

有機単結晶のマルチカラーフォトクロミズム

高度技術教育研究センター研究テーマ
(大型機器/超伝導磁石核磁気共鳴装置<NMR>使用)

環境材料工学科・高見 静香

光を当てると、単一の化合物が分子量を変えずに色の異なる二つの異性体(A, B)を可逆に生成する現象をフォトクロミズムと言います。つまり、フォトクロミック材料は特定の光を当てると色が可逆に変わる材料です。これらは、色のみならず屈折率、誘電率、酸化還元電位などが可逆に変化することから、光メモリー材料および表示材料への応用が期待されます。

代表的なフォトクロミック材料は、アゾベンゼン、スピロオキサジン、フリルフルギド、ジアリールエテンがあります。前者は生成した光異性体(着色体)が熱的に不安定であり、暗所に放置すると次第に消色します。後者は着色体を室温で放置しても変化しなく、光によってのみ元に戻ります。また、多くの有機フォトクロミック化合物は耐久性に乏しく、数十回ほどの繰り返し反応で劣化します。ジアリールエテン誘導体は両異性体の熱安定性がよく、フォトクロミズムに伴う繰り返し耐久性に優れている特徴があります。私共は、このジアリールエテン誘導体を用いて新しい機能を有するフォトクロミック材料の開発を行っています。

フォトクロミック化合物を材料へ応用するには、固体状態でフォトクロミック反応の進行が必要不可欠です。先に示したジアリールエテン誘導体は結晶やアモルファスなどの固体状態でもフォトクロミズムを示し、化学構造のわずかな違いでさまざまな色へと発色します。単一単結晶は光のオン・オフで無色と着色の2状態をとります。もし、単一単結晶で様々な色へと発色するならば、一度に多くの情報が書き込める高密度光記録材料への展開が期待されます。しかしながら、異種の化合物を同一の単結晶に取り込むことは極めて困難です。そこで、化学構造が極めて類似しかつ電子状態が異なる三種の化合物 **1a, 2a,** および **3a** を選定しました。この三種の化合物は、それぞれ光を当てると無色から、青色(**1a**)、赤色(**2a**)、黄色(**3a**)に発色する化合物です。再結晶溶媒および三種の化合物の混合比率を検討したところ、これらを良好に含む単結晶(混晶)の作製に成功致しました。図1は混晶を表面から見た写真です。適切な波長の光を当てると青・赤・黄色に発色しており三成分を含む混晶であることが確認されました。さらに、X線構造解析からも三成分の含有を明らかとしております。また、偏光吸収スペクトル解析より、三成分のフォトクロミック反応が結晶状態を保ったまま進行することが確認されています。これは、図2に示すように単一の結晶でありながら様々な色に可逆的に変化するマルチカラーフォトクロミズムを示しました。

最近では数 10~100 マイクロオーダーのジアリールエテン単結晶に紫外光を当てると、一瞬で屈曲し、可視光の照射で容易に元に戻る形状変化を見出しました。これらの分子結晶は、光でひずむことより光歪素子として名づけられ、微小領域でものを動かすことのできるマイクロアクチュエーター素子としての可能性が期待されます。

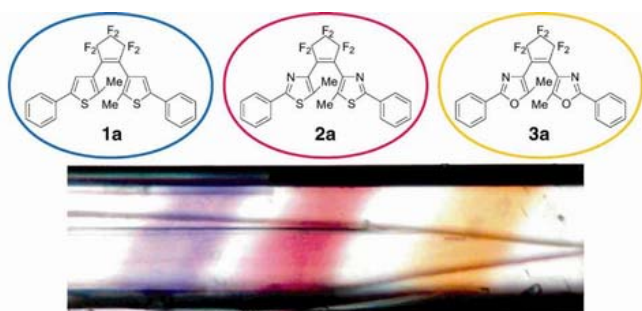


図1. 混晶を表面から見た写真
(上は分子構造、下は結晶の写真を示す)
光を当て、青・赤・黄色とバーコード状に発色させた。

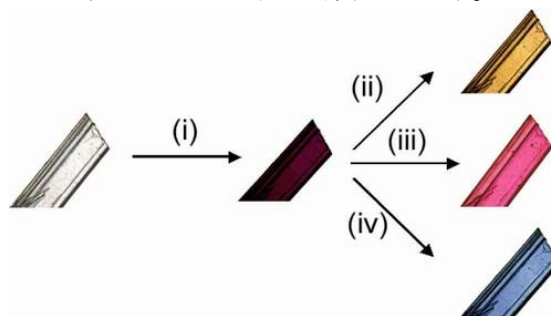


図2. 混晶のマルチカラーフォトクロミズム
適切な波長の光を当てると、無色から黒紫、つづいて青、赤、黄色に発色した。