子のLB膜中のフォトクロミック反応の繰り返し特性について調べ、耐久性においても優れた特性をもつことを明かにした。

第4章では、LB多層膜を用いて層間励起エネルギー移動の光スイッチング特性について調べた。LB膜中では分子の配向、配列が制御されるので、励起エネルギー移動が効率的に起こることが知られている。本研究では、通常の色素分子をエネルギードナーとし、光異性化反応により生成する着色種をエネルギーアクセプターとするヘテロLB多層膜を作成し、層間励起エネルギー移動をフォトクロミック反応によりON/OFFスイッチすることができる光スイッチング素子を作成した。ここではまた、ドナー分子の蛍光強度変化を観測する方法により単分子膜レベルでのフォトクロミック反応を高感度で追跡することに成功した。さらにスピロピランおよびジアリールエテンのフォトクロミック反応の繰り返しに対する耐久性を比較した。この結果、LB膜中においてジアリールエテンは非常に優れた繰り返し耐久性を持つことが示され、実用性のある光機能性薄膜への可能性を示した。

最後に、第5章において本研究の総括を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 山 崎 巖
副 査 教 授 市 川 恒 樹
副 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 太 田 信 廣 (電子科学研究所)

学 位 論 文 題 名

有機薄膜におけるフォトクロミック反応と その電場効果の研究

フォトクロミック反応とは、「ある1つの化学種が分子量を変えずに、吸収スペクトルのうへで異なる2つの状態の間で可逆的に異性化する光化学反応であって、反応の方向が照射する光の波長によって決まる光化学反応」と定義される。このような可逆的な光異性化反応を起こすフォトクロミック分子については、これまでいくつかの種類が知られている。その反応特性および反応機構は古くから調べられ明かにされてきたが、これまでの研究は主として溶液などの流動性媒体について行われ、Langmuir-Blodgett (LB) 膜、高分子フィルムなどの有機固体薄膜中の反応については研究例が少なく不明な点が多い。フォトクロミック分子は、光異性化によりエネルギー状態が変化するとともに、光化学的性質、屈折率、電気双極子モーメント、分子の立体構造等が可逆的に変化するので、近年これらの諸特性の可逆的変化を利用した光機能材料開発が進められ、新しい光メモリ、光導波素子、光表示材料等の光分子素子の開発において注目されている。

フォトクロミック反応を光分子素子へ応用する場合には、(1) 光異性化反応の繰り返し耐久性、(2) 両異性体の熱的安定性、(3) 非破壊読み出し、(4) 反応量子収率、(5) 高感度性、(6) 速い反応速度、などの特性が問題とされる。これらの中で、(1) および (2) の特性がとくに重要であるが、これまでの研究においては、この問題に答え得る化合物あるいは材料系は一二の例があるのみであり、今後の研究が待たれる状況にある。

本研究は、2つのフォトクロミック色素分子、すなわちスピロピラン、ジアリルエテンおよびそれらの誘導体を有機薄膜中に組み入れ、光照射により2状態を制御し得る機能性薄膜の基礎的な分子物理化学的性質とその光機能性薄膜への応用について研究したものである。

本論文は5章で構成されている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、フォトクロミック反応とこれ迄の研究例について概説し、本研究の目的について述べた。

第2章では、スピロピランおよびメロシアニンの、電子励起状態における電気的特性すなわち、電気双極子モーメントおよび分子分極率を、電場変調吸収・蛍光分光法を用いて、電場印加による Stark シフトの解析に基づいて求めた。試料として、色素分子をポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜内に分散させたものを用い、色素分子のモノマー状態の特性を調べるとともに、濃度増加にともなう会合体についても、特異的な電気的特性を明かにした。

第3章では、LB単分子膜に取り込んだジアリルエテンのフォトクロミック反応特性について調べた。制御光照射により進行する光異性化反応について、可視領域に吸収帯をもつ閉環体が示す吸光度変化の観測により、LB膜中での正、逆両方向の異性化反応量子収率を求めた。またこの分子のLB膜中のフォトクロミック反応の繰り返し特性について調べ、耐久性においても優れた特性をもつことを明かにした。

第4章では、LB多層膜を用いて層間励起エネルギー移動の光スイッチング特性について調べた。LB膜中では分子の配向、配列が制御されるので、励起エネルギー移動が効率的に起こることが知られている。本研究では、通常の色素分子をエネルギードナーとし、光異性化反応により生成する着色種をエネルギーアクセプターとするヘテロLB多層膜を作成し、層間励起エネルギー移動をフォトクロミック反応によりON/OFFスイッチすることができる光スイッチング素子を作成した。ここではまた、ドナー分子の蛍光強度変化を観測する方法により単分子膜レベルでのフォトクロミック反応を高感度で追跡することに成功した。さらにスピロピランおよびジアリルエテンのフォトクロミック反応の繰り返しに対する耐久性を比較した。この結果、LB膜中においてジアリルエテンは非常に優れた繰り返し耐久性を持つことが示され、実用性のある光機能性薄膜への可能性を示した。

第5章においては、本研究の総括と結論が示されている。

これを要するに、著者はフォトクロミック分子の可逆的光異性化反応について、これまで不明であった、高分子フィルム、LB膜などの有機固体薄膜中の反応特性を明かにし、とくに外部電場印加によって会合体化学種では特異的な挙動を示すことを見出し、また光スイッチング繰り返し特性が優れたフォトクロミック分子材料を創出し、実用性のある光機能分子素子の開発に大きな貢献を果たした。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。