

有機フォトクロミック材料フルギドの光構造変化における動的 연구

Dynamical study of the photo-induced structure changes in fulgide

代表研究者 横浜国立大学工学部助手

武田 淳

Res. Fellow, Yokohama National Univ.
Jun TAKEDA

Photochromic organic compounds are potentially promising candidates as the material for erasable high density memory. Fulylfulgide is one of such compounds and we studied the dynamics of the photo-induced structure changes and inter-molecular interaction of this material in order to elucidate the possibility of fulylfulgide being a memory unit.

We used the fulylfulgide dispersed in a PMMA polymer film with various densities (0.1 M, 0.2 M and 0.01 M). On irradiation with visible light the C-form of the fulylfulgide transforms to the E-form, and on irradiation with ultraviolet light the E-form transforms back to the C-form. We measured the transmittance of the C-form fulylfulgide as a function of irradiation time of visible light, the reaction time from the C-form to the E-form, luminescence spectra of the C-form for various densities as a function of excitation photon energy and their luminescence decay times. These studies have given us new informations on the excited states and the energy transport mechanism of the C-form fulylfulgide for different densities in the PMMA polymer film. The study of dynamical processes related to the structure changes is essential to determine the writing and erasing times of photomemorial unit such as the fulgide.

研究目的

分子・錯体などが光照射によって構造変化を起こしそれに伴って吸収スペクトルにも変化が生じる現象をフォトクロミズムと言う。このうち異なる波長の光を吸収して可逆的に二つの構造間を光構造変化するものは、それ自体すでに書換え可能な光記憶材料としての資質を有しているので、応用上の立場から最近非常に注目を集めている。とりわけ有機フォトクロミック材料（スピロピラン、アゾベンゼン、フルギドなど）は、その変化が分子単位で起こるため、ポリマーフィルム中に有機分子を高密度に拡散させればさせるほど高密度光記憶材料になると期待されている。このため今までに主に合成化学の立場から研究されてきたが、光構造変化の物理現象を明らかにするような研究はほとんど行われていなかった。我々は有機フォトクロミック材料のうち熱的に最も安定で光構造変化の効率の高い PMMA ポリマー中に拡散したフルルフルギドに着目し、物理的立場から有

機光記憶材料の分子設計への提言を行うことを最終的な目的として研究を行っている。本研究では特に以下の3点に焦点を絞り研究を行った。

1) フルギドは紫外光を吸収して E 構造から C 構造へ、可視光を吸収して C から E へ光構造変化を起こす。この E \leftrightarrow C への変化の時間（反応時間）は、光記憶材料として重要なパラメータの一つであるデータの書き込み・消去の時間に対応する。これまでの我々の研究から E \rightarrow C への反応時間は 10 (ps) と大変速く、超高速のデータの書き込みが行えることが示されている。今回は逆に C \rightarrow E への反応速度を求める。

2) 有機フォトクロミック材料は、ポリマーフィルム中に有機分子を拡散させればさせるほど記録の高密度化ができると考えられている。しかしながら、分子間の相対距離が縮まれば、分子間相互作用が大きくなり、となりの分子にエネルギーが散逸してしまう（したがって記録にばげが生じる）ことが予測される。このため記録の高密

度化には実際には限界があると思われる。そこでポリマー中のフルギド分子間相互作用及びエネルギー移動に関する知見を得ることを目的とした。

3) 有機光記憶材料の分子設計への提言を行うためには、フルギド分子の C 及び E 構造の励起状態及び基底状態のエネルギーダイアグラムを決定する必要がある。今回は発光現象を示す C 構造に着目して、C 構造の励起状態の緩和のメカニズムを調べた。

研究経過

1) C→E への反応時間を測定するための光源として、研究室に既存の窒素レーザーと貴財団からの援助で購入した光学系を組み合わせ、窒素レーザー励起の色素レーザーを組み立てた。できあがったレーザーのパルス幅、パルス強度及び発振波長は、5 ns, 0.1 mJ, 450~550 nm であった。この光源を用いて C 構造の過渡吸収を測定したところ、その時間応答は励起レーザーパルスと同じであった。このことから C→E への反応速度は少なくとも 5 ns 以下であることが分かった。反応速度の正確な決定には、さらにパルス幅の短い(ピコ秒パルスレーザー)レーザーを用いなければならない。

2) ポリマー中のフルギド分子間相互作用によるエネルギー移動に関する知見を得るために、C 構造を光励起して生じる発光スペクトルの励起エネルギー依存性をフルギド分子の濃度を変えて(0.1 M, 0.02 M, 0.01 M), 4.2 K 及び 77 K で測定した。高濃度(0.1 M)の場合には発光のピーク位置は励起エネルギーによらず一定であるのに対し、低濃度(0.02 M, 0.01 M)の場合には発光のピーク位置は励起エネルギーを下げるにつれて低エネルギー側にシフトし、高濃度の場合に近づくことを見出した。また発光の半値幅も、高濃度の場合には励起エネルギーによらず一定であるが、低濃度の場合には低エネルギー側で励起するほどその値は減少した。

以上の結果は、1) フルギド分子-ポリマーマトリクス間相互作用, 2) フルギド分子間相互作用, を考慮することにより解釈できる。ポリマー中のフルギド分子は、ポリマーとの不均一な相互作用

のためその励起状態のエネルギーが個々の分子によりわずかに異なると考えられる。このときフルギド分子の濃度が高い場合(0.1 M), フルギド分子間相互作用が大きくなり、エネルギーは低い励起状態を持つ安定な分子に移動しそこから発光が生じる。このように発光は低い励起状態を持つフルギド分子からのみ生じるので、発光帯のピーク位置・半値幅は励起エネルギーによらず一定となる。

一方フルギド分子の濃度が低い場合(0.02 M, 0.01 M), フルギド分子間相互作用が小さいためにエネルギー移動は起こらず、発光はポリマー中の各々のフルギド分子から生じる。低エネルギーで励起した場合には、エネルギーの低い励起状態を持つフルギド分子のみが光励起されるので、発光帯のピーク位置は高エネルギーで励起した時よりも低くなり、その半値幅も狭くなる。そしてその極限では、最も低い励起状態を持つフルギド分子のみが光励起されるので、ピーク位置・半値幅の値は高濃度の場合と等しくなる。

エネルギー移動のメカニズムとしては、今のところ、フェルスター・トランスファーを考えている。いずれにしても、ある濃度以上においてフルギド分子間にエネルギー移動が生じるという上述の新しい実験結果は、ポリマー中の有機光記憶材料には記録の高密度化にある限界があることを示している。

3) フルギド C 構造の励起状態の緩和のメカニズムを明らかにするために、発光の時間応答スペクトルをピコ秒モードロック YAG レーザを用いて 4.2 K 及び 77 K で測定した。測定した発光の減衰時間は 1 ns であり、この値は 4.2 K と 77 K で同一であった。一方、フルギドの吸収強度から振動子強度を求め、そこから輻射寿命を見積るとその値は 23 ns であった。したがって、測定した発光の減衰時間は輻射寿命より 1 桁短い。またこの減衰時間が温度によらない点から、フルギド C 構造の励起状態の緩和は、トンネリングなどの熱的ではない無輻射過程により支配されていることが分かった。

研究成果

1) C→E への反応速度は 5 ns 以下であることがわかった。したがって、C→E への反応速度も高速であるので、フルギドは書き込み \leftrightarrow 消去時間が高速の光記憶材料としての資質を有していると言える。しかしながら、C→E への反応速度の正確な決定には、ピコ秒パルスレーザを光源として用いる必要がある。

2) フルギド分子の濃度が低い (0.02 M, 0.01 M) 試料において、発光スペクトルに励起エネルギー依存性があることを見いだした。高濃度 (0.1 M) 試料においてこの励起エネルギー依存性が消失するのは、フルギド分子間相互作用によるエネルギー移動によることを示した。またそのエネルギー移動のメカニズムとして、フェルスター・トランスファーモデルを提案した。エネルギー移動が生じるということは、ポリマー中の有機光記憶材料の記録の高密度化にはある限界があることを示している。

3) フルギド C 構造の励起状態の分布の減衰時間は 1 ns であり、その緩和はトンネリングに

よる無輻射過程により支配されていることを見出した。

今後の課題と発展

本研究では、残念ながら、C→E への反応速度を正確に決定できなかった。この速度を決定することは、光記憶材料の重要なパラメータである書き込み (あるいは消去) 時間を求めることに対応するので、重要な課題である。

また最近、横浜国大の有機合成研究室で初めてフルギドの単結晶が作られた。フルギド単結晶は、それ自体新しい光記憶材料としての期待がもたれる。また本研究で行ったポリマー中のフルギドの光構造変化の実験結果とフルギド単結晶での結果を比較することによって、光構造変化のメカニズムがより明確になると期待される。

発表論文

以下の表題 (仮題) で投稿準備中である。

- 1) Energy Transfer and Inter-molecular Interaction in a Photochromic Furylfulgide.
- 2) Excited State and Its Population Relaxation in the C-Form of a Photochromic Furylfulgide.